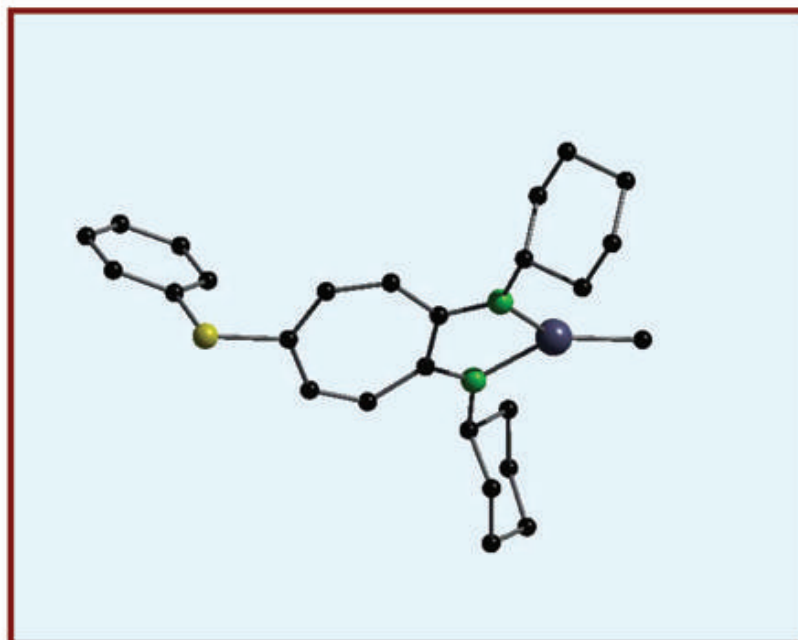


Karolin Löhnwitz

---

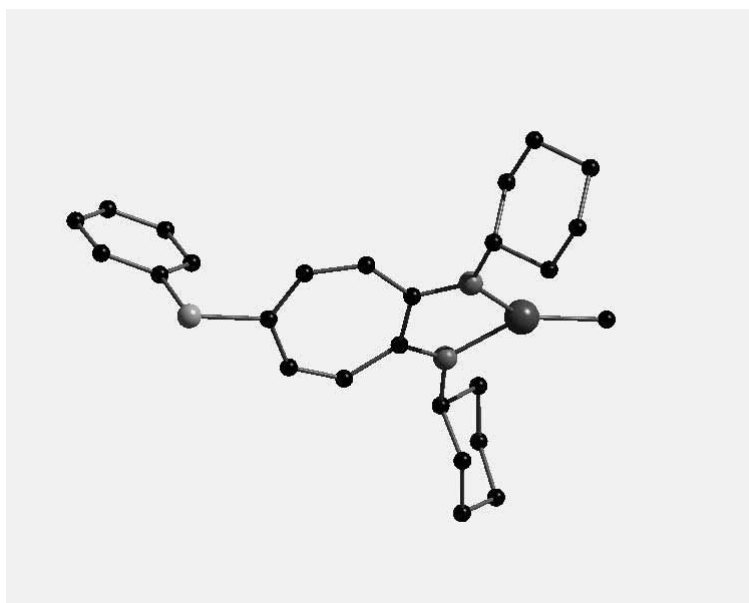
**NEUE ZINKKOMPLEXE  
FÜR DIE HOMOGENE HYDROAMINIERUNG  
VON OLEFINEN UND ALKINEN**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

**NEUE ZINKKOMPLEXE**  
**FÜR DIE HOMOGENE HYDROAMINIERUNG**  
**VON OLEFINEN UND ALKINEN**



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Karolin Löhnwitz  
aus Potsdam

Januar 2008

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008  
Zugl.: (FU) Berlin, Univ., Diss., 2008  
978-3-86727-546-0

Die vorliegende Arbeit wurde von 2004 bis 2008 unter Anleitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky an der Freien Universität Berlin (FU) angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter W. Roesky
2. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Seppelt

Disputation am 29.02.2008

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-546-0

*Meinen Großeltern  
Frieda und Walter Hampel*



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I</b>	<b><u>ALLGEMEINER TEIL</u></b>	1
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	1
1.1	Zink und seine allgemeine Bedeutung für die organische Synthese	1
1.2	Hydroaminierung	3
1.3	Der Ligand Aminotroponimin ATIH	8
1.3.1	Der Ligand und seine Eigenschaften	8
1.3.2	Der Komplex $[\{AT(iPr)_2\}ZnMe]$ <b>1</b> und seine Anwendungen	9
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b>	11
<b>3</b>	<b>NEUE AMINOTROPONIMINATOZINKKOMPLEXE</b>	12
3.1	Darstellung und Untersuchungen von <i>N</i> -substituierten $[\{ATI\}ZnMe]$ -Komplexen	12
3.1.1	Ligandensynthese	12
3.1.2	Komplexsynthese der heteroleptischen $\{ATI\}Zn$ -Komplexe <b>2-6</b>	13
3.1.3	Komplexsynthese der homoleptischen $\{ATI\}Zn$ -Komplexe <b>7-12</b>	16
3.1.4	Hydroaminierung mit <b>1-12</b>	19
3.1.4.1	Zyklisierung von (1-Allyl-cyclohexylmethyl)benzylamin ( <b>13a</b> )	19
3.1.4.2	Zyklisierung von (2,2-Diphenylpent-4-enyl)-furan-2-ylmethylamin ( <b>14a</b> )	21
3.1.4.3	Zyklisierung von (2-Allyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl)thiophen-2-yl-methylamin ( <b>15a</b> )	22
3.1.4.4	Zyklisierung von (2-Allyl-2-methylpent-4-enyl)-[1-[toluol-4-sulfonyl]-1H-indol-3-ylmethyl]-amin ( <b>16a</b> )	23
3.1.5	Verschiedene Ringsubstituenten am Stickstoffatom	25
3.2	Darstellung und Untersuchungen von ringsubstituierten $[\{ATI\}ZnMe]$ -Komplexen	26
3.2.1	Ligandensynthese	26
3.2.2	Darstellung der Komplexe <b>20-28</b>	28
3.2.3	Hydroaminierung mit den Ring-substituierten Komplexen <b>20-28</b>	31
3.3	Darstellung und Untersuchung von $\{ATI\}Zn$ -Komplexen mit verschiedenen Abgangsgruppen	34
3.3.1	Darstellung der Komplexe <b>32-37</b>	34
3.3.2	Hydroaminierung durch die Komplexe <b>32-37</b> mit unterschiedlichen Abgangsgruppen	37
3.4	Kombination verschiedener Modifikationsmöglichkeiten	41
3.4.1	Die Brom-substituierte $\{ATI\}Zn$ -Komplexe <b>38</b> und <b>39</b>	41
3.4.2	Kombination der aktivsten Modifikationen an den Stickstoffatomen und am Ring	42
<b>4</b>	<b>WEITERE LIGANDENSYSTEME FÜR DIE ZINKKATALYSIERTE HYDROAMINIERUNG</b>	45
4.1	Katalytische Untersuchungen zu Aminotroponzinkkomplexen	45
4.1.1	Synthese von $[\{AT(iPr)\}ZnR]_2$ (R= Me ( <b>42</b> ), Et ( <b>43</b> )) und $[\{AT(iPr)_2\}Zn]$ ( <b>44</b> )	45
4.1.2	Hydroaminierung nicht aktivierter Aminoalkine und -olefine durch $[\{AT(iPr)\}ZnR]_2$	46
4.2	Katalytische Untersuchungen zu [Di-(Bis(8-chinolinyl)amid)zink] ( <b>49</b> )	49
4.2.1	Darstellung des Liganden	49
4.2.2	Darstellung von Komplex <b>49</b>	49

4.2.3	Hydroaminierung mit Komplex <b>49</b>	51
4.3	Darstellung und katalytische Untersuchung von BDI-Zink-Komplexen	53
4.3.1	Darstellung der Liganden	54
4.3.2	Darstellung der [ $\{BDI\}ZnMe$ ]-Komplexe <b>50-54</b>	55
4.3.3	Hydroaminierung mit den Komplexen <b>50-54</b>	57
<b>5</b>	<b>BEOBACHTUNGEN BEI DER KATALYSE, MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN UND INTERPRETATION</b>	<b>59</b>
5.1	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur	60
5.2	Untersuchungen zum Cokatalysator $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$	62
5.3	Untersuchungen zum Zinkspiegel	64
<b>II</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b>	<b>67</b>
<b>1</b>	<b>ALLGEMEINES</b>	<b>67</b>
<b>2</b>	<b>SYNTHEVORSCHRIFTEN UND ANALYTIK</b>	<b>69</b>
2.1	Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen	69
2.2	Darstellung und Analytik der neuen Verbindungen	70
2.2.1	Allgemeine Darstellung der [ $\{ATI(RR')\}ZnMe$ ]-Komplexe <b>2-6, 18c, 19c</b>	70
2.2.2	Allgemeine Darstellung der [ $\{ATI(RR')\}Zn$ ]-Komplexe <b>7-12, 17c</b>	73
2.2.3	2-(Cyclopropylamino)tropon ( <b>17a</b> )	76
2.2.4	<i>N</i> -Cyclopropyl-2-(cyclopropylamino)troponimin ( <b>17b</b> )	76
2.2.5	2-(Cyclopentylamino)tropon ( <b>18a</b> )	77
2.2.6	<i>N</i> -Cyclopentyl-2-(cyclopentylamino)troponimin ( <b>18b</b> )	77
2.2.7	2-(Cyclooctylamino)tropon ( <b>19a</b> )	78
2.2.8	<i>N</i> -Cyclooctyl-2-(cyclooctylamino)troponimin ( <b>19b</b> )	78
2.2.9	Allgemeine Darstellung der [ $\{R-ATI(iPr)_2\}ZnMe$ ]-Komplexe <b>20-28</b>	79
2.2.10	Allgemeine Darstellung der [ $\{R^1-ATI(R^2)_2\}ZnPh$ ]-Komplexe <b>32-34, 38, 41</b>	82
2.2.11	Allgemeine Darstellung der [ $\{R^1-ATI(R^2)_2\}ZnBTSA$ ]-Komplexe <b>35-37</b>	85
2.2.12	[ $\{N$ -Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-troponiminato-5-bromo}methylzink] ( <b>39</b> )	86
2.2.13	[ $\{N$ -Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-5-phenylsulfanyl-troponiminato}methylzink] ( <b>40</b> )	87
2.2.14	[Di- $\{Bis(8$ -chinoliny)amid}zink] ( <b>49</b> )	87
2.2.15	[ $\{N,N'$ -Bis(2-2-( <i>o</i> -isopropyl)phenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] ( <b>50</b> )	88
2.2.16	[ $\{N,N'$ -Bis(2-mesityl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] ( <b>52</b> )	88
2.2.17	[ $\{N,N'$ -Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] ( <b>53</b> )	89
<b>III</b>	<b><u>ANHANG</u></b>	<b>90</b>
<b>1</b>	<b>KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN</b>	<b>90</b>
1.1	Datensammlung und Verfeinerung	90
1.2	Daten der Kristallstrukturanalysen	92
1.2.1	Kristallstruktur von [ $\{ATI(Cy)_2\}ZnMe$ ] ( <b>2</b> )	92
1.2.2	Kristallstruktur von [ $\{ATI(Dodecyl)_2\}ZnMe$ ] ( <b>4</b> )	93
1.2.3	Kristallstruktur von [ $\{ATI(Bn)_2\}ZnMe$ ] ( <b>6</b> )	94

1.2.4	Kristallstruktur von [ $\{\text{ATI}(\text{Me})_2\}_2\text{Zn}$ ] ( <b>7</b> )	95
1.2.5	Kristallstruktur von [ $\{\text{ATI}(\text{OMeC}_2\text{H}_4)_2\}\text{Zn}$ ] ( <b>9</b> )	96
1.2.6	Kristallstruktur von [ $\{\text{ATI}(\text{OMeC}_3\text{H}_6)_2\}\text{Zn}$ ] ( <b>10</b> )	97
1.2.7	Kristallstruktur von [ $\{\text{ATI}(\text{Ph})_2\}\text{Zn}$ ] ( <b>11</b> )	98
1.2.8	Kristallstruktur von [ $\{\text{Br-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}$ ] ( <b>20</b> )	99
1.2.9	Kristallstruktur von [ $\{\text{I-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}$ ] ( <b>21</b> )	102
1.2.10	Kristallstruktur von [ $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}$ ] ( <b>24</b> )	104
1.2.11	Kristallstruktur von [ $\{\text{PhSe-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}$ ] ( <b>25</b> )	105
1.2.12	Kristallstruktur von [ $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnPh}$ ] ( <b>33</b> )	107
1.2.13	Kristallstruktur von [ $\{\text{ATI}(\text{Cy})_2\}\text{ZnPh}$ ] ( <b>34</b> )	109
1.2.14	Kristallstruktur von [ $\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnBTSA}$ ] ( <b>35</b> )	111
1.2.15	Kristallstruktur von [ $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnBTSA}$ ] ( <b>36</b> )	113
1.2.16	Kristallstruktur von [ $\{\text{Br-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnPh}$ ] ( <b>38</b> )	116
1.2.17	Kristallstruktur von [ $\{\text{Br-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{ZnMe}$ ] ( <b>39</b> )	118
1.2.18	Kristallstruktur von [ $\{\text{PhS-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{ZnMe}$ ] ( <b>40</b> )	121
1.2.19	Kristallstruktur von [Di-(Bis(8-chinolinyl)amid)zink](THF) <sub>2</sub> ( <b>49</b> )	123
1.2.20	Kristallstruktur von (BDI- $\{\text{orthoOMe}\}$ )H	126
<b>2</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	128
	<b>Zusammenfassung</b>	129
	<b>Summary</b>	131





# I ALLGEMEINER TEIL

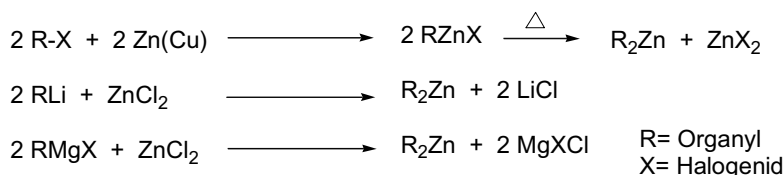
## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Zink und seine allgemeine Bedeutung für die organische Synthese

Zink ist ein Element der 2. Nebengruppe, das aufgrund seiner abgeschlossenen 3d-Schale und seiner Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$  in seinen Eigenschaften den Erdalkalimetallen, insbesondere dem Magnesium, ähnelt.<sup>1</sup> In ihrem chemischen Verhalten ähneln Organozinkverbindungen den Magnesiumorganylen und sind entsprechend Nukleophile und Lewissäuren.<sup>2</sup>

Zudem ist Zink im menschlichen Körper als ein essentielles Spurenelement für den Stoffwechsel und für das menschliche Wachstum unentbehrlich; desweiteren hat es eine vorbeugende Wirkung gegen ansteckende Krankheiten wie beispielsweise Malaria und Pneumonie.<sup>3,4</sup> In über 300 Enzymen des menschlichen Körpers wie Oxidoreduktasen, Transferasen, Hydrolasen, Lyasen, Isomerasen und Ligasen ist Zink ein wichtiger Bestandteil.<sup>5</sup> So haben zum Beispiel jene Zinkenzyme eine große Bedeutung, die auf die Spaltung von C-N-Bindungen organischer Amide spezialisiert sind. Andere Zinkenzyme katalysieren die Spaltung von Phosphatbindungen, die Hydrolyse von  $\text{CO}_2$  und die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen.<sup>6,7</sup>

Als erstes Zinkorganyl wurde Diethylzink von *Frankland* durch eine Direktsynthese bereits 1849 dargestellt.<sup>8,9</sup>



**Schema 1.1:** Darstellungsmöglichkeiten von Zinkorganylen

<sup>1</sup> E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**.

<sup>2</sup> C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, Teubner, Stuttgart, **1990**.

<sup>3</sup> G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699.

<sup>4</sup> M. Hambidge, N. Krebs, *J. Pediatr.* **1999**, *135*, 661.

<sup>5</sup> Review: H. Vahrenkamp, *Dalton Trans.*, **2007**, 4751.

<sup>6</sup> B. L. Vallee, D. S. Auld, *Matrix Metalloproteinases Inhib.*, *Proc. Matrix Metalloproteinase Conf.* **1992**, *5*.

<sup>7</sup> D. O'Hagan, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 435.

<sup>8</sup> E. Frankland, *Liebigs Ann.* **1849**, *71*, 171.

<sup>9</sup> N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum, **1996**.

Auch heute noch werden Zinkorganyle durch die Direktsynthese aus organischen Halogenverbindungen und dem elementaren Zink hergestellt. Weiterhin können Zinkorganyle durch Salzmetathese hergestellt werden. Als Edukte dienen hier *Grignard*-Reagenzien, aber auch Organolithium-, -quecksilber-, oder -aluminiumverbindungen, deren Umgesetzung mit  $\text{ZnCl}_2$  zu den entsprechenden Organozinkverbindungen der Art  $\text{R}_2\text{Zn}$  führt (Schema 1.1). Organozinkverbindungen haben meist eine monomere, lineare Struktur, die zusammen mit ihrer vergleichsweise geringen Polarität dazu führt, dass es sich meist um leichtflüchtige, pyrophore Verbindungen mit niedrigen Schmelz- und Siedepunkten handelt.<sup>10</sup> Im Vergleich zu Lithiumorganyle und *Grignard*-Reagenzien haben Zinkorganyle eine wesentlich geringere Reaktivität. Damit gehen eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Möglichkeit stereoselektiver Additionsreaktionen in der organischen Synthese einher. Die Anwendungsmöglichkeiten von Zinkorganyle in der synthetischen Chemie, insbesondere für Additionsreaktionen, und das Wissen über die biologische Bedeutung von Zinkenzymen führte dazu, Zinkkomplexe zu synthetisieren, die in der labortechnischen Katalyse Anwendung finden können.

Bereits 1969 wurde von *Inoue et al.* ein heterogenes  $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch für die Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Propylenoxid entwickelt.<sup>11</sup> Seitdem wurde eine Reihe an Katalysatoren auf Zinkbasis für Copolymerisationsreaktionen synthetisiert.<sup>12</sup> Die Anwendung von Zink in der Katalyse der Hydroaminierung war bisher auf heterogene Katalysatorensysteme limitiert, die als intercalierte Zinksalze in Zeolithen oder Tonen vorliegen.<sup>13,14</sup>

---

<sup>10</sup> P. Knochel, *Science of Synthesis* **2004**, 3, 5.

<sup>11</sup> S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1969**, 7, 287.

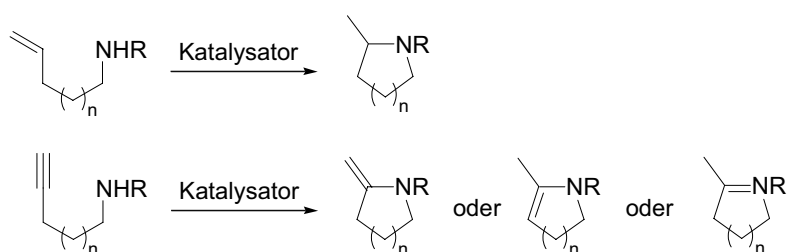
<sup>12</sup> D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, 28, 7577.

<sup>13</sup> G. V. Shanbhag, S. B. Halligudi, *J. Molec. Catal. A* **2004**, 222, 223.

<sup>14</sup> V. Neff, T. E. Mueller, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2002**, 8, 906.

## 1.2 Hydroaminierung

Bei der Stoffklasse der Amine handelt es sich um eine wichtige Verbindungsklasse, die als Feinchemikalien, medizinische Wirkstoffe oder chirale Zwischenstufen Verwendung finden. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, Wege zu finden, auf denen ihre Darstellung ökologisch und ökonomisch günstig verläuft. Normalerweise werden Amine über Mehrstufenreaktionen dargestellt, aus denen eine Reihe an Abfall- und Nebenprodukten resultieren. Die direkte Addition einer N-H-Bindung an eine C-C-Mehrfachbindung, also die Hydroaminierung, bietet von daher eine gute Alternative nach den obigen Gesichtspunkten (Schema 1.2).



**Schema 1.2:** Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoolefinen und -alkinen

Die Hydroaminierung kann durch Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen, durch Verbindungen der frühen Übergangsmetalle (dritte und vierte Nebengruppe,<sup>15,16,17,18, 19</sup> sowie Lanthanoide<sup>20</sup> und Actinoide<sup>21</sup>) sowie Verbindungen der späten Übergangsmetalle (z. B. Münzmetalle und achte Nebengruppe)<sup>22, 23</sup> katalysiert werden. Eine protonenkatalysierte Hydroaminierung ist prinzipiell auch möglich, in der Praxis allerdings auf Substrate mit Vinylareneinheiten oder gespannten Doppelbindungen begrenzt.<sup>24,25</sup>

Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen werden für die katalytische Hydroaminierung Metallalkyle (z.B. Butyllithium),<sup>26</sup> Metallamide,<sup>27</sup> Metallhydride<sup>28</sup> und elementare Metalle<sup>29</sup>

<sup>15</sup> I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935.

<sup>16</sup> F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104.

<sup>17</sup> D. Riegert, J. Collin, A. Meddour, E. Schulz, A. A. Trifonov, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2514.

<sup>18</sup> D. K. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3748.

<sup>19</sup> M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 358.

<sup>20</sup> S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673.

<sup>21</sup> B. D. Stubbert, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6149.

<sup>22</sup> A. Takemiya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6042.

<sup>23</sup> F. E. Michael, B. M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4246.

<sup>24</sup> B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1471.

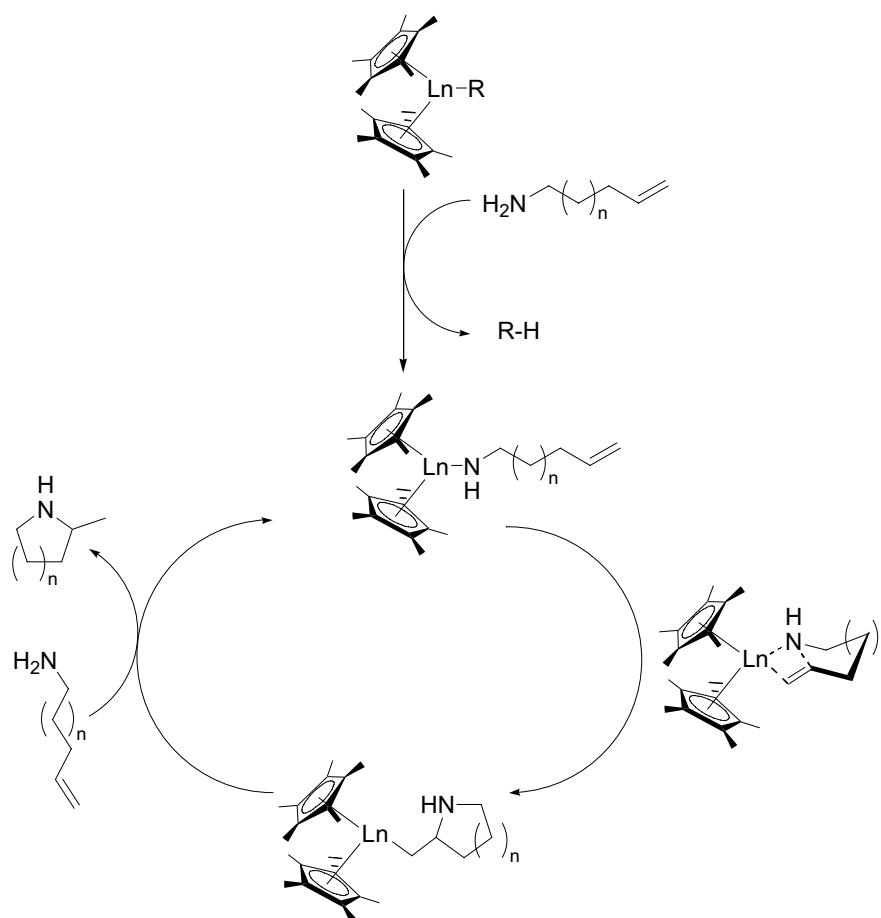
<sup>25</sup> L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14542.

<sup>26</sup> A. Ates, C. Quinet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 9, 1623.

<sup>27</sup> G. P. Pez, J. E. Galle, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1917.

<sup>28</sup> B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1899.

(*in situ* zu Metallamiden) verwendet. Bei frühen Übergangsmetall- und Lanthanoid-Katalysatoren waren Organolanthanoid-Komplexe der Art  $\text{Cp}^*_2\text{LnR}$  (mit  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , Ln = La, Nd, Sm, Y, Lu und R= H, Alkyl) die ersten, die auf eine effektive Katalyse der intramolekularen Hydroaminierung nicht-aktivierter Olefine erfolgreich getestet wurden.<sup>30</sup> Der Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung wurde durch Marks<sup>20</sup> aufgeklärt und von Tobisch<sup>31,32,33</sup> theoretisch betrachtet. Schema 1.3 stellt den Mechanismus der Katalyse am Beispiel des Typs  $\text{Cp}^*_2\text{LnR}$  dar. Im ersten Schritt findet eine Aktivierung des Stickstoffatoms durch den Präkatalysator  $\text{Cp}^*_2\text{LnR}$  unter Abspaltung von Wasserstoff bzw. eines Alkans statt.<sup>34</sup>



**Schema 1.3:** Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung nach Marks<sup>20,31,32,33</sup>

<sup>29</sup> R. Wegler, G. Pieper, *Chem. Ber.* **1950**, 83, 1.

<sup>30</sup> M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4108.

<sup>31</sup> S. Tobisch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11979.

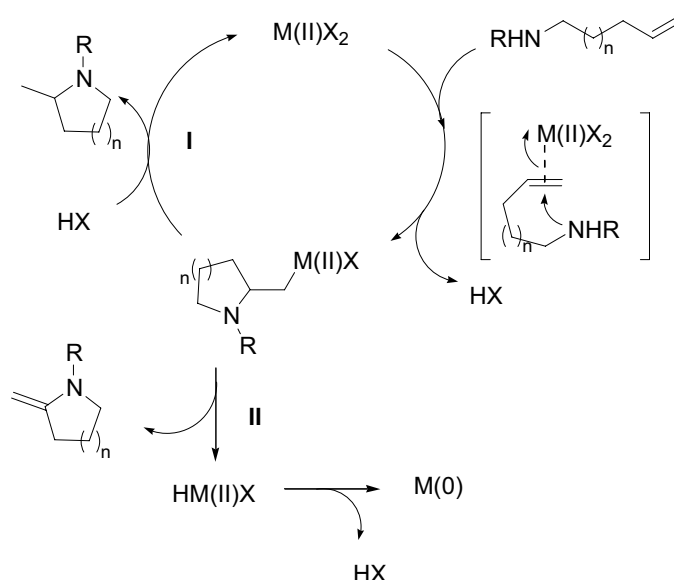
<sup>32</sup> S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6372.

<sup>33</sup> S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2520.

<sup>34</sup> H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1807.

Dabei bildet sich eine Metallamidspezies. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt verläuft über ein zyklisches Intermediat. Dabei erfolgt die Insertation der Doppelbindung in die Ln-N-Bindung und es resultiert eine Alkylmetallspezies. Durch Addition eines weiteren Aminoolefins kommt es zur Abspaltung des zyklischen Produktes und Rückgewinnung der aktiven Katalysatorspezies.

Bei der katalysierten Hydroaminierung durch die späten Übergangsmetalle wie beispielsweise Kupfer,<sup>35</sup> Palladium,<sup>36</sup> Platin,<sup>37</sup> Gold,<sup>38,39</sup> Quecksilber<sup>40</sup> oder Thallium<sup>41</sup> wird im Gegensatz dazu zunächst die Doppelbindung des Aminoolefins durch Anlagerung an das Metallzentrum aktiviert (Schema 1.4).



**Schema 1.4:** Hydroaminierung unter Aktivierung der Doppelbindung mit späten Übergangsmetallen<sup>42</sup>

Der Alkylmetallkomplex wird im nächsten Schritt unter Protolyse der M-C-Bindung in das gewünschte Produkt umgebaut und der katalytische Kreislauf beginnt durch Rückgewinnung der ursprünglichen Metallspezies von vorn. In einer möglichen Konkurrenzreaktion findet eine  $\beta$ -H-Eliminierung des Alkylmetallkomplexes unter Bildung eines Enamins und einer Hydridmetallspezies statt, die wiederum durch reduktive Eliminierung zum elementaren Metall reagiert.

<sup>35</sup> E. D. Edstrom, Z. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7039.

<sup>36</sup> E. W. Stern, M. L. Spector, *Proc. Chem. Soc. London* **1961**, 370.

<sup>37</sup> A. Panunzi, A. D. Renzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3488.

<sup>38</sup> X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1747.

<sup>39</sup> C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 1744.

<sup>40</sup> J. Barluenga, A. M. Bayon, J. Perez-Prieto, G. Asensio, *Tetrahedron* **1984**, 40, 5053.

<sup>41</sup> M. B. Gasc, A. Lattes, J. J. Perie, *Tetrahedron* **1983**, 39, 703.

<sup>42</sup> L. S. Hegedus, in *Comp. Org. Synth.*, 4 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 551.

Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über die Vor- und Nachteile bekannter Metallkatalysatoren für die Hydroaminierung wieder. Während die Komplexe der frühen Übergangsmetalle und der Lanthanoide einerseits die Hydroaminierung bereits mit geringer Katalysatorbeladung und niedrigen Temperaturen (teilweise bei Raumtemperatur) katalysieren, sind sie andererseits aufgrund ihrer Oxophilie stark empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luft und haben nur eine geringe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen. So können z. B. Ethergruppen des Substrats irreversibel an das Metallzentrum koordinieren, so dass dadurch die Anwendungsmöglichkeiten dieser Metallkatalysatoren eingeschränkt sind.

**Tabelle 1.1:** Vor- und Nachteile verschiedener Metalle für die Hydroaminierungskatalyse

	<i>Alkali- und Erdalkalimetalle</i>	<i>Frühe Übergangsmetalle und Lanthanoide</i>	<i>Späte Übergangsmetalle</i>
<b>Vorteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• preiswert</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hohe Aktivitäten</li> <li>• geringe Katalysatorbeladung</li> <li>• relativ niedrige Reaktionstemperaturen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hohe Selektivität</li> <li>• breite Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen</li> </ul>
<b>Nachteile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• meist hohe Temperaturen und Drücke für hohe Umsätze</li> <li>• Luftempfindlichkeit</li> <li>• durch hohe Basizität und Nukleophilie</li> <li>• Einschränkung des Substratspektrums</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• extreme Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit</li> <li>• geringes Substratspektrum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• teuer</li> <li>• giftig</li> <li>• geringe Aktivität</li> </ul>

Die späten Übergangsmetalle sind wesentlich weniger aktiv in der Katalyse, was einerseits den Vorteil der höheren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen am Substrat mit sich bringt. Andererseits werden sie in der Reaktion oftmals stöchiometrisch eingesetzt, was sich gerade bei giftigen und allergenen Metallverbindungen wie z. B. denen des Nickels oder teuren wie z. B. denen des Platins als Nachteil erweist.<sup>43</sup>

Bei den preiswerten Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen sind schließlich meistens hohe Drücke und Temperaturen notwendig. Zusätzlich schränken ihre hohe Basizität und Nukleophilie das Substratspektrum und damit ihren Einsatz für die Katalyse ein. Eine Ausnahme bilden das von *Hill et al.* synthetisierte  $\beta$ -Diketiminatocalciumbis(trimethylsilyl)-amid [ $\{HC(C(Me)_2N-2,6-iPr_2C_6H_3)_2\}-Ca\{N(SiMe_3)_2\}(THF)\}$ ],<sup>44</sup> die chiralen Diamidobi-

<sup>43</sup> L. Fadini, A. Togni, *Chem. Commun.* **2003**, 1, 30.

<sup>44</sup> M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2042.

naphthyldilithiumsalze von *Hultsch et al*<sup>45</sup> und  $[\{\text{AT}(i\text{Pr})\}\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})_2]$  ( $\text{AT}(i\text{Pr})$  = 2-(isopropylamino)-troponat) und  $[\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}-(\text{THF})_2]$  ( $\text{ATI}(i\text{Pr})_2$  = *N*-isopropyl-2-(isopropylamino)troponiminat)<sup>46</sup> von *S. Datta* aus unserer Arbeitsgruppe. Die Katalysen mit diesen Komplexen laufen bei 60 °C, teilweise sogar bei Raumtemperatur mit sehr guten Ausbeuten ab.

---

<sup>45</sup> P. H. Martínez, K. C. Hultsch and F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221.

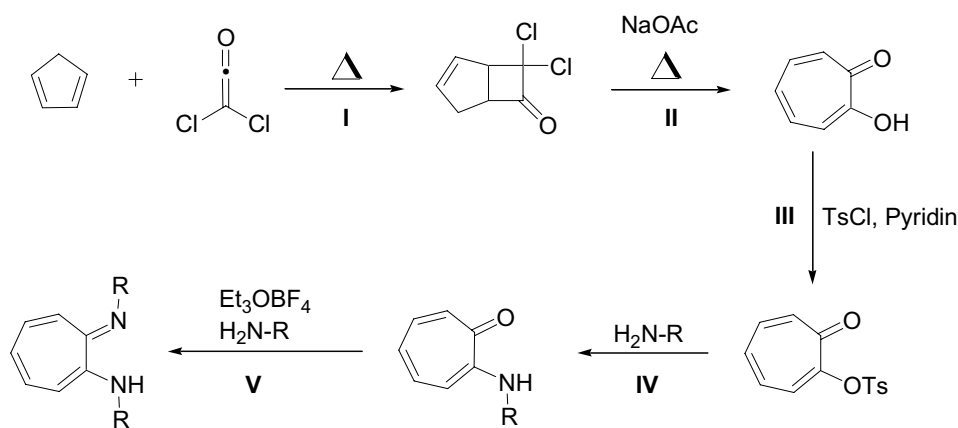
<sup>46</sup> S. Datta, P.W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2007**, 26, 4392.



### 1.3 Der Ligand Aminotroponimin ATIH

#### 1.3.1 Der Ligand und seine Eigenschaften

Die Synthese der Aminotroponimine (ATIH) ist literaturbekannt (Schema 1.5):<sup>47</sup> Zunächst wird Cyclopentadien via einer thermischen [2+2]-Zykloaddition mit Dichlorketen, welches *in situ* aus Dichloracetylchlorid hergestellt wurde, umgesetzt (I). Der entstandene Bizyklus lagert zum Tropolon um (II).<sup>48</sup> Das Tropolon wird zum 2-Tosyloxytropon tosyliert (III),<sup>49</sup> mit welchem anschließend das entsprechende Amin umgesetzt wird, um 2-Aminotropon zu erhalten (IV). Das Amin wird entweder direkt als Lösemittel verwendet oder stöchiometrisch mit dem 2-Tosyloxytropon versetzt. Anschließend führt die Umsetzung mit dem Amin unter Zugabe von Meerweinsalz<sup>50</sup> zum gewünschten Aminotroponimin (V).



**Schema 1.5:** Allgemeine Darstellung von Aminotroponiminen ATIH<sup>47</sup>

Die Aminotroponimine besitzen sechs delokalisierte  $\pi$ -Elektronen, die in einem Siebenring konjugiert sind. Sie gehören damit zu den *nichtbenzoiden Aromaten*<sup>51</sup> und weisen die typischen chemischen und elektronischen Eigenschaften sowie Reaktivitäten *benzoider Aromaten* auf.<sup>52</sup> Trotz dieser Aromatizität ist das Wasserstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen nicht delokalisiert, der Ligand ist daher unsymmetrisch, was man an den unterschiedlichen C-N-Bindungslängen in der Festkörperstruktur erkennen kann und durch <sup>15</sup>N-NMR-Festkörperspektroskopie bestätigt wird.<sup>53</sup> So handelt es sich bei der einen

<sup>47</sup> H. V. R. Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6100.

<sup>48</sup> M. Baya, P. Soulounganga, E. Gelhaye, P. Gérardin, *Pest Manage. Sci.* **2001**, *57*, 833.

<sup>49</sup> W. von E. Doering, C. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5688.

<sup>50</sup> H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2060.

<sup>51</sup> D. Lloyd, *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.

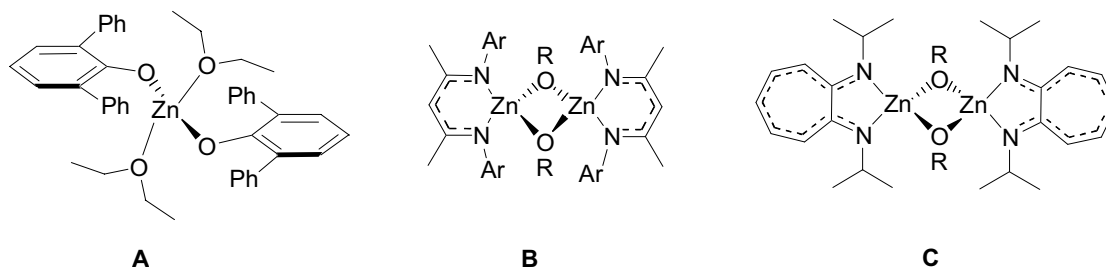
<sup>52</sup> F. Pietra, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 293.

<sup>53</sup> R. M. Claramunt, D. Sanz, M. Pérez-Torralla, E. Pinilla, M. R. Torres, J. Elguero, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4452.

C-N-Bindung eindeutig um eine Doppelbindung, während bei der anderen, an deren Stickstoffatom das Wasserstoffatom gebunden ist, eine Einfachbindung vorliegt. In Lösung ist im NMR-Spektrum kein Unterschied zwischen den Stickstoffatomen zu erkennen, so dass hier von Tautomerie gesprochen werden kann. Die Aminotroponimine fanden schon bald nach ihrer Entdeckung in der Komplexchemie für Metalle wie z.B. Nickel,<sup>54,55,56</sup> Germanium,<sup>57</sup> Indium<sup>58</sup> und Aluminium Verwendung.<sup>59</sup>

### 1.3.2 Der Komplex $\{ATI(iPr)_2\}ZnMe$ 1 und seine Anwendungen

Nachdem *Darensbourg* und *Holtcamp* 1995 mit Bis(2,6-Diphenylphenoxid)-Zn(diethylether)<sub>2</sub> (**A**) erstmals einen homogenen Zink-Katalysator für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation vorstellten,<sup>12</sup> wurden von *Coates*  $\beta$ -Diketiminatozinkalkoxid-Komplexe (**B**) entwickelt,<sup>60,61,62</sup> die eine verbesserte Aktivität im Bezug auf die Katalyse dieser Reaktion aufweisen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen synthetisierte unsere Arbeitsgruppe zweikernige Aminotroponiminatozinkalkoxide (**C**) für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation, die jedoch in ihrer Aktivität denen von *Coates* entwickelten Systemen unterlegen sind (Schema 1.6).<sup>63,64</sup>



**Schema 1.6:** Verschiedene Zink-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation

<sup>54</sup> D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 397.

<sup>55</sup> G. N. L. Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3567.

<sup>56</sup> D. R. Eaton, R. E. Benson, C. G. Bottomley, A. D. Josey, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5996.

<sup>57</sup> H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4650.

<sup>58</sup> F. Delpech, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1167.

<sup>59</sup> A. V. Korolev, E. Ihara, I. A. Guzei, V. G. Young Jr., R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291.

<sup>60</sup> M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018.

<sup>61</sup> M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007.

<sup>62</sup> D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711.

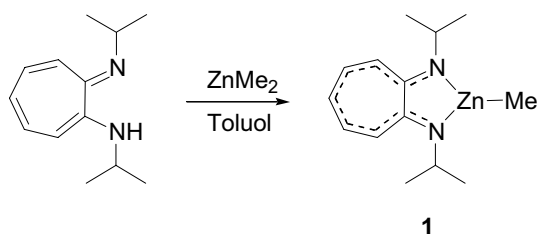
<sup>63</sup> J.-S. Herrmann, G. A. Luinstra, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2720.

<sup>64</sup> P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 335.

Die Aminotroponiminatozinkalkoxide wurden auch auf ihre Katalyseaktivität in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen untersucht. Es zeigte sich, dass die Alkoxide katalytisch inaktiv sind. Die direkte Vorstufe hingegen, nämlich das [*N*-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponiminato]-methylzink [ $\{ATI(iPr)_2\}ZnMe$ ] (**1**), erweist sich als guter Katalysator für die intramolekulare, homogene Hydroaminierung von funktionalisierten Alkinen und Olefinen.<sup>65</sup>

Der Komplex **1** wird dargestellt, indem Aminotroponimin mit  $ZnMe_2$  umgesetzt wird. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ (Schema 1.7).

Die katalytischen Reaktionen und Optimierungen des Katalysatorsystems wurden von der Arbeitsgruppe *Blechert* in Zusammenarbeit mit *Agostino Zulys* aus unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Es zeigte sich, dass der auf den Katalysator bezogene äquimolare Zusatz von  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$  als Cokatalysator die Katalysezeit deutlich verringert. Der Komplex zeigt gute Aktivitäten in der Umwandlung nichtaktivierter C-C-Mehrfachbindungen, die relativ hohe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit sowie die große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Komplex **1** war unter anderem mit Ether-, Thioether- und Amid-Funktionen an den Substraten kompatibel. Es ist weiterhin bemerkenswert, dass über die Hydroaminierungsreaktion mit **1** auch siebengliedrige Heterozyklen zugänglich waren.



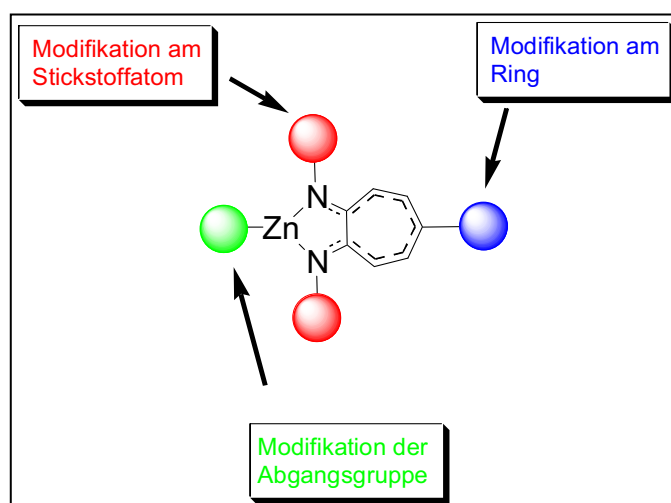
**Schema 1.7:** Darstellung von [ $\{ATI(iPr)_2\}ZnMe$ ] **1**

<sup>65</sup> A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7972.

## 2 AUFGABENSTELLUNG

Ausgehend vom (Aminotroponiminato)alkylzink-Komplex [*N*-isopropyl-2-(isopropylamino)-troponiminato}methylzink] ( $\{ATI(iPr)_2\}ZnMe$ ), der in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Blechert* auf seine katalytischen Fertigkeiten hin untersucht worden war, sollte das Komplexsystem  $\{ATI\}ZnR$  derart modifiziert werden, dass Katalyseaktivität und Bandbreite der Substrate optimiert werden. Das  $\{ATI\}Zn$ -System sollte an drei Stellen verschiedenartig variiert werden (Abb. 2.1):

- am Siebenring des Liganden durch Akzeptoren oder Donoren
- an den Stickstoffatomen durch Substituenten mit unterschiedlichem sterischen und elektronischen Anspruch
- am Zinkatom durch verschiedene Abgangsgruppen



**Abbildung 2.1:** Verschiedene Modifikationsmöglichkeiten am  $\{ATI\}Zn$ -System

Die neu synthetisierten Komplexe sollten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Blechert* auf ihre Hydroaminierungsaktivitäten hin untersucht werden. Desweiteren sollten Untersuchungen zum Katalysemechanismus stattfinden. Die aus dem  $\{ATI\}Zn$ -System gewonnenen Ergebnisse sollten auf weitere Ligandensysteme übertragen werden.

Es sollten so neue Katalysatoren für die Hydroaminierung entwickelt werden, die in Bezug auf industrielle Anwendungen ökologischen und ökonomischen Ansprüchen genügen, sowie gute Aktivitäten und leichte Handhabbarkeiten aufweisen.

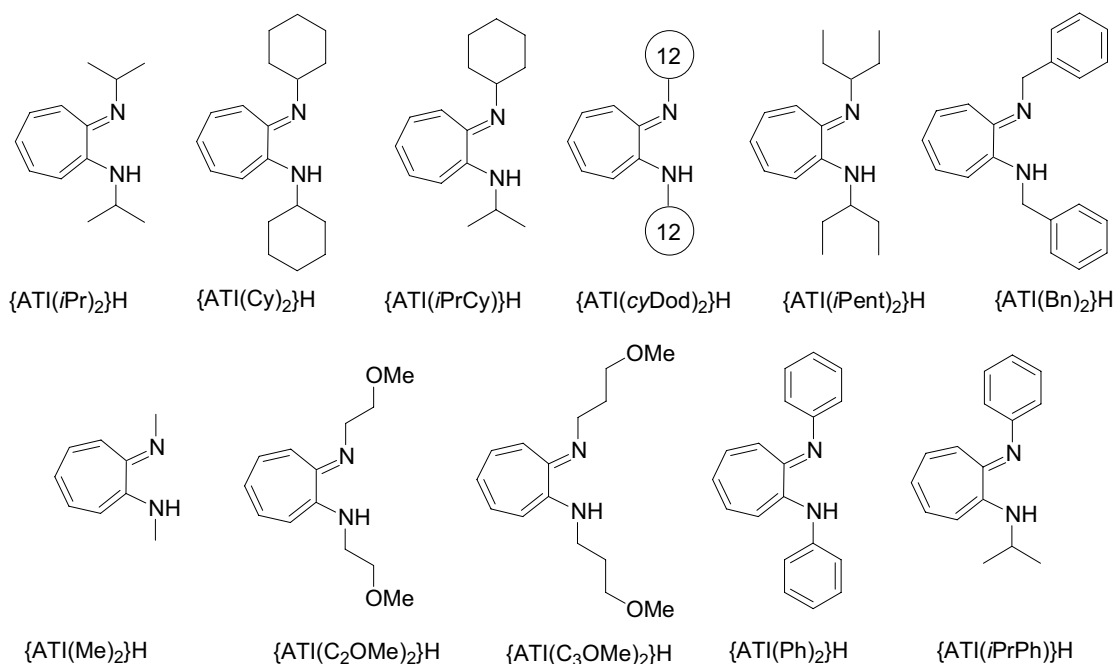
### 3 NEUE AMINOTROPONIMINATOZINKKOMPLEXE

#### 3.1 Darstellung und Untersuchung von N-substituierten $\{ATI\}ZnMe\text{-Komplexen}$

Um aktivere und beständigere Katalysatoren für die katalytische Hydroaminierung zu finden, war zunächst die Änderung der Ligandenstruktur von Interesse. Verschiedene Alkyl- bzw. Arylgruppen, die an das Stickstoffatom gebunden sind, sollten eine unterschiedliche Auswirkung auf die Katalysetätigkeit haben, da sie die Koordination des Zinkatoms unterschiedlich beeinflussen und so die Ringschlussreaktion durch sterische Effekte erleichtern oder erschweren können. Auf diese Annahme gestützt, sollte der Effekt, den der Ersatz der Isopropylgruppen durch andere Alkyl- bzw. Arylgruppen mit sich bringt, untersucht werden.

##### 3.1.1 Ligandensynthese

Es wurden neun verschiedene Amine für die Variation der N-Substitution verwendet, die sich in ihrem sterischen und elektronischen Anspruch unterscheiden (Schema 3.1).

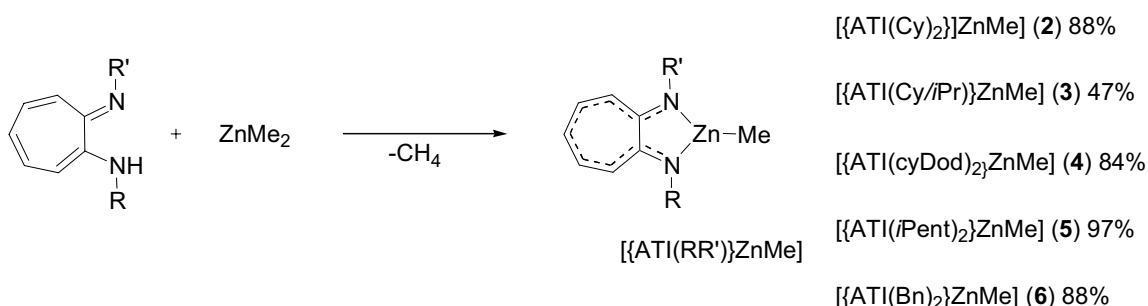


**Schema 3.1:** Verschiedene Substituenten am Stickstoffatom

Die Synthese der verschiedenen Liganden wurde von *Maximilian Dochnahl* von der Arbeitsgruppe *Blechert* in Anlehnung an die Arbeiten von *Dias* und *Ratcliff*<sup>47</sup> entwickelt und in seiner Doktorarbeit beschrieben.<sup>66</sup> Durch die Variation des sterischen Anspruchs des Liganden kann die Reaktivität am Metallzentrum modifiziert werden. An die Stickstoffatome wurden verschiedene Alkylgruppen geknüpft, die von der kleinen Methylgruppe bis hin zur sterisch anspruchsvollen 1-Ethylpropylgruppe reichen. Zusätzlich wurden Seitenketten eingeführt, die koordinierende Ethergruppen enthalten und durch Chelatisierung möglicherweise einen Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes haben.

### 3.1.2 Komplexsynthese der heteroleptischen {ATI}Zn-Komplexe 2-6

Die neu synthetisierten, neutralen Aminotroponimine wurden entsprechend der Darstellung von **1** mit ZnMe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt, um die heteroleptischen Komplexe **2-6** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten zu erhalten (Schema 3.2).



**Schema 3.2:** Darstellung der neuen Komplexe 2-6

Die Komplexe wurden durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials ZnMe<sub>2</sub> mit den Komplexen **2-6** zeigt, dass die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Zn-CH<sub>3</sub>-Gruppe ins Hochfeld verschoben sind (Tabelle 3.2). Besonders deutlich ist diese Verschiebung bei Komplex **6** (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ= -1.08/-14.1 ppm). Der Grund hierfür könnten möglicherweise elektronische und/oder sterische Effekte der Benzylgruppen an den Stickstoffatomen sein. Wie bereits früher beobachtet, werden die NMR-Signale der ATI-Ringatome nur wenig durch die unterschiedliche Substitution an den Stickstoffatomen beeinflusst. Der größte Verschiebungsunterschied wird wie erwartet für jene

<sup>66</sup> M. Dochnahl, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, 2007.

Atome beobachtet, die sich in der Nähe der koordinierenden Stickstoffatome befinden. Entsprechendes gilt für die Komplexe, so dass die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen des Ringsystems im erwarteten Bereich liegen und vergleichbar mit denen von **1** sind. Bei den  $^1\text{H}$ -Verschiebungen der Atome, die direkt an die Stickstoffatome gebunden sind, zeigen sich Unterschiede. Bei den meisten Komplexen liegt die Verschiebung der CH-Gruppen an den Stickstoffatomen in einem Bereich von  $\delta = 3.45\text{--}4.02$  ppm. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe von **6** ist im Spektrum wie erwartet weiter im Tieffeld zu finden ( $\delta = 4.32$  ppm).

**Tabelle 3.1:** NMR-Verschiebungen der Zn- $\text{CH}_3$ -Gruppen der neuen Komplexe **2-6** im Vergleich mit  $\text{ZnMe}_2$

<i>Substanz</i>	$^1\text{H}$ -Signal $\text{ZnCH}_3$ [ $\delta$ =]	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -Signal $\text{ZnCH}_3$ [ $\delta$ =]
$\text{ZnMe}_2$ <sup>67</sup>	0.51	-4.2
[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>2</b> )	0.08	-9.9
[{ATI(Cy/iPr)}ZnMe] ( <b>3</b> )	0.04	-9.9
[{ATI(cyDod) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>4</b> )	0.13	-10.1
[{ATI(iPent) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>5</b> )	0.00	-10.8
[{ATI(Bn) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>6</b> )	-1.08	-14.1

Von den {ATI}Zn-Komplexen **2**, **4** und **6** wurden Einkristalle erhalten. Die Struktur der Kristalle im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die durch die ATI-Liganden monosubstituierten Zinkkomplexe liegen im Festkörper monomer vor (Abbildung 3.1). Die Zinkatome sind trigonal planar durch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen und jeweils durch die beiden Stickstoffatome der Aminotroponiminatoliganden koordiniert. Die Komplexe **2** und **4** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Einkristalle von **2** erhält man aus Toluol, von **4** aus Dichlormethan bei  $-23$  °C. Pro Elementarzelle sind je zwei nicht koordinierende Lösemittelmoleküle im Kristall eingeschlossen. Verbindung **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die durch das Molekül verlaufende kristallographische *C*2-Achse geht durch das Zinkatom und das Kohlenstoffatom C12. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und dem Zinkatom sind vergleichbar mit denen von **1** (Zn1-N1 198.0(4) pm,

<sup>67</sup> L. A. Gayler, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1997**, *19*, 253.

Zn1-N2 195.5(4) pm) (Tab. 3.2). Die Bindungslängen zwischen dem Zinkatom und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe liegen ebenfalls im selben Bereich bei Komplex **1** (194.1(5) pm). Die Cyclohexylgruppen von Verbindung **2** liegen in der Sesselformation vor. Die Benzylgruppen von Verbindung **6** sind derart orientiert, dass sie das Zinkatom abschirmen.

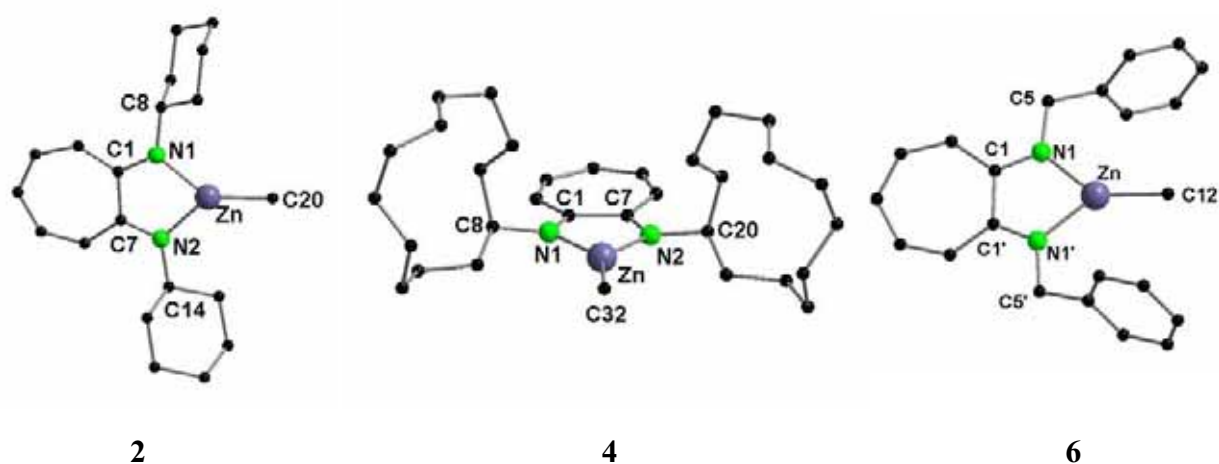


Abbildung 3.1: Molekülstruktur von **2**, **4** und **6** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

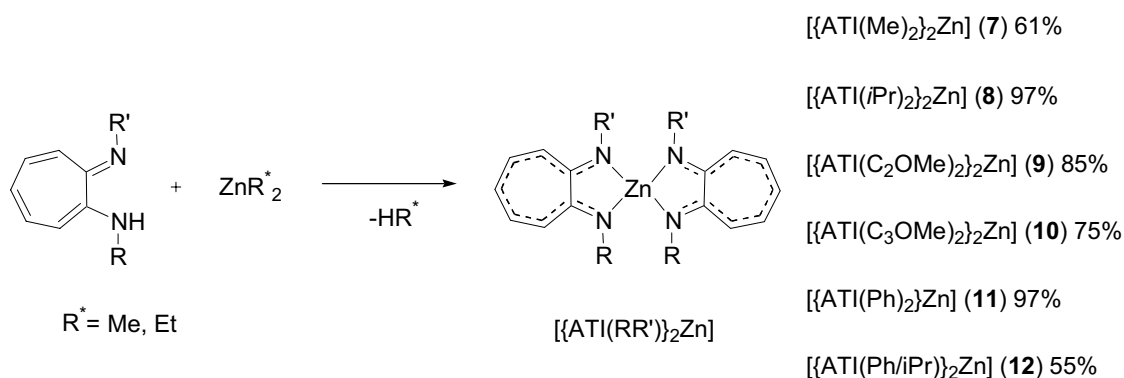
Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Komplexe **2**, **4** und **6**

	<i>Komplex 2</i>	<i>Komplex 4</i>	<i>Komplex 6</i>
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pbcn</i>
Abstand Zn-N1 [pm]	197.0(2)	197.1(2)	197.74(14)
Abstand Zn-N2 [pm]	196.6(2)	197.0(2)	197.74(14)
Abstand Zn-C <sub>Me</sub> [pm]	194.4(3)	194.2(3)	194.2(3)
Winkel N-Zn-N [°]	82.17(8)	82.31(10)	81.49(8)
Winkel N1-Zn-C <sub>Me</sub> [°]	140.47(11)	138.53(13)	139.25(4)
Winkel N2-Zn-C <sub>Me</sub> [°]	137.12(11)	139.16(13)	139.25(4)



### 3.1.3 Komplexsynthese der homoleptischen $\{ATI\}Zn$ -Komplexe 7-12

Bei einigen Liganden fand eine Weiterreaktion zu den binären Komplexen **7-12** der Zusammensetzung  $[\{ATI(R/R')\}_2Zn]$  statt. Obwohl die Reaktionen mit deutlichem Überschuss von  $ZnMe_2$ , teilweise auch bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , wiederholt wurden, konnten von diesen Komplexen nicht die heteroleptischen Verbindungen synthetisiert werden. Die Synthese der binären Komplexe wurde optimiert, indem die neutralen Liganden stöchiometrisch mit Diethylzink umgesetzt wurden. Von dem Liganden  $\{ATI(iPr)\}H$  wurde zusätzlich noch der homoleptische Zink-Komplex synthetisiert. Die Reaktionen verliefen in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 3.3). Bis auf Komplex **9** wurden alle homoleptischen Komplexe aus Toluol dargestellt. Da die Löslichkeit des Liganden von Komplex **9** in Toluol sehr gering ist, wurde dieser aus THF erhalten.



**Schema 3.3:** Darstellung der neuen ATI-Komplexe **7-12**

Vermutlich sind nicht allein sterische Faktoren der Hauptgrund, warum einige Aminotroponimine mit Dimethylzink zum binären Komplex weiterreagieren. Eine Rolle sollte auch der  $pK_s$ -Wert der Liganden spielen. Je größer die Azidität des Liganden ist, umso wahrscheinlicher wird die zweite Methylgruppe von der Spezies  $[\{ATI\}ZnMe]$  abgespalten und durch einen zweiten Liganden ersetzt. Dies sollte insbesondere für die Liganden der Komplexe **11** und **12** gelten, bei denen mindestens ein Stickstoffatom des Liganden eine Phenylgruppe trägt. Bei den Ligandensystemen, die eine Ethergruppe als Substituenten am Stickstoffatom tragen, könnte ein möglicher Chelateffekt zur Folge haben, dass einerseits die Abspaltung von Methan durch einen Übergangszustand erleichtert wird, der durch Koordination der Ethergruppen am Zinkatom stabilisiert wird. Andererseits könnte der durch die Ethergruppen zusätzliche anfallende Elektronenschub in Richtung Zinkatom eine erhöhte Basizität der Methylgruppe bewirken. Die Bildung des homoleptischen Komplexes **7** könnte dadurch begünstigt sein, dass durch die kleinen Methylgruppen keine sterische Hinderung der beiden ATI-Liganden zu einander stattfindet. Die Komplexe wurden durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und  $^1H$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie

charakterisiert. Die Signale in den NMR-Spektren liegen im zu erwartenden Bereich. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum zeigt, dass die Verschiebung der an die Stickstoffatome gebundenen CH/CH<sub>2</sub>-Gruppen der Komplexe **8-12** in einem Bereich von 3.45-3.81 ppm liegt. Erwartungsgemäß ist die CH<sub>3</sub>-Gruppe von Komplex **7** weiter im Hochfeld zu finden ( $\delta = 2.91$  ppm). Ähnliches zeigt das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum: Während die nicht aromatischen Kohlenstoffatome der Komplexe **8-12** in einem Bereich um 50 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zu finden sind, sind die Methylgruppen von Verbindung **7** um etwa 10 ppm ins Hochfeld verschoben. Außerdem lässt sich aus den NMR-Spektren von Verbindung **12** schließen, dass die Isopropylgruppen an den Stickstoffatomen in ihrer freien Drehbarkeit eingeschränkt sind: Sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 0.97/1.20$  ppm) als auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 23.0/23.9$  ppm) zeigt zwei Signale und damit eine diastereotopie Aufspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppen. Es liegen keine Isomere vor, da für alle weiteren Atome nur ein Signal in den Spektren zu finden ist.

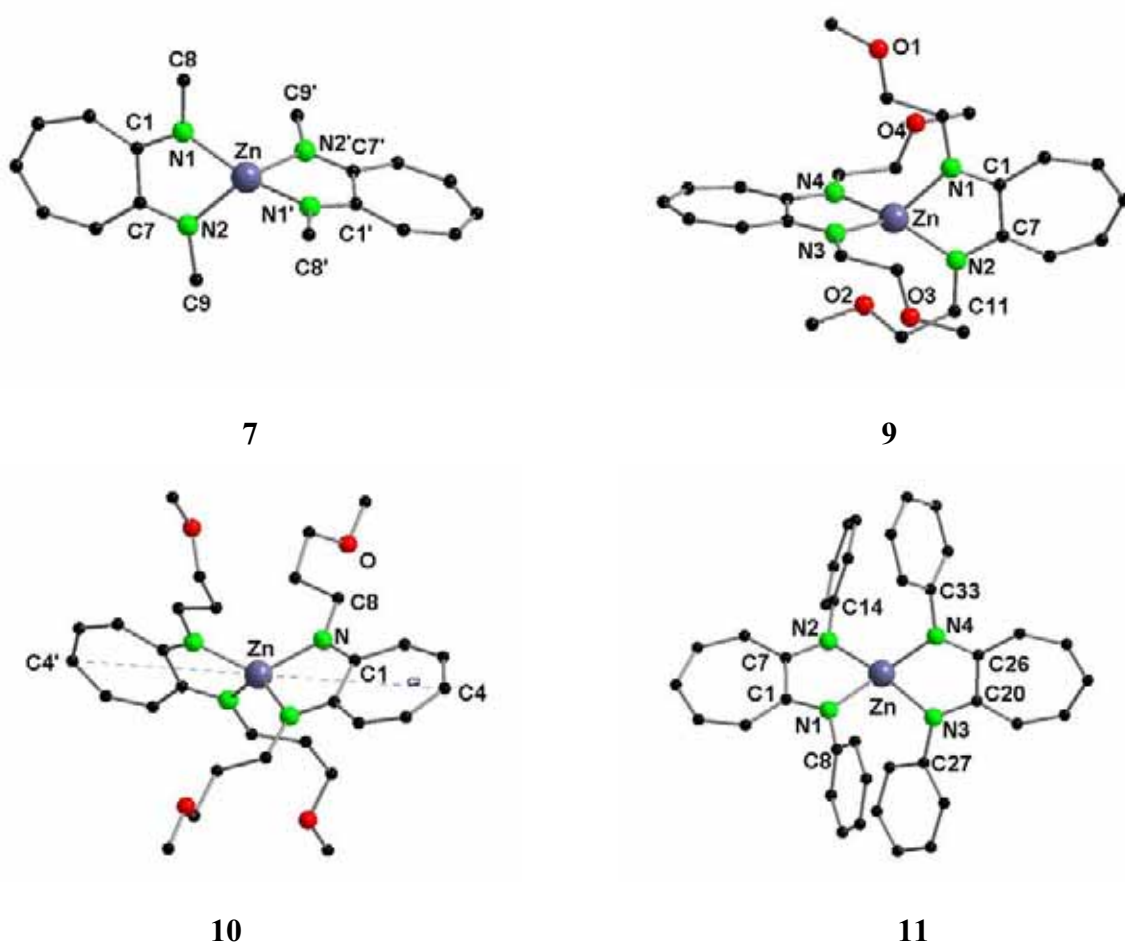


Abbildung 3.2: Molekülstrukturen von **7**, **9**, **10** und **11** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

Von den Komplexen **7**, **9**, **10** und **11** wurden Einkristalle erhalten. In diesen Verbindungen ist das Zinkatom von zwei Aminotroponiminatoliganden komplexiert. Die Stickstoffatome bilden dabei einen verzerrten Tetraeder (Abb. 3.2). Diese Verzerrung des Koordinationspolyeders resultiert aus dem starren N-Zn-N-Winkel der Aminotroponiminatoliganden. Die Bindungsverhältnisse aller vier Komplexe liegen im erwarteten und vergleichbaren Bereich. Komplex **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung befindet sich nur ein Ligand in der asymmetrischen Einheit.

Komplex **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P-1* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Sauerstoffatome der Ethergruppen koordinieren nicht an das Zinkatom. Obwohl die Sauerstoffatome der Seitenketten teilweise in die Richtung des Zinkatoms zeigen, weist der kürzeste Zn-O-Abstand (Zn-O2 289.2(1) pm) auf keine Wechselwirkung zwischen dem Zinkatom und den Sauerstoffatomen hin.

**Tabelle 3.3:** Wichtigste Bindungsverhältnisse in den Komplexen **7**, **9**, **10** und **11**.

	<i>Komplex 7</i>	<i>Komplex 9</i>	<i>Komplex 10</i>	<i>Komplex 11</i>
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P-1</i>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Abstand Zn-N1 [pm]	198.0(3)	201.7(2)	198.42(11)	197.48(2)
Abstand Zn-N2 [pm]	199.2(3)	198.0(2)	198.42(11)	198.81(2)
Abstand Zn-N3 [pm]	198.0(3)	198.6(2)	198.42(11)	199.76(2)
Abstand Zn-N4 [pm]	199.2(3)	198.5(2)	198.42(11)	197.08(2)
Winkel N1-Zn-N2 [°]	80.42(10)	80.94(9)	81.81(6)	80.80(7)
Winkel N3-Zn-N4 [°]	80.42(10)	81.50(8)	81.81(6)	80.93(7)
Winkel N2-Zn-N3 [°]	137.37(15)	131.59(9)	124.83(4)	138.73(7)
Winkel N4-Zn-N1 [°]	121.02(14)	120.47(8)	124.83(4)	118.86(7)

Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei den scheinbar koordinierenden Etherresten um reine Packungseffekte handelt.

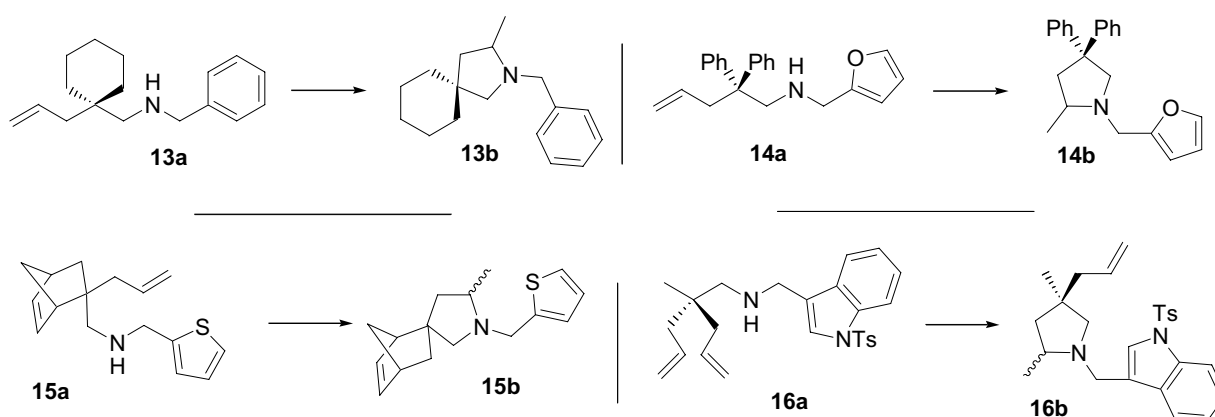
Komplex **10** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I4<sub>1</sub>/a* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur zeigt ein hoch symmetrisches Molekül. So existiert z.B. eine

kristallographische C2-Achse entlang der Atome C4-Zn-C4'. Wie bereits bei **9** beobachtet, gibt es keine Koordination der Sauerstoffatome zum Zinkatom im Festkörper. Der Abstand zwischen dem Zinkzentrum und den Sauerstoffatomen liegt über 400 pm, so dass nicht von intramolekularen Kontakten auszugehen ist.

Komplex **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Phenylringe der Aminotroponiminatoliganden sind so aus der Ebene der Siebenringe herausgedreht, dass eine mögliche Symmetrie des Moleküls gebrochen wird.

### 3.1.4 Hydroaminierung mit 1-12

Die katalytischen Untersuchungen der neuen Komplexe wurden von der Arbeitsgruppe *Blechert* an der *Technischen Universität Berlin* übernommen und werden deshalb hier nur kurz vorgestellt. Es wurden die Substrate **13a-16a** eingesetzt, die verschiedene Funktionalitäten und sterisch anspruchsvolle Gruppen tragen, um die Bandbreite der Anwendbarkeit der neuen Katalysatoren zu untersuchen (Schema 3.4). Die Testreaktionen wurden bei 80 °C in Benzol mit einer Katalysator-/Cokatalysatorbeladung von jeweils 2.5 Mol% bezogen auf das Substrat durchgeführt. Als Cokatalysator wurde entsprechend den Untersuchungen zu **1** [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] verwendet.



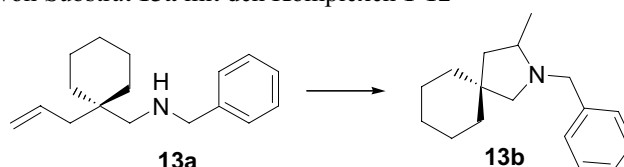
**Schema 3.4:** Durch die {ATI}Zn-Katalysatoren **1-12** umgesetzte Substrate. Reaktionsbedingungen: **13a-15a** 2.5 Mol% Kat., 2.5 Mol% Cokat., **16a** 5.0 Mol% Kat., 2.5 Mol% Cokat; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 °C

#### 3.1.4.1 Zyklisierung von (1-Allyl-cyclohexylmethyl)benzylamin (**13a**)

Bei Substrat **13a** handelt es sich um ein Aminoolefin ohne weitere polare Gruppen. Die Ergebnisse der Zyklisierung sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Man erkennt deutliche

Unterschiede in den Zyklisierungsraten. Die Katalysatoren **1**, **2** und **4** lassen sich in eine Gruppe zusammenfassen: Sie liefern innerhalb einer Stunde einen kompletten Umsatz. Innerhalb dieser Gruppe erwies sich **2** als der aktivste Katalysator. Katalysator **9** hingegen zeigte auch nach zehn Stunden nur einen Umsatz von knapp über 20 %. Überraschenderweise hatte Katalysator **10**, der sich im Vergleich zu **9** lediglich um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe mehr an der Etherfunktion an den Stickstoffatomen unterscheidet, eine deutlich höhere Aktivität: Nach zehn Stunden waren bereits 93% des Substrates umgesetzt. Die übrigen Katalysatoren liegen auch in diesem vergleichbar mittlerem Bereich: Nach zehn Stunden waren im Schnitt 70-99% des Substrates umgesetzt.

**Tabelle 3.4:** Zyklisierung von Substrat **13a** mit den Komplexen **1-12**

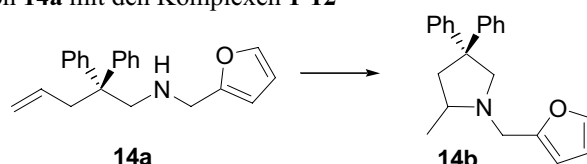


<i>Eintrag</i>	<i>Katalysator</i>	<i>Zeit [h]</i>	<i>Umsatz [%]<sup>a</sup></i>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>1</b> )	0.5	quant.
2	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>2</b> )	0.3	quant., 91 <sup>b</sup>
3	[{ATI(Cy/ <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>3</b> )	10	70
4	[{ATI( <i>cy</i> Dod) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>4</b> )	1	quant.
5	[{ATI( <i>i</i> Pent) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>5</b> )	10	99
6	[{ATI(Bn) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>6</b> )	10	73
7	[{ATI(Me) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>7</b> )	10	91
8	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>8</b> )	10	91
9	[{ATI(C <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>9</b> )	10	23
10	[{ATI(C <sub>3</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>10</b> )	10	94
11	[{ATI(Ph) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>11</b> )	10	84
12	[{ATI(Ph/ <i>i</i> Pr)} <sub>2</sub> Zn] ( <b>12</b> )	10	88

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR.  
<sup>b</sup> Isolierte Ausbeute des analytisch reinen Produktes

3.1.4.2 Zyklisierung von (2,2-Diphenylpent-4-enyl)-furan-2-ylmethylamin (**14a**)

Substrat **14a** weist mit der Furanyl-Funktion eine koordinierende Gruppe auf. Mit Hilfe dieses Substrates sollte untersucht werden, welchen Einfluss derartige Chelatisierungsmöglichkeiten im Substrat auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Der Cyclohexyl-substituierte Katalysator **2** zeigte auch bei diesem Substrat – diesmal mit Abstand – die größte Aktivität. Bereits nach 2.5 Stunden war der Umsatz vollständig. Die geringste Reaktionsgeschwindigkeit wiesen die Ethergruppen-substituierten Komplexe **9** und **10** auf. Hier waren die Umsätze auch nach über 20 Stunden noch nicht komplett. Die übrigen Katalysatoren hatten nach spätestens zehn Stunden das Substrat vollständig zyklisiert.

Tabelle 3.5: Zyklisierung von **14a** mit den Komplexen 1-12

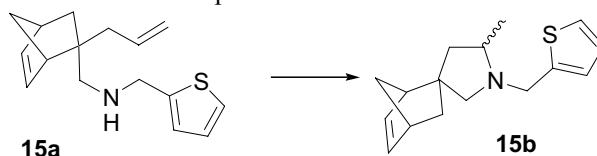
Eintrag	Katalysator	Zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>1</b> )	6	quant.
2	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>2</b> )	2.5	quant., 95 <sup>b</sup>
3	[{ATI(Cy/ <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>3</b> )	7	96
4	[{ATI( <i>cy</i> Dod) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>4</b> )	5	quant.
5	[{ATI( <i>i</i> Pent) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>5</b> )	9	quant.
6	[{ATI(Bn) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>6</b> )	7	quant.
7	[{ATI(Me) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>7</b> )	7	91
8	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>8</b> )	12	91
9	[{ATI(C <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>9</b> )	96	quant.
10	[{ATI(C <sub>3</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>10</b> )	24	78
11	[{ATI(Ph) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>11</b> )	7	quant.
12	[{ATI(Ph/ <i>i</i> Pr)} <sub>2</sub> Zn] ( <b>12</b> )	7	quant.

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR. <sup>b</sup> Isolierte Ausbeute des analytisch reinen Produktes

### 3.1.4.3 Zyklisierung von (2-Allyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethyl)thiophen-2-ylmethylamin (**15a**)

Substrat **15a** zeichnet sich durch zwei unterschiedliche Doppelbindungen aus; zum einen durch eine terminale Doppelbindung, sowie zum anderen durch eine zweifach substituierte, gespannte Doppelbindung. Alle Zyklisierungen verliefen über einen Angriff der Aminfunktion auf die terminale Doppelbindung. Sofern noch nicht vorher beendet, wurden alle Zyklisierungen nach einer Zeit von sieben Stunden abgebrochen und ausgewertet.

**Tabelle 3.6:** Zyklisierung von **15a** mit den Komplexen 1-12



<i>Eintrag</i>	<i>Katalysator</i>	<i>Zeit [h]</i>	<i>Umsatz [%]<sup>a</sup></i>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>1</b> )	7	88
2	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>2</b> )	2	96, 86 <sup>b</sup>
3	[{ATI(Cy/ <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>3</b> )	7	83
4	[{ATI( <i>cy</i> Dod) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>4</b> )	4	96
5	[{ATI( <i>i</i> Pent) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>5</b> )	7	91
6	[{ATI(Bn) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>6</b> )	7	80
7	[{ATI(Me) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>7</b> )	7	82
8	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>8</b> )	7	86
9	[{ATI(C <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>9</b> )	7	60
10	[{ATI(C <sub>3</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>10</b> )	7	64
11	[{ATI(Ph) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>11</b> )	7	87
12	[{ATI(Ph/ <i>i</i> Pr)} <sub>2</sub> Zn] ( <b>12</b> )	7	77

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR. <sup>b</sup> Isolierte Ausbeute des analytisch reinen Produktes.

Die meisten Reaktionen zeigen nach sieben Stunden einen Umsatz von 80-90%. Die Tendenzen aus den beiden obigen Substraten konnten bestätigt werden. Wieder stellte sich der

Cyclohexyl-substituierte Komplex **2** als der aktivste Katalysator heraus. Die Zyklisierung war bereits nach zwei Stunden vollständig abgeschlossen. Auch die Zyklisierung durch Katalyse mit dem Cyclododecyl-substituierten Komplex **4** war bereits nach vier Stunden abgeschlossen und bestätigte auch hier die früheren Ergebnisse, dass Verbindung **4** einer der aktivsten Komplexe in dieser Untersuchungsreihe darstellt.

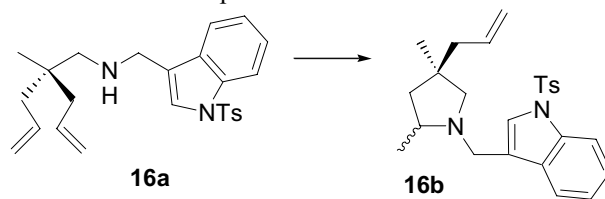
Auch bei diesem Substrat stellten sich die Ether-substituierten Komplexe **9** und **10** als die am wenigsten reaktivsten heraus.

#### 3.1.4.4 Zyklisierung von (2-Allyl-2-methylpent-4-enyl)-[1-[toluol-4-sulfonyl]-1H-indol-3-ylmethyl]amin (**16a**)

Dieses Substrat zeichnet sich durch eine geminale Disubstitution in der  $\beta$ -Position zum Amin aus. Zudem werden durch die Zyklisierung zwei Stereozentren aufgebaut. Die Katalysatorbeladung wurde bei diesem Substrat auf 5 Mol% erhöht, um nennenswerte Umsätze zu erzielen.

Auch hier lassen sich die Katalysatoren wiederum in drei Gruppen einteilen: Während Komplex **2** als deutlich schnellster Katalysator bereits nach drei Stunden das Substrat vollständig umgesetzt hatte, zeigten die Katalysatoren **1** und **4** ebenfalls vollständige Zyklisierungsumsätze in vergleichsweise kurzen Reaktionszeiten. Die Ether-substituierten Komplexe **9** und **10** zeigten wiederum die langsamsten Reaktionszeiten. Die übrigen Komplexe zeigten einen moderaten Umsatz von etwa 50-70% nach 168 Stunden.



Tabelle 3.7: Zyklisierung von **16a** mit den Komplexen 1-12

Eintrag	Katalysator	Zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>1</b> )	24	quant.
2	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>2</b> )	3	quant., 86 <sup>b</sup>
3	[{ATI(Cy/ <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>3</b> )	168	59
4	[{ATI( <i>cyc</i> Dod) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>4</b> )	60	quant.
5	[{ATI( <i>i</i> Pent) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>5</b> )	168	55
6	[{ATI(Bn) <sub>2</sub> }ZnMe] ( <b>6</b> )	168	47
7	[{ATI(Me) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>7</b> )	168	62
8	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>8</b> )	168	56
9	[{ATI(C <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>9</b> )	168	3
10	[{ATI(C <sub>3</sub> OMe) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>10</b> )	168	25
11	[{ATI(Ph) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Zn] ( <b>11</b> )	168	71
12	[{ATI(Ph/ <i>i</i> Pr)} <sub>2</sub> Zn] ( <b>12</b> )	168	70

Reaktionsbedingungen: 5.0 Mol% von Kat. und 2.5 Mol% von [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>a</sup>Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR. <sup>b</sup> Isolierte Ausbeute des analytisch reinen Produktes

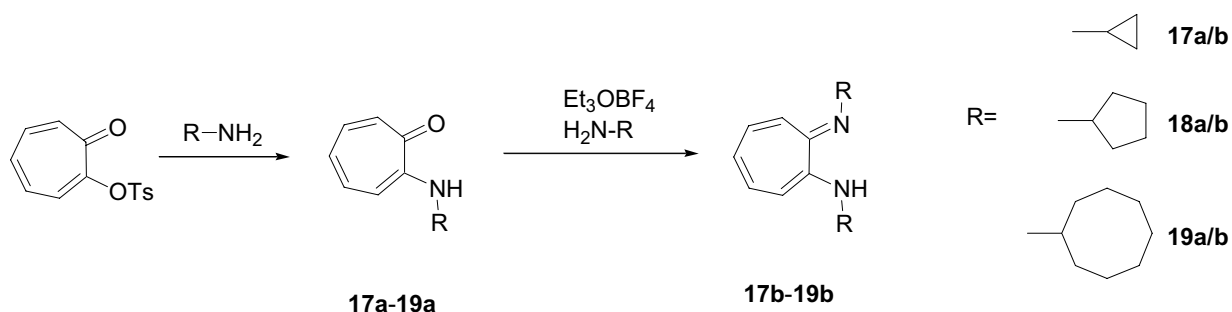
Insgesamt lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen: Die neuen Zinkkatalysatoren zeigen in der Zyklisierung der ausgewählten Substrate moderate bis sehr gute Aktivitäten. Es war zu beobachten, dass der Cyclohexyl-substituierte Komplex **2** die größte Aktivität in allen Testreaktionen aufwies.<sup>68</sup> Die Aktivität von Komplex **1** konnte durch den Austausch der Isopropylgruppen durch die Cyclohexylgruppen deutlich gesteigert werden. Als ebenfalls sehr guter neuer Katalysator zeigte sich der Komplex **4**. Es ließ sich zudem feststellen, dass die Alkylzink-Komplexe, die nur einen ATI-Liganden tragen, im Allgemeinen aktiver als ihre homoleptischen Gegenstücke sind. Das Einführen von Etherfunktionen an die Stickstoffatome

<sup>68</sup> M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 3405.

hatte eine Verringerung der Katalyseaktivität zur Folge. Elektronenreiche Substituenten wie Phenylgruppen am Stickstoffatom hatten keinen bedeutenden Einfluss auf die Reaktivität.

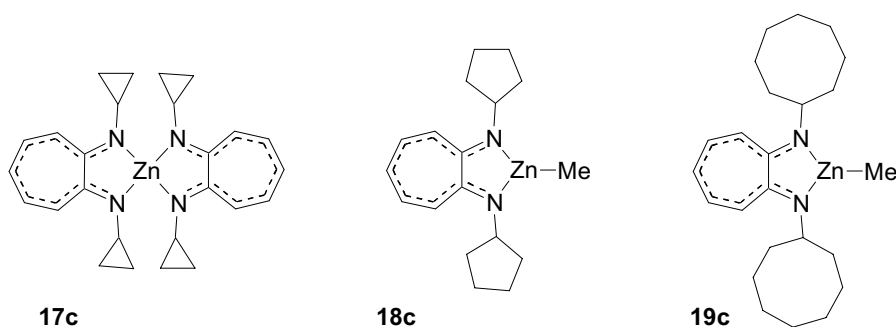
### 3.1.5 Verschiedene Ringsubstituenten am Stickstoffatom

Aus den obigen Ergebnissen ergab sich, dass die Zinkkomplexe der ATI-Liganden, die am Stickstoffatom einen aliphatischen Sechs- bzw. Zwölfiring tragen, in der Katalyse der intramolekularen Hydroaminierung die besten Ergebnisse zeigten. Aus diesem Grund sollten andere zyklische Systeme auf ihre Aktivität hin zu untersucht werden (Schema 3.8).



**Schema 3.5:** Synthese der ATHs und ATIHS mit verschiedenen Substituenten unterschiedlicher Ringgröße als am Stickstoffatom

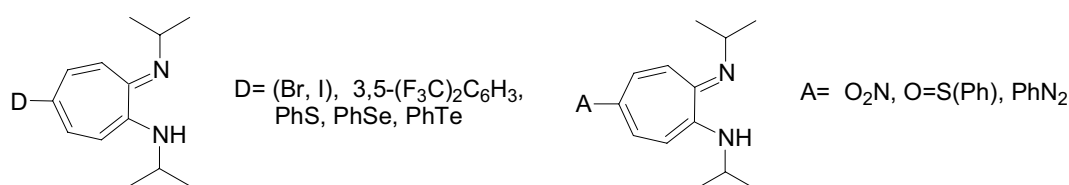
So wurden die Aminotropone **17a-19a** und die Aminotropoimine **17b-19b** synthetisiert und vollständig charakterisiert. Anschließend wurden die neuen Aminotropoimine mit  $\text{ZnMe}_2$  umgesetzt. Während von **17b** nur der homoleptische Komplex **17c** erhalten werden konnte, reagierten **18b** und **19b** zu den heteroleptischen Methylzink-Komplexen **18c** und **19c** (Schema 3.6). Die Testreaktionen mit dem Substrat (2,2-Diphenylpent-4-enyl)-furan-2-ylmethylamin **14a** zeigten, dass die Aktivität der neuen Komplexe nicht an die von **2** heranreicht. Die Katalysezeiten waren zudem auch deutlich länger (mind. Faktor 2) als die von **1**, so dass von weiteren Testreaktionen abgesehen wurde.



**Schema 3.6:** Neue {ATI}Zn-Komplexe mit verschiedenen aliphatischen Ringgrößen an den Stickstoffatomen

### 3.2 Darstellung und Untersuchungen von ringsubstituierten $\{ATI\}ZnMe$ -Komplexen

Mit der Einführung verschiedener Substituenten in 5-Position des Liganden besteht die Möglichkeit, elektronische Einflüsse des Liganden auf die Katalyse zu untersuchen. Um sterische Einflüsse auszuschließen, wurden für die Untersuchung der elektronischen Effekte ausschließlich Liganden mit zwei Isopropylaminogruppen verwendet. Es sind prinzipiell zwei elektronische Modifikationen am Ringsystem möglich; einmal durch Substituenten, die eine Donorfunktion (D) innehaben, und solche mit einer Akzeptorfunktion (A). Mit Brom und Iod wurden  $\pi$ -Donoren an den 5-Ring substituiert, die gleichzeitig einen -I-Effekt haben.



**Schema 3.7:** Verschiedene Substituenten in 5-Position am Ringsystem

#### 3.2.1 Ligandensynthese

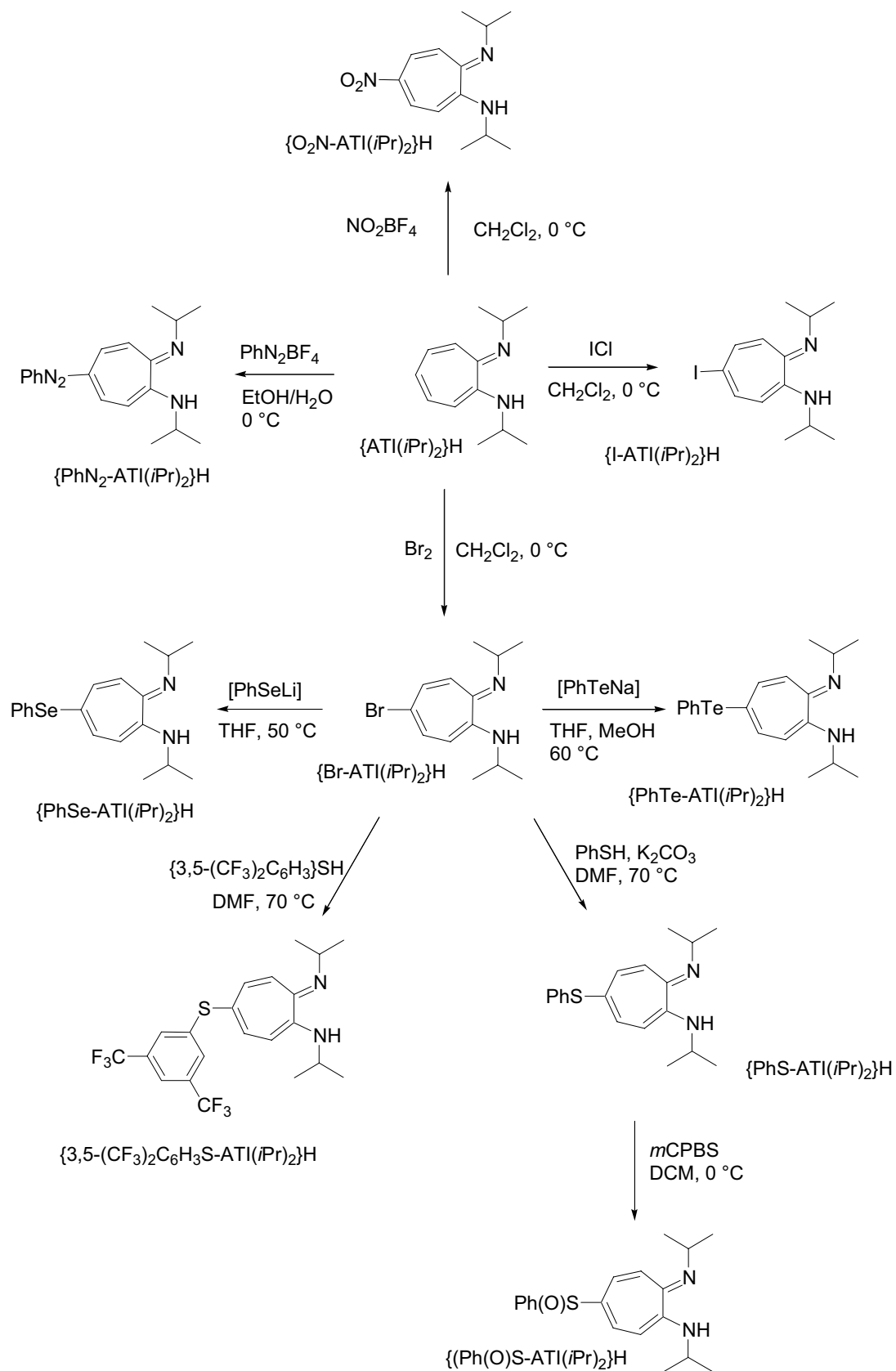
Die Liganden wurden von *Maximilian Dochnahl* an der TU Berlin synthetisiert,<sup>66</sup> weswegen auf ihre Darstellung nur kurz eingegangen werden soll.

Die Umsetzungen von Aminotroponimininen mit Elektrophilen wie Brom, Jodmonochlorid,<sup>69</sup> Phenyldiazoniumtetrafluoroborat<sup>70</sup> oder Nitryltetrafluoroborat<sup>71</sup> laufen selektiv in 5-Position ab. So erhält man die neuen Liganden  $\{\text{Br-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$ ,  $\{\text{I-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$ ,  $\{\text{PhN}_2\text{-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$  und  $\{\text{O}_2\text{N-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$ . Ausgehend vom bromierten ATIH wurde Brom durch weiche Nukleophile basierend auf Elementen der Chalkogengruppe substituiert. Auf diese Weise konnten die Liganden  $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$ ,  $\{\text{PhSe-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$ ,  $\{\text{PhTe-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$  und  $\{(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$  synthetisiert werden. Der Ligand  $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$  wurde zusätzlich oxidiert und man erhält als Liganden das Sulfoxid  $\{\text{Ph(O)S-ATI}(i\text{Pr})\}\text{H}$  (Schema 3.8).

<sup>69</sup> W. R. Brasen, H. E. Holmquist, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3125.

<sup>70</sup> M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2308.

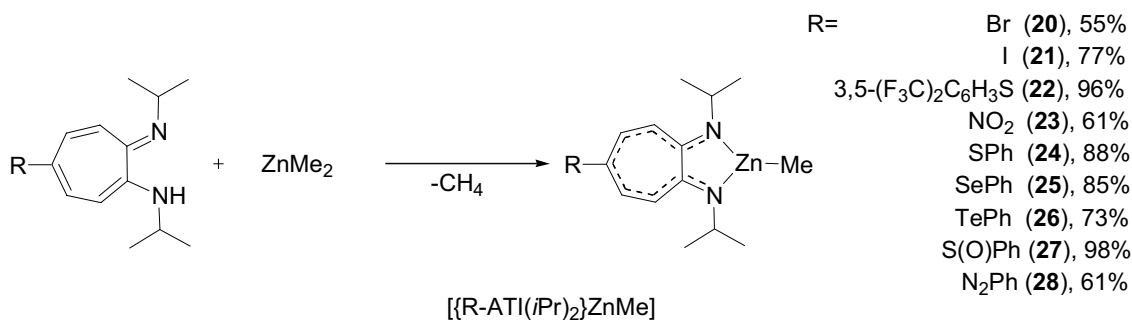
<sup>71</sup> K. Schofield, *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1980**.



Schema 3.8: Darstellung der 5-substituierten ATI-Liganden

### 3.2.2 Darstellung der Komplexe

Die Komplexe **20-28** wurden dargestellt, indem R-ATIH mit  $\text{ZnMe}_2$  im Überschuss in Toluol umgesetzt wurde. Die Komplexe wurden in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 55-98 % erhalten und durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.



**Schema 3.9:** Darstellung der Komplexe **20-28**

Alle Liganden wurden zu Komplexen der Art  $[(\text{R-ATI}(\text{iPr})_2)\text{ZnMe}]$  umgesetzt. Es wurde keine Weiterreaktion zu den homoleptischen Komplexen beobachtet. Tabelle 3.8 gibt eine Übersicht über die neu synthetisierten Komplexe und die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebung der Methylgruppe des Zinkatoms im NMR-Spektrum. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigten, dass die Signale der Methylgruppen der meisten Komplexe im Vergleich zu **1** ins Hochfeld verschoben sind. Eine Ausnahme bildet der benzolsulfinyl-substituierte Komplex **27**. Da die Verschiebung der Methylgruppe des nitro-substituierten Komplexes **28**, der ebenfalls durch einen Akzeptor am Ring substituiert ist, im gleichen Bereich wie die Methylgruppen der anderen Komplexe liegt, lässt sich eine Abhängigkeit vom Donor- bzw. Akzeptorverhalten des Substituenten nicht ausmachen.

**Tabelle 3.8:** Zn-CH<sub>3</sub>-Signale der Komplexe **20-28** im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum

<i>Komplex</i>	<sup>1</sup> H-Signal ZnCH <sub>3</sub> [δ=]	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-Signal ZnCH <sub>3</sub> [δ=]
[{ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>1</b> )	0.00	-9.9
[{Br-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>20</b> )	-0.04	-9.7
[(I-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>21</b> )	-0.04	-
[{(F <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> PhS-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>22</b> )	-0.06	-10.0
[(O <sub>2</sub> N-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>23</b> )	-0.02	-9.6
[(PhS-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>24</b> )	-0.03	-10.1
[(PhSe-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>25</b> )	-0.03	-10.0
[(PhTe-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>26</b> )	-0.67	-11.6
[(PhS(O)-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>27</b> )	0.20	-
[(PhN <sub>2</sub> -ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>28</b> )	-0.06	-

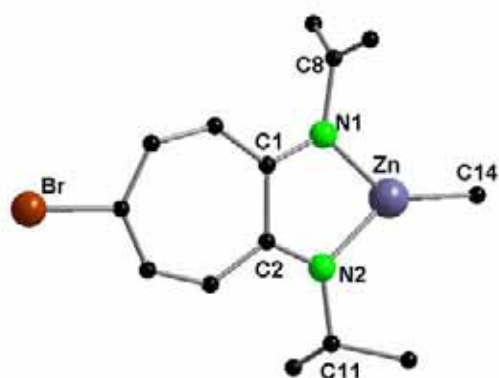
Einige der Komplexe waren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> schlecht löslich. Aus diesen Gründen konnte von **21**, **27** und **28** das (Zn)-Me-Signal im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht gefunden werden. Die restliche Analytik weist aber eindeutig auf die Komplexe **21**, **27** und **28** hin. Bei den übrigen Komplexen lag das (Zn)-Me-Signal im <sup>13</sup>C-Spektrum in einem mit Verbindung **1** vergleichbaren Bereich.

Von den Komplexen **20**, **21**, **24** und **25** wurden Einkristalle erhalten. Die Zinkatome sind erwartungsgemäß trigonal planar durch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen und die beiden Stickstoffatome der jeweiligen Aminotroponiminatoliganden koordiniert (Abbildung 3.3).

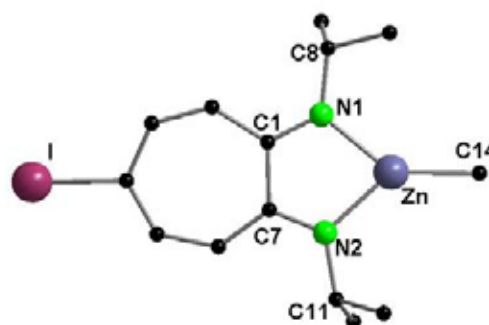
Die Verbindungen **20** und **21** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit acht Molekülen in der Elementarzelle, während die Verbindungen **24** und **25** in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit je zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisieren. Die Bindungslängen und -winkel aller vier Komplexe liegen im erwarteten Bereich.

Tabelle 3.9: Raumgruppe und wichtigste Bindungslängen und -winkel von 20, 21, 24 und 25

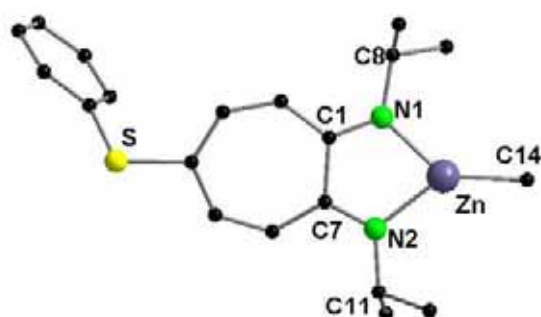
	<i>Komplex 20</i>	<i>Komplex 21</i>	<i>Komplex 24</i>	<i>Komplex 25</i>
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$	$P-1$
Abstand Zn-N1 [pm]	197.1(6)	197.1(2)	198.79(14)	198.6(2)
Abstand Zn-N2 [pm]	197.7(5)	197.7(2)	199.04(14)	199.2(2)
Abstand Zn-C <sub>Me</sub> [pm]	194.1(7)	195.5(3)	194.8(2)	195.3(3)
Winkel N1-Zn-N2 [°]	81.4(2)	82.57(9)	81.52(5)	81.56(9)
Winkel N1-Zn-C14 [°]	139.6(3)	139.37(10)	137.18(8)	138.07(13)
Winkel N2-Zn-C14 [°]	138.9(3)	137.35(10)	139.64(8)	138.45(13)



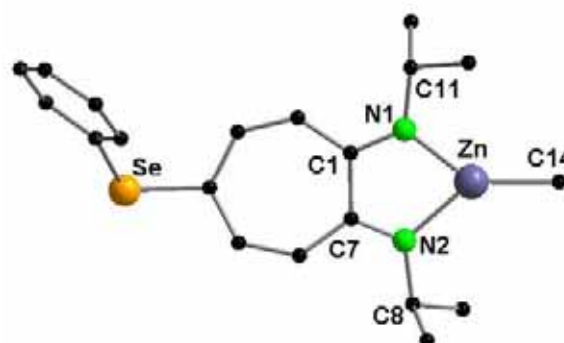
20



21



24



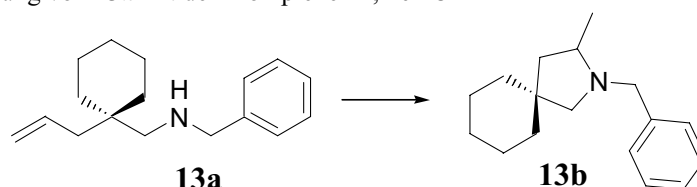
25

Abbildung 3.3: Molekülstrukturen von 20, 21, 24 und 25 im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

### 3.2.3 Hydroaminierung mit den Ring-substituierten Komplexen 20-28

Die Arbeitsgruppe *Blechert* führte Testreaktionen mit den neuen ATIZink -Komplexen durch. Tabelle 3.10 gibt eine Übersicht über die Katalyseaktivitäten der neuen Komplexe anhand des Substrates **13a**. Die Testreaktionen zu diesem Substrat wurden von *Maximilian Dochnahl* durchgeführt und in seiner Doktorarbeit beschrieben.<sup>66</sup> Es zeigte sich, dass das Einbringen eines Substituenten in 5-Position einen starken Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. So führt eine Substitution mit Akzeptoren zu einer Verringerung der Reaktivität des Katalysators; die Substitution mit Donoren zu einer Beschleunigung. Als sehr effektiv in der Hydroaminierungskatalyse erwies sich der Brom-substituierte Katalysator **20**.

Tabelle 3.10: Zyklisierung von **13a** mit den Komplexen **1**, **20-28**



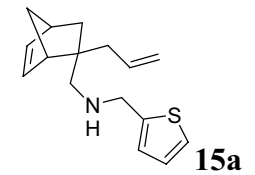
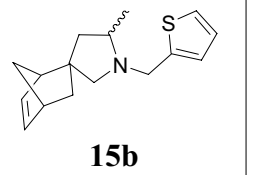
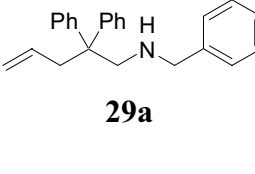
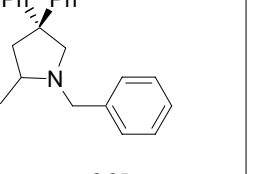
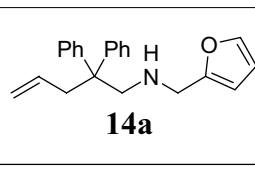
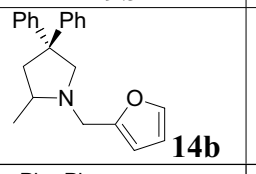
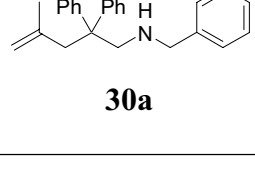
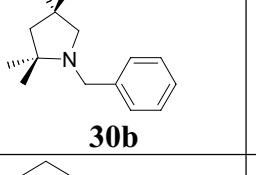
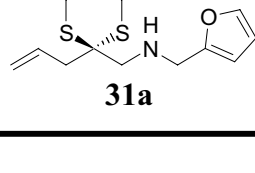
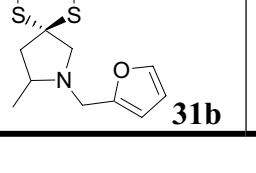
Eintrag	Katalysator	Zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>1</b> )	0.5	quant.
2	[{Br-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>20</b> )	0.75	quant.
3	[(I-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>21</b> )	10	59
4	[{(F <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> PhS-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>22</b> )	10	95
5	[(O <sub>2</sub> N-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>23</b> )	10	16
6	[(PhS-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>24</b> )	2	quant.
7	[(PhSe-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>25</b> )	10	94
8	[(PhTe-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>26</b> )	10	97
9	[(PhS(O)-ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>27</b> )	10	6
10	[(PhN <sub>2</sub> -ATI( <i>i</i> Pr)}ZnMe] ( <b>28</b> )	10	93

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und 2.5 Mol% von Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 °C. <sup>a</sup>Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR



Bei der Reaktion mit Substraten mit Ether- bzw. Thioetherfunktionen erfolgte jedoch die Zersetzung des Katalysators. Außerdem erwies er sich bei den hohen Katalysertemperaturen mit der Zeit als instabil, so dass sich die Anwendbarkeit von **20** auf Substrate beschränkte, die schnell zu zyklisieren waren. Unter den Gesichtspunkten der Reaktivitätszunahme und Kompatibilität mit verschiedenen funktionellen Gruppen zeigte sich bei den Testreaktionen letztlich der Phenylsulfanyl-substituierte Komplex **24** als der beste neue Katalysator. Komplex **24** wurde daraufhin in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Blechert* mit weiteren Substraten getestet.<sup>68</sup> Tabelle 3.11 gibt eine Übersicht über eine Auswahl aussagekräftiger Testreaktionen.

**Tabelle 3.11:** Testreaktionen zu Komplex **24** im Vergleich mit Verbindung **1**

<i>Substrat</i>	<i>Produkt</i>	<i>Komplex 24</i>		<i>Komplex 1</i>	
		<i>Zeit</i>	<i>Umsatz</i>	<i>Zeit</i>	<i>Umsatz</i>
 <b>15a</b>	 <b>15b</b>	2 h	98 %	30 h	93 %
 <b>29a</b>	 <b>29b</b>	40 min	quant.	95 min	quant.
 <b>14a</b>	 <b>14b</b>	4 h	quant.	6 h	quant.
 <b>30a</b>	 <b>30b</b>	7 d	91 %	20 d	86 %
 <b>31a</b>	 <b>31b</b>	7 d	96 %	20 d	88 %

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und 2.5 Mol% von Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 °C.  
<sup>a</sup>Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR

Die eingesetzten Substrate unterscheiden sich sowohl in ihrer Substitution am Rückrat, als auch in den eingebrachten funktionellen Gruppen. Bei allen Substraten zeigt der neue

Komplex **24** eine deutlich höhere Aktivität als **1**. So zyklisiert **24** das Thiophenderivat **15a** etwa 15mal schneller. Im Fall von den Substraten **29a** und **14a** ist **24** nur etwa um den Faktor 1.5 schneller. Substrat **30a**, welches eine geminal disubstituierte Doppelbindung besitzt, und das 1,3-Dithian **31a** werden durch Komplex **24** etwa dreimal so schnell zyklisiert als der nichtsubstituierte Komplex **1**. Es lässt sich also daraus schließen, dass der neue Katalysator **24** mindestens ähnlich gute Aktivitäten wie Komplex **1** zeigt und oftmals sogar der bessere Katalysator ist. Die Substitution mit der Phenylsulfanylgruppe in 5-Position des Liganden bewirkt insgesamt betrachtet eine Verbesserung in der Aktivität des resultierenden Katalysators.

### 3.3 *Darstellung und Untersuchung von {ATI}Zn-Komplexen mit verschiedenen Abgangsgruppen*

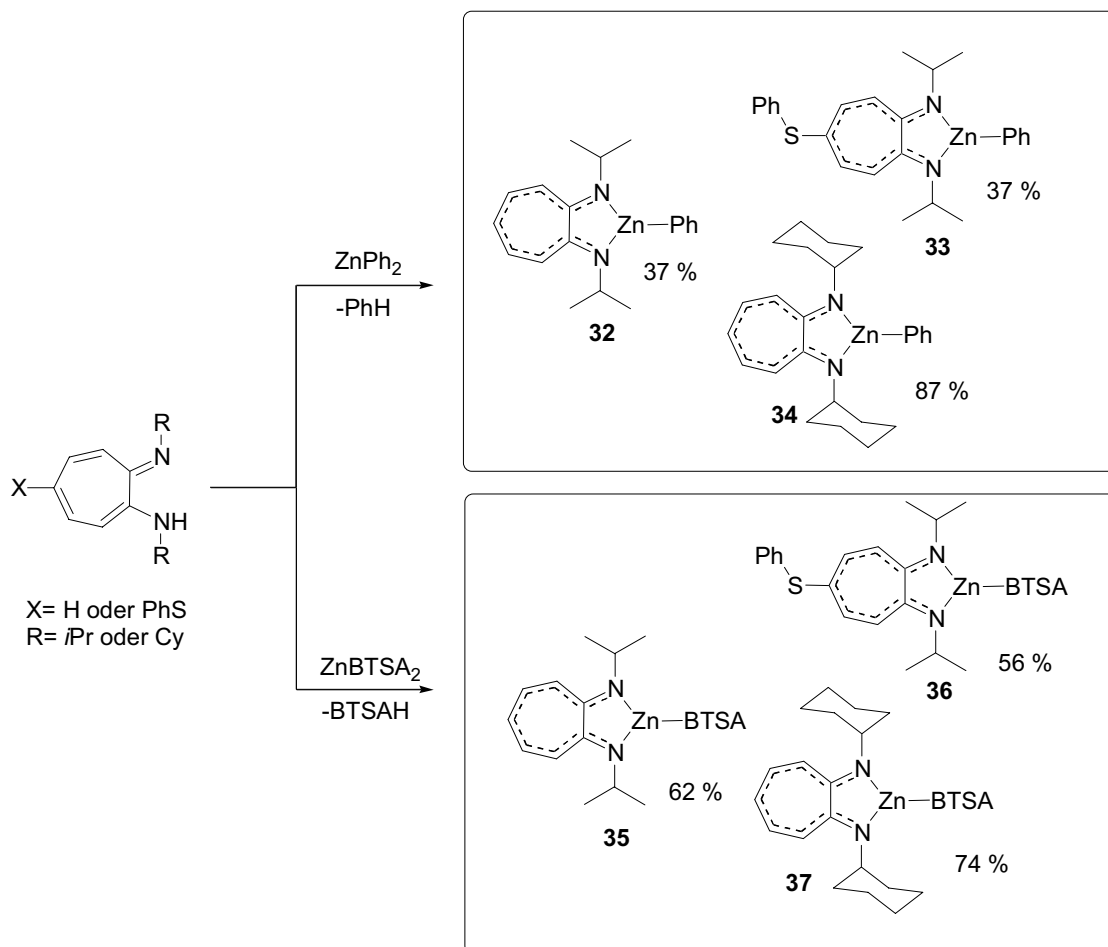
Eine dritte Möglichkeit, Komplex **1** zu modifizieren, besteht in der Substitution am Zink mit weiteren Abgangsgruppen. Durch diese Modifikation soll der Einfluss der Abgangsgruppe auf die Aktivität des Komplexes untersucht werden. So könnte eine Substitution der Abgangsgruppe bewirken, dass der eigentliche Katalysator, der aus dem jeweiligen Zinkkomplex und dem Cokatalysator gebildet wird, schneller in den Katalysekreislauf eintreten könnte. Hierzu wurden die Zinkreagenzien Diethylzink ( $\text{ZnEt}_2$ ), Di(bis(trimethylsilylamid)zink)<sup>72</sup> ( $\text{Zn}(\text{BTSA})_2$ ) und Diphenylzink<sup>73</sup> ( $\text{ZnPh}_2$ ) mit verschiedenen Aminotroponiminliganden umgesetzt. Für die Umsetzungen wurden diejenigen ATI-Liganden eingesetzt, deren korrespondierende Me-Zn-Komplexe die größten katalytischen Aktivitäten gezeigt hatten.

#### 3.3.1 *Darstellung der Komplexe 32-37*

Die Komplexe wurden dargestellt, indem ATIH mit  $\text{ZnR}_2$  (R= BTSA, Ph, Et) in Toluol umgesetzt wurde. Obwohl  $\text{ZnEt}_2$  im Überschuss eingesetzt wurde, konnte bei der entsprechenden Reaktion mit ATIH nur der homoleptische Komplex dargestellt werden. Die stöchiometrische Reaktion von  $\text{ZnPh}_2$  und  $\text{ZnBTSA}_2$  mit den Aminotroponiminliganden lieferte die sechs neuen {ATI}Zn-Komplexe **32-37** (Schema 3.10) in moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 37 und 87 %. Komplex **32** wurde in Kooperation mit *Jost-Steffen Hermann* charakterisiert. Die Komplexe wurden durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

<sup>72</sup> D.-Y. Lee, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1169.

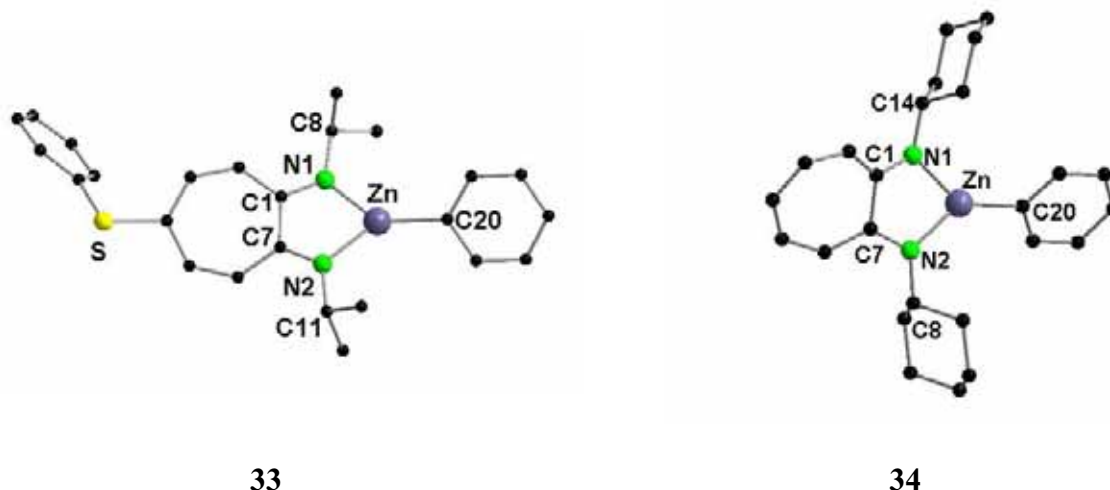
<sup>73</sup> S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, *Organometallics* **1996**, 15, 1023.



**Schema 3.10:** Darstellung der Verbindungen 32-37

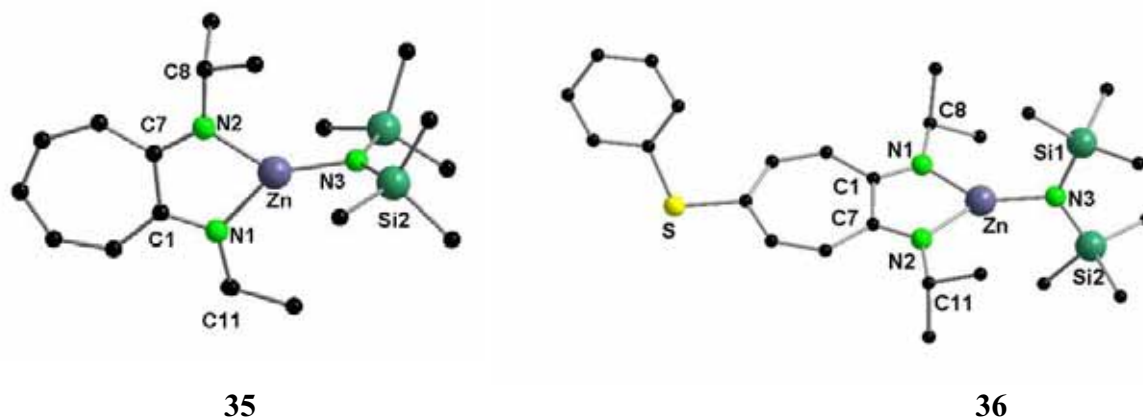
Von den Komplexen **33**, **34**, **35** und **36** wurden Einkristalle erhalten. Die Zinkatome der vier neuen Komplexe sind durch die zwei Stickstoffatome und die entsprechende Abgangsgruppe (BTSA oder Ph) trigonal planar koordiniert.

Die Verbindungen **33-36** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Bindungslängen und -winkel des ATI-Ligandgerüsts liegen im erwarteten Bereich. Bei den Verbindungen **33** und **34** entspricht der Abstand des Zinkatoms zum bindenden Kohlenstoffatom des Phenylrings (**33**: Zn-C20 195.2(3) pm; **34**: 196.7 (2) pm) in etwa dem Abstand des Zinkatoms zum Kohlenstoffatom der Methylgruppe von Verbindung **1** (Zn-C14 194.1(5) pm).



*Abbildung 3.4:* Molekülstrukturen von **33** und **34** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

Bei den Komplexen **35** und **36** sind die Abstände der Zinkatome zu den Stickstoffatomen der BTSA-Gruppen (**35**: Zn-N3 187.4(7) pm; **35**: 186.9(3) pm) kürzer als die Abstände des Zinkatoms zu den beiden Stickstoffatomen des ATI-Gerüsts (Zn-N1 194.7(7) pm, Zn-N2 195.7(6) pm). Die Isopropylgruppen und die Trimethylsilylgruppen sind so angeordnet, dass sie sich sterisch nicht behindern: Die Dreiecksfläche, die von den beiden Siliciumatomen Si1 und Si2 und dem Stickstoffatom N3 aufgespannt wird, steht senkrecht zur Ringebene.



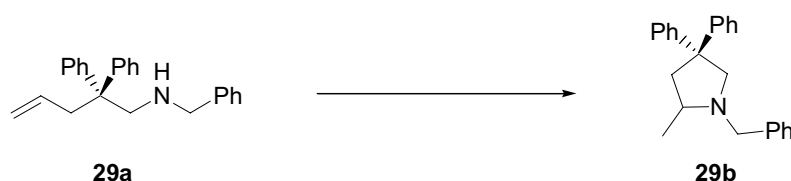
*Abbildung 3.5:* Molekülstrukturen von **35** und **36** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

**Tabelle 3.12:** Raumgruppen und wichtigste Bindungslängen und -winkel von **33-36**

	<i>Komplex 33</i>	<i>Komplex 34</i>	<i>Komplex 35</i>	<i>Komplex 36</i>
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Abstand Zn-N1 [pm]	197.7(2)	196.7(2)	194.7(7)	196.8(3)
Abstand Zn-N2 [pm]	197.2(2)	197.4(2)	195.7(6)	196.0(3)
Abstand Zn-R [pm] R=C20 oder N3	195.2(3)	194.7(2)	187.4(7)	186.9(3)
Winkel N1-Zn-N2 [°]	82.89(9)	83.42(8)	83.3(3)	83.29(12)
Winkel N1-Zn-R [°] R=C20 oder N3	139.02(11)	136.87(15)	139.3(3)	137.63(12)
Winkel N2-Zn-R [°] R=C20 oder N3	137.48(11)	139.70(15)	137.2(3)	138.99(12)

### 3.3.2 Hydroaminierung durch die Komplexe 32-37 mit unterschiedlichen Abgangsgruppen

Die neuen Zinkkomplexe **32-37** wurden auf ihre Katalyseaktivität in Bezug auf die Zyklisierung der Substrate **29a** (Tabelle 3.13) und **14a** (Tabelle 3.14) hin getestet und mit den entsprechenden [ $\{ATI\}ZnMe$ ]-Spezies (**1**, **2** und **24**) verglichen. Alle Testreaktionen wurden bei 80 °C in  $C_6D_6$  im NMR-Maßstab mit einer Katalysator/Cokatalysatorbeladung (Co-Kat:  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ ) von jeweils 2.5 Mol% in Bezug auf das Substrat durchgeführt. Es fällt auf, dass die Katalyse mit "Phenyl" als Abgangsgruppe im Vergleich zur Methylgruppe im Allgemeinen im gleichen Zeitrahmen verläuft. Eine Ausnahme stellt Verbindung **34** (Eintrag 5) dar, bei der die Katalyse im Vergleich zu ihrem Methylhomologen um den Faktor drei langsamer verläuft. Es lässt sich auch deutlich erkennen, dass die Katalyse mit der BTSA-Abgangsgruppe wesentlich langsamer ist. Dies könnte an dem größeren sterischen Anspruch der BTSA-Gruppe liegen, was den Kontakt des Substrates zum aktiven Zentrum des Katalysators erschwert. Ein weiterer Grund könnte der stärkere kovalente Anteil der Zn-N-Bindung im Vergleich zur Zn-C-Bindung sein.

**Tabelle 3.13:** Zyklisierung von Benzyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin<sup>66</sup> **29a** durch Katalyse mit **1, 2, 24, 32-36**

<i>Eintrag</i>	<i>Katalysator</i>	<i>Zeit [min]</i>	<i>Umsatz [%]<sup>a</sup></i>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] <b>1</b>	95	quant.
2	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnPh] <b>32</b>	95	92
3	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnBTSA] <b>35</b>	95	29
4	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] <b>2</b>	20	quant.
5	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnPh] <b>34</b>	60	quant.
6	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnBTSA] <b>37</b>	720	64
7	[{PhS-ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] <b>24</b>	40	quant.
8	[{PhS-ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnPh] <b>33</b>	40	quant.
9	[{PhS-ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnBTSA] <b>36</b>	720	87

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und 2.5 Mol% von Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 °C. <sup>a</sup>Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR.

Eine dritte Erklärung für die geringere Aktivität könnte in der geringeren Basizität dieser Abgangsgruppe zu finden sein. Durch diese geringere Basizität könnte die Aktivierung durch den Cokatalysator verlangsamt werden. Schon der Vergleich der Katalyseaktivität von **1** mit seinem binären Homologen zeigte (Tabellen 3.4-3.7), dass sich die Katalyse bis zum annähernd vollständigen Umsatz mindestens um den Faktor zwei verlangsamt. Auch hier könnten sowohl sterische Gründe eine Rolle spielen, als auch die Tatsache, dass es sich bei der Methylgruppe um eine wesentlich stärkere Base als bei der BTSA-Gruppe handelt.

**Tabelle 3.14:** Zyklisierung von (2,2-Diphenylpent-4-enyl)-furan-2-ylmethylamin **14a**,<sup>66</sup> durch Katalyse mit **1**, **2**, **24**, **32-36**



Eintrag	Katalysator	Zeit [h]	Umsatz [%] <sup>a</sup>
1	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] <b>1</b>	6	quant.
2	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnPh] <b>32</b>	6	quant.
3	[{ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnBTSA] <b>35</b>	30	70 %
4	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnMe] <b>2</b>	2.5	quant.
5	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnPh] <b>34</b>	2.5	quant.
6	[{ATI(Cy) <sub>2</sub> }ZnBTSA] <b>37</b>	30	quant.
7	[{PhS-ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnMe] <b>24</b>	4	quant.
8	[{PhS-ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnPh] <b>33</b>	4	quant.
9	[{PhS-ATI( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> }ZnBTSA] <b>36</b>	29	quant.

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und 2.5 Mol% von Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 °C. <sup>a</sup>Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR.

Für die Zyklisierung von Benzyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin **29a** durch **1** (Abb. 3.6) bzw. durch **35** (Abb. 3.7) wurden die Umsatz-pro-Zeit-Diagramme erstellt. Nach etwa 100 min sind 50% des Substrates durch Komplex **1** umgesetzt. Für eine vollständige Zyklisierung des Substrates durch **1** wird etwa fünfmal soviel Zeit benötigt. Die Zyklisierung des Substrates durch den BTSA-substituierten Komplex **35** dauert wesentlich länger. Erst nach ca. 30 Stunden wird ein Umsatz von 50% und nach weiteren 30 Stunden von 90% erreicht. Es gelang jedoch nicht, den Umsatz innerhalb der letzten 26 Stunden auf mehr als 99% zu steigern.



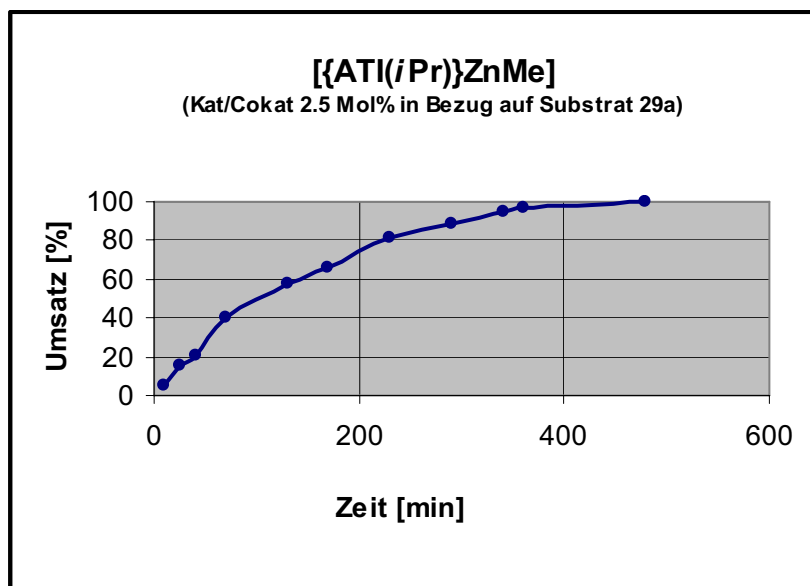


Abbildung 3.6: [ATI(iPr)ZnMe]: Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit

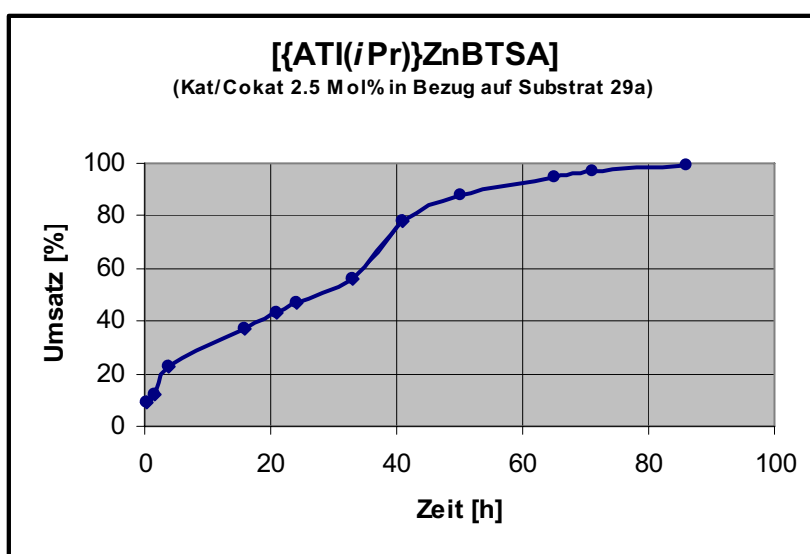


Abbildung 3.7: [ATI(iPr)ZnBTSA]: Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit

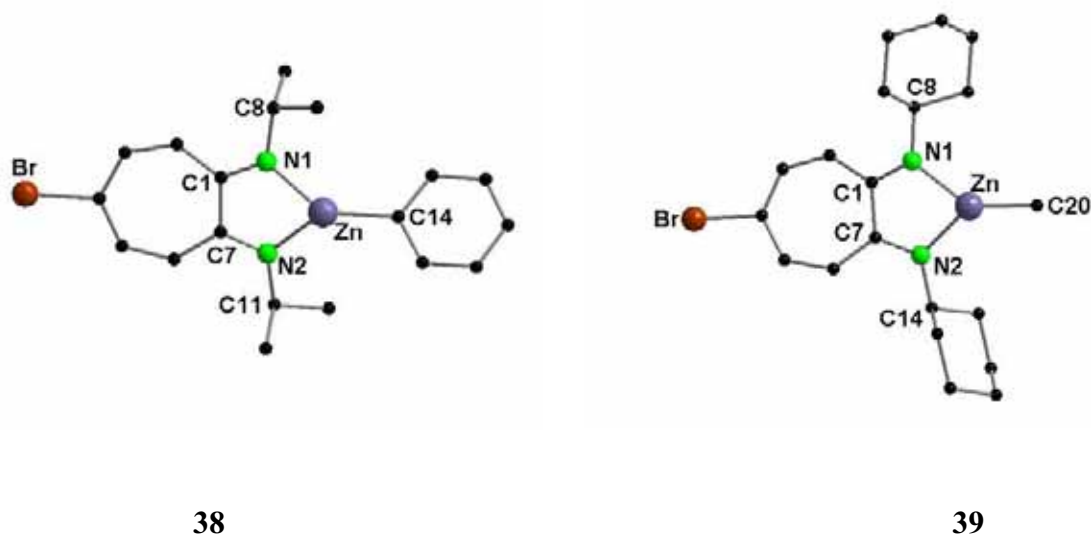
Insgesamt lassen sich aus den obigen Ergebnissen zwei Schlüsse ziehen: Die Katalyseaktivität der Komplexe ändert sich durch die Substitution der Abgangsgruppe mit Phenyl am Zink nicht wesentlich. Dagegen verlangsamt der Austausch der Methylgruppe durch die Bis(trimethylsilylamid)gruppe wie erwartet die Zyklisierung, da die Zink-Stickstoffbindung kovalenter als die Zink-Kohlenstoffbindung und die Abgangsgruppe sterisch anspruchsvoller ist.

### 3.4 *Kombination verschiedener Modifikationsmöglichkeiten*

#### 3.4.1 *Die Brom-substituierte {ATI}Zn-Komplexe 38 und 39*

Zunächst wiesen die Ergebnisse auf eine starke Aktivierung der Katalyseaktivität der Komplexe durch Bromsubstitution hin. Aus diesem Grund wurden die zwei neuen {ATI}Zn-Komplexe [ $\{\text{Br-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnPh}$ ] **38** und [ $\{\text{Br-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{ZnMe}$ ] **39** mit einem Bromatom als Substituenten am Ring dargestellt. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass die Brom-substituierten Komplexe thermisch instabil sind und sich im Verlauf der Katalyse bei den nötigen Temperaturen zersetzen. Beide Komplexe wurden in guten Ausbeuten (**38**: 80 %, **39**: 68 %) dargestellt, indem der korrespondierende Ligand mit  $\text{ZnMe}_2$  bzw.  $\text{ZnPh}_2$  umgesetzt wurde. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexliganden zeigen die im erwarteten Bereich liegenden Verschiebungen. Von beiden Komplexen wurden Einkristalle erhalten. Die Zinkatome sind trigonal planar durch ein C-Atom der Phenylgruppe bzw. der Methylgruppe und jeweils die beiden Stickstoffatome der Aminotroponiminatoliganden koordiniert (Abb. 3.8).

Verbindung **38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und **39** in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit jeweils vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Bindungslängen und -winkel der ATI-Gerüste liegen im erwarteten Bereich (Tab. 3.15). Die Abstände der Zinkatome zu den bindenden Kohlenstoffatomen (**38**: Zn-C14 195.5(3) pm; **39**: Zn-C20 193.8(3) pm) sind ebenfalls vergleichbar mit denen von Verbindung **1** (Zn-C14 194.1(5) pm). Die Cyclohexylgruppen von Verbindung **39** liegen im Festkörper in der Sesselkonformation vor.



**Abbildung 3.8:** Molekülstrukturen von **38** und **39** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

**Tabelle 3.15:** Raumgruppe und ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **38** und **39**

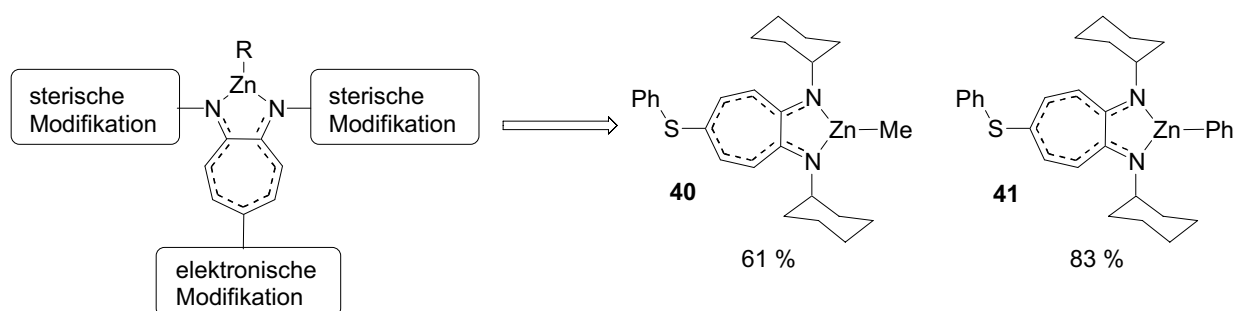
	<i>Komplex 38</i>	<i>Komplex 39</i>
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P-1$
Abstand Zn-N1 [pm]	197.1(2)	197.4(2)
Abstand Zn-N2 [pm]	197.7(2)	197.3(2)
Abstand Zn-C [pm]	195.5(3)	193.8(3)
Winkel N-Zn-N [°]	82.57(9)	82.40(9)
Winkel N1-Zn-C [°]	139.37(10)	139.84(12)
Winkel N2-Zn-C [°]	137.35(10)	137.61(12)

Auf eine Untersuchung der Katalyseaktivitäten wurde aufgrund der Instabilität der Komplexe bei den nötigen Katalysertemperaturen verzichtet.

### 3.4.2 Kombination der aktivsten Modifikationen an den Stickstoffatomen und am Ring

Wie in den oberen Kapiteln beschrieben, hatte die Substitution des Ursprungskomplexes **1** durch eine Phenylsulfanyl-Gruppe am Ring bzw. Cyclohexylgruppen an den Stickstoffatomen eine deutliche Steigerung der Aktivität der entsprechenden

{ATI}Zn-Spezies zur Folge. An der TU Berlin wurde der Ligand {PhS-ATI(Cy)<sub>2</sub>}H synthetisiert, bei dem beide Modifikationsmöglichkeiten vereint wurden.<sup>66</sup>



**Schema 3.11:** Kombination der elektronischen und sterischen Modifikation in den Komplexen **40** und **41**

Dieser Ligand wurde mit ZnMe<sub>2</sub> und ZnPh<sub>2</sub> umgesetzt und folgend die Komplexe [{PhS-ATI(Cy)<sub>2</sub>}ZnMe] **40** (61 %) und [{PhS-ATI(Cy)<sub>2</sub>}ZnPh] **41** (83 %) dargestellt. Die <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektren zeigen, dass die Verschiebungen der Signale der Komplexliganden im erwarteten Bereich liegen. Beide wurden zusätzlich durch Massenspektrometrie nachgewiesen. Von Komplex **40** wurden Einkristalle erhalten. Die Zinkatome sind trigonal planar durch die Methylgruppe und die beiden Stickstoffatome der Aminotroponiminatoliganden koordiniert. Verbindung **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 3.9). Die Bindungslängen und -winkel des ATI-Gerüsts liegen im erwarteten Bereich.



**Abbildung 3.9:** Molekülstruktur von **40** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

**Tabelle 3.16:** Raumgruppe und wichtigste Bindungslängen und -winkel von **40**

<i>Komplex 40</i>	
Raumgruppe	$P2_1/c$
Abstand Zn-N1 [pm]	198.2(4)
Abstand Zn-N2 [pm]	197.9(4)
Abstand Zn-C26 [pm]	193.5(5)
Winkel N1-Zn-N2 [°]	82.2(2)
Winkel N1-Zn-C26 [°]	137.5(2)
Winkel N2-Zn-C26 [°]	139.5(2)

Mit Hilfe des neuen Komplexes sollte untersucht werden, ob sich die einzelnen Effekte, also durch elektronischen Einfluss der Substituenten am aromatischen Ring und durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen, additiv zueinander verhalten. Zum Zeitpunkt des Abschlusses der Arbeit war eine erste Untersuchung der Aktivität des Katalysators noch nicht endgültig aussagekräftig. Erste Testreaktionen weisen darauf hin, dass sich die Effekte nicht additiv ergänzen, sondern bestenfalls die Aktivität im Bereich der Komplexe **2** und **24** liegt.

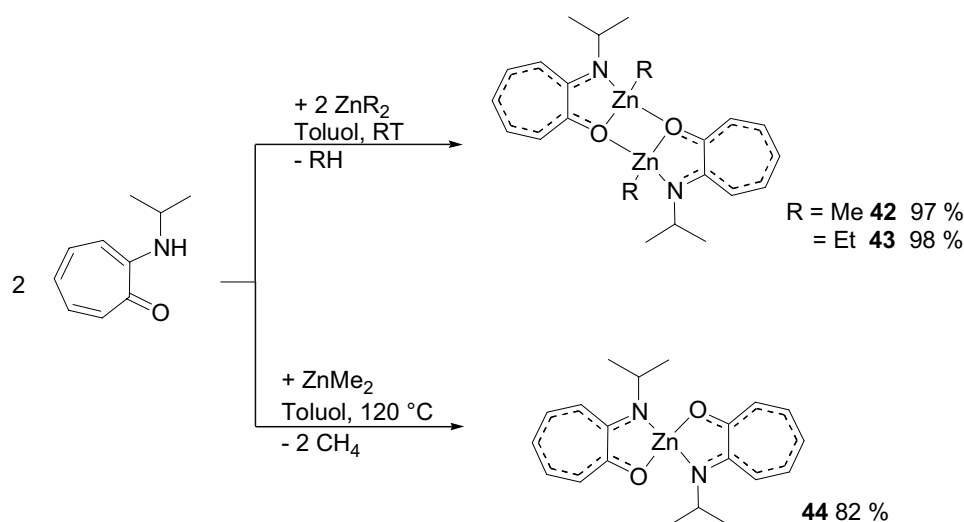
## 4 WEITERE LIGANDENSYSTEME FÜR DIE ZINKKATALYSIERTE HYDROAMINIERUNG

### 4.1 Katalytische Untersuchungen zu Aminotroponzinkkomplexen

#### 4.1.1 Synthese von $[\{AT(iPr)\}ZnR]_2$ ( $R = Me$ (**42**), $Et$ (**43**)) und $[\{AT(iPr)\}_2Zn]$ (**44**)

Nachdem die Effizienz des neuen Zink-Komplexes  $[\{ATI(iPr)\}ZnMe]$  **1** in der Katalyse der Hydroaminierung verschiedenster Substrate nachgewiesen wurde,<sup>65</sup> bot es sich an, von der Ligandenvorstufe von  $\{ATI(iPr)\}H$ , dem Aminotropon (ATH), ebenfalls Zinkalkylkomplexe darzustellen und auf ihre Katalyseaktivität zu untersuchen.<sup>74,65</sup> Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen zu homoleptischen Aminotroponzinkverbindungen<sup>75</sup> und keine in denen Zinkorganyle des Liganden beschrieben werden.

Die Darstellung der Methyl- bzw. Ethyl-Zink-Komplexe  $[\{AT(iPr)\}ZnR]$  ( $R = Me$  (**42**),  $Et$  (**43**)) und des homoleptischen Komplexes  $[\{AT(iPr)\}_2Zn]$  (**44**) erfolgte durch *Nils Meyer* aus unserer Gruppe und soll deswegen hier nur kurz besprochen werden.<sup>76</sup>



**Schema 4.1:** Darstellung von  $[\{AT(iPr)\}ZnR]_2$  ( $R = Me$  (**42**),  $Et$  (**43**)) und  $[\{AT(iPr)\}_2Zn]$  (**44**).

<sup>74</sup> N. Meyer, K Löhnwitz, A. Zulys, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 3730.

<sup>75</sup> A. Mori, R. Mori, M. Takemoto, S. Yamamoto, D. Kuribayashi, K. Uno, K. Kubo, S. Ujii, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3005.

<sup>76</sup> N. Meyer, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2007**.

Die Komplexe **42** und **43** wurden nahezu quantitativ dargestellt, indem Isopropylaminotropon  $\{AT(iPr)\}H$  bei Raumtemperatur mit Dimethyl- oder Diethylzink umgesetzt wurde. Erfolgt die Reaktion bei 120 °C äquimolar mit Dimethylzink in Toluol, erfolgt eine Weiterreaktion zu dem homoleptischen Komplex **44**. Da diese bereits publizierte Verbindung katalytisch inaktiv ist, wird auf eine weitere Besprechung von **44** verzichtet.<sup>76,74</sup>

Die Verbindungen **42** und **43** zeigen im Festkörper eine dimere Struktur (Abb. 4.1). Die zwei Einheiten sind über einen Zn-O-Zn'-O'-Ring miteinander verbunden. Ähnlich wie bei den homoleptischen  $[\{ATI(iPr)\}_2Zn]$ -Komplexen sind die Zinkatome in beiden Verbindungen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Verbindung **42** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und Verbindung **43** in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Die Bindungswinkel- und -längen liegen im erwarteten Bereich.

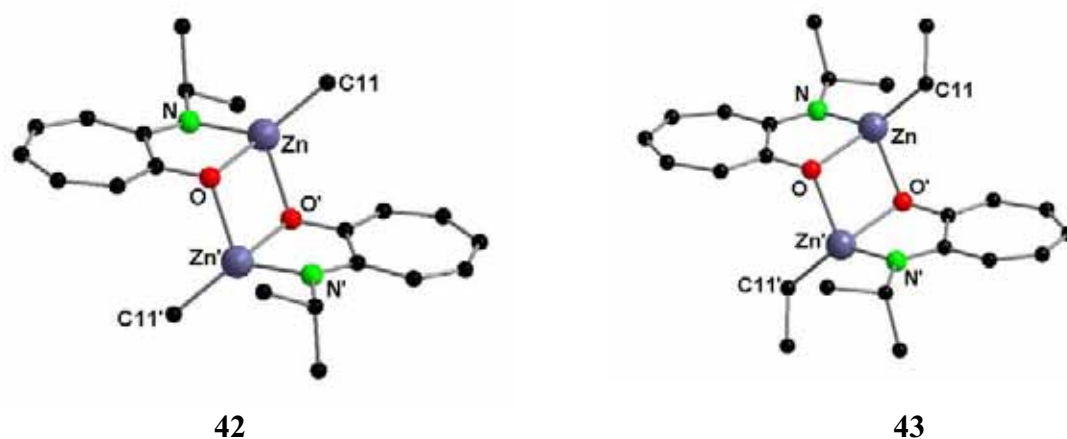


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von **42** und **43** im Festkörper ohne die Darstellung der Wasserstoffatome

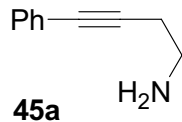
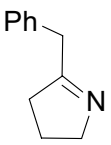
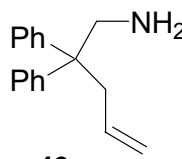
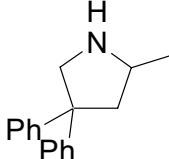
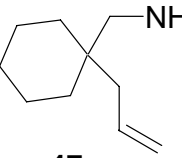
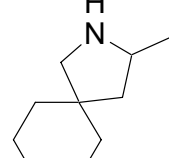
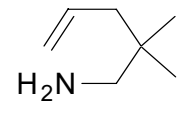
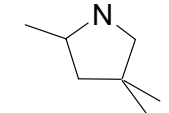
#### 4.1.2 Hydroaminierung nicht aktivierter Aminoalkine und -olefine durch $[\{AT(iPr)\}ZnR]_2$

Die neuen Aminotroponzinkalkylkomplexe **42** und **43** wurden auf ihre Katalyseaktivität in der intramolekularen Hydroaminierung von nicht aktivierten, primären Aminoolefinen und -alkinen hin untersucht und in ihrer Effizienz mit **1** verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Testreaktionen mit den terminalen Aminoolefinen **46a-48a** wurden bei 120 °C durchgeführt; die Testreaktion mit dem Aminoalkin **45a** bei 60 °C. Alle Reaktionen wurden im NMR-Maßstab in  $C_6D_6$  ohne zusätzlichen Cokatalysator umgesetzt und verliefen regiospezifisch. Die Substrate **46a-48a** unterscheiden sich in ihrer Substitution in  $\beta$ -Position: Substrat **46a** trägt an seinem Rückrat mit zwei Phenylgruppen den größten sterischen Anspruch. Substrat **47a** ist in  $\beta$ -Position mit einer Cyclohexylgruppe substituiert und **48a** mit

zwei Methylgruppen. Die Zyklisierung der Aminoolefine ist durch den *Thorpe-Ingold-Effekt*<sup>77,78</sup> beeinflusst, der eine Vorkrümmung des Substrates hin zu seiner reaktiven Konformation bewirkt. Diese Erhöhung der Reaktivität steigt mit dem sterischen Anspruch der Substituenten in  $\beta$ -Position. Die Ergebnisse der Testreaktionen sind entsprechend: Alle Aminoolefine lassen sich in moderaten bis guten Zeiten zyklisieren. Die Reaktionszeiten steigen mit sinkendem sterischen Anspruch in  $\beta$ -Position. So wird für die Hydroaminierung von Substrat **48a** eine Reaktionszeit von mindestens 65 Stunden bei einer Katalysatorbeladung von 10 Mol% bezogen auf das Substrat benötigt (Einträge 10-12). Das sterisch begünstigte Substrat **46a** benötigt bei einer vergleichbaren Katalysatorbeladung maximal 12 Stunden (Eintrag 4).

**Tabelle 4.1:** Vergleich der Katalyseeffizienz von **1** mit **42** und **43**

Eintrag	Substrat	Produkt	Kat	Zn-Kat [Mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	 <b>45a</b>	 <b>45b</b>	<b>1<sup>a</sup></b>	5	58	quant.
2			<b>42<sup>a</sup></b>	10	10	quant.
3			<b>43<sup>a</sup></b>	5	31	quant.
4	 <b>46a</b>	 <b>46b</b>	<b>1<sup>b</sup></b>	2	42	98
5			<b>42<sup>b</sup></b>	10	12	quant.
6			<b>43<sup>b</sup></b>	2	13	92
7	 <b>47a</b>	 <b>47b</b>	<b>1<sup>b</sup></b>	5	28	quant.
8			<b>42<sup>b</sup></b>	10	72	quant.
9			<b>43<sup>b</sup></b>	10	50	97
10	 <b>48a</b>	 <b>48b</b>	<b>1<sup>b</sup></b>	10	110	quant.
11			<b>42<sup>b</sup></b>	10	90	quant.
12			<b>43<sup>b</sup></b>	10	65	quant.

Reaktionstemperatur: <sup>a</sup>60 °C, <sup>b</sup>120 °C

<sup>77</sup> A.J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183.

<sup>78</sup> L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1.



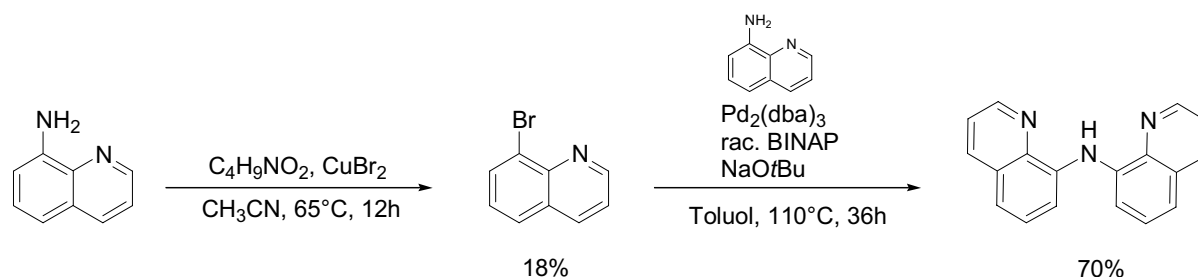
Ein Vergleich der Katalysatoren **42** und **43** mit Verbindung **1** zeigt, dass die Aktivitäten zwar im gleichen Bereich liegen, aber substratabhängig sind. So benötigt Komplex **1** bei der Zyklisierung von Substrat **46a** bei gleicher Katalysatorbeladung etwa 3.5-mal so lang wie die Aminotroponzinkalkylkomplexe **42** und **43**. Das Cyclohexyl-substituierte Substrat **47a** wird dagegen von Komplex **1** am schnellsten umgesetzt. Die Zyklisierungszeiten sind halb so lang wie bei **42**, während **43** sogar 2.5-mal so lang für einen vollständigen Umsatz benötigt. Bei dem sterisch ungünstigsten Substrat **48a** ist mit 65 Stunden Komplex **43** der am deutlichsten aktivste Katalysator. Sowohl **42** (90 Stunden) als auch **1** (110 Stunden) benötigen deutlich länger für die Zyklisierung zu **48b**. Eine Tendenz ist daher nicht erkennbar. Dieses Ergebnis wird letztlich auch durch die Testreaktionen mit dem Aminoalkin **45a** bestätigt. Der aktivste Katalysator ist der Zinkethylkomplex **43**, der weniger als halb so lang für die Zyklisierung benötigt als sein Methylhomolog **42**. Komplex **1** liegt mit seiner Aktivität zwischen den beiden Aminotroponzinkkomplexen.

Aus den Testreaktionen lassen sich insgesamt drei Schlüsse ziehen: Zum einen zeigte sich, dass die Aminotroponzinkalkylkomplexe in ihren Aktivitäten in einem vergleichbaren Bereich wie  $[\{ATI(iPr)\}ZnMe]$  **1** liegen. Desweiteren war bei den meisten Substraten jeweils ein anderer Katalysator der aktivste, so dass man davon ausgehen kann, dass die Aktivität der Katalysatoren auch substratspezifisch ist. Als letztes lässt sich eine Tendenz ausmachen, nach der der Ethyl-substituierte Aminotroponzink-Komplex **43** etwas aktiver ist als der Methyl-substituierte Komplex **42**.

## 4.2 Katalytische Untersuchungen zu [Di-(Bis(8-chinolinyl)amido)zink](49)

### 4.2.1 Darstellung des Liganden

Ein weiteres Aminoligandensystem, das auf seine Katalyseaktivität untersucht werden sollte, war Bis(8-chinolinyl)amin. Die Darstellung des Liganden ist im Schema 6.1 dargestellt. Im ersten Schritt wurde 8-Aminochinolin durch eine substitutive Deaminierung mit Hilfe von *tert*-Butylnitrit und CuBr<sub>2</sub> zu 8-Bromochinolin umgesetzt.<sup>79,80</sup> Die Darstellung von Bis(8-chinolinyl)amin erfolgte anschließend über eine Pd-katalysierte aromatische Substitution mit 8-Aminochinolin.<sup>81</sup>



**Schema 4.2:** Darstellung des Bis(8-chinolinyl)aminliganden

### 4.2.2 Darstellung von Komplex 49

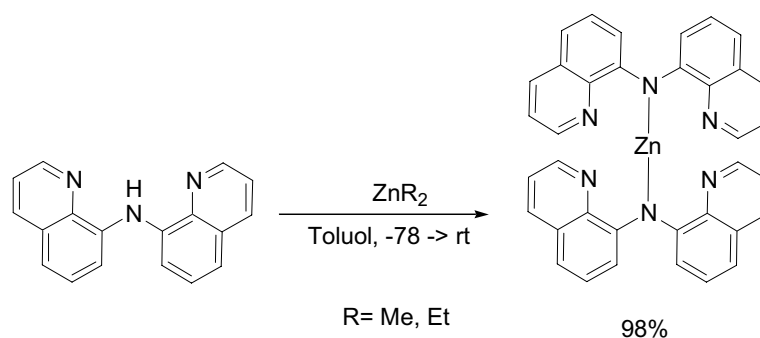
Die Darstellung von [{Bis(8-chinolinyl)amido}methylzink] war nicht möglich. Der wahrscheinlich als Zwischenprodukt intermediär gebildete heteroleptische Komplex reagierte direkt weiter zum literaturbekannten, homoleptischen Komplex [Di-(Bis(8-chinolinyl)amid)zink] (49).<sup>82</sup> Anders als bei *Lahiri et al.*, bei denen der Ligand mit Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O umgesetzt wurde, konnte Verbindung 49 quantitativ dargestellt werden, indem Bis(8-chinolinyl)amin mit ZnMe<sub>2</sub> oder ZnEt<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht wurde (Schema 4.3). Die Ausbeute konnte im Vergleich mit der Literatur auf diesem Syntheseweg von 58 % auf 98 % erhöht werden.

<sup>79</sup> M. P. Doyle, B. Siegfried, J. F. Jr. Dellaria, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2426.

<sup>80</sup> K. Wada, T. Mizutani, S. Kitagawa, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5123.

<sup>81</sup> J. C. Peters, S. B. Harkins, S. D. Brown, M. W. Day, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5083.

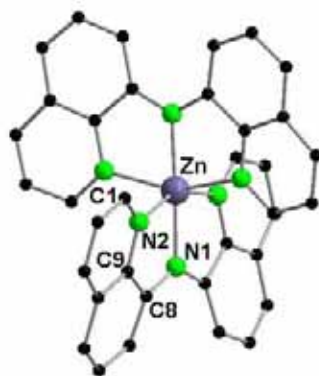
<sup>82</sup> D. Maiti, H. Paul, N. Chanda, S. Chakraborty, B. Mondal, V. G. Puranik, G. K. Lahiri, *Polyhedron* **2004**, *23*, 831.



**Schema 4.3:** Darstellung von Verbindung **49**

Der Komplex wurde vollständig charakterisiert und die in der Literatur fehlende Analytik vervollständigt.

Komplex **49** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Komplexmolekülen und vier THF-Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 5.1). Das Zinkatom ist durch sechs Stickstoffatome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Zink-Stickstoff-Abstände sind in dieser Koordination mit Zn-N1 206.80(14) pm bzw. Zn-N2 219.95(14) pm im Vergleich zu den tetraedrisch koordinierten [(ATI)<sub>2</sub>Zn]-Komplexen deutlich vergrößert, bei denen er im Schnitt zwischen 197-202 pm liegt (Tab. 4.2).



**Abbildung 4.2:** Molekülstruktur von **49** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome)

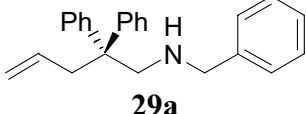
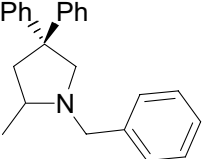
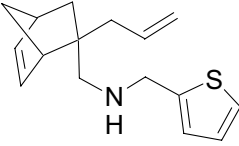
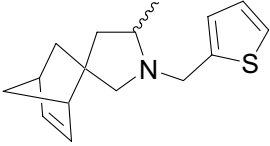
**Tabelle 4.2:** Raumgruppe und wichtigste Bindungslängen und -winkel von **49**

<i>Komplex 49</i>	
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Abstand Zn-N1 [pm]	206.80(14)
Abstand Zn-N2 [pm]	219.95(14)
Winkel N1-Zn-N2 [°]	77.03(5)
Winkel Zn-N1-C8 [°]	117.24(11)
Winkel Zn-N2-C1 [°]	128.14(12)

#### 4.2.3 Hydroaminierung mit Komplex 49

Überraschenderweise zeigte auch der Komplex **49**, bei dem das Zink sechsfach koordiniert ist, bei ersten Testreaktionen mit Cokatalysator katalytische Aktivität bei der Zyklisierung von dem sehr reaktiven Substrat **29a** (Tab. 4.3). So ist das Substrat **29a** innerhalb von 20 Stunden zu 97% zu dem zyklischen Produkt **29b** umgesetzt worden. Die Hydroaminierung von dem eher unreaktiven, sterisch anspruchsvollen Substrat **15a**<sup>66</sup> blieb jedoch ohne jeglichen Umsatz. Da diese wenn auch sehr geringe katalytische Aktivität von Komplex **49** wegen seiner ausgeprägten sterischer Abschirmung des Metallzentrums ungewöhnlich erschien, wurde eine Testreaktion durchgeführt, bei der lediglich 2.5 Mol% des Cokatalysators [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] verwendet wurden. Nach 20 Stunden waren 94 % des Substrats zyklisiert, was im Fehlerintervall verglichen zu der nahezu identischen Reaktionszeit von Komplex **37** liegt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Komplex **49** doch katalytisch inaktiv ist. Gleichzeitig weist der Cokatalysator offensichtlich eine geringfügige Aktivität - möglicherweise durch Säurekatalyse - auf. Weitere von der Arbeitsgruppe Blechert durchgeführte Testreaktionen bestätigten die geringfügige Eigenaktivität des Cokatalysators.<sup>66</sup>

**Tabelle 4.3:** Katalytische Testreaktionen von Komplex **49** im Vergleich mit Verbindung **1** und dem Cokat. [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

Eintrag	Substrat	Produkt	Kat	Zeit [h]	Umsatz <sup>a</sup> [%]
1	 <b>29a</b>	 <b>29b</b>	<b>1</b>	1.6	quant.
2			<b>49</b>	20	97
3			<b>Cokat.</b>	20	94
4	 <b>15a</b>	 <b>15b</b>	<b>1</b>	7	88
5			<b>49</b>	120	0
6			<b>Cokat.</b>	120	0

Reaktionsbedingungen: 2.5 Mol% von Kat. und 2.5 Mol% von Cokat. in 0.5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 °C. <sup>a</sup>Nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR.

### 4.3 Darstellung und katalytische Untersuchung von BDI-Zink-Komplexen

Obwohl die Synthese der Metallkomplexe der  $\beta$ -Diimin-Liganden (BDI) der Art “(BDI)<sub>2</sub>M“ (M= Co, Ni, Cu, Zn) (Schema 4.4 (I)) schon seit den späten sechziger Jahren bekannt ist,<sup>83,84,85</sup> fanden die Komplexe bis in die Mitte der achtziger Jahre, als die Reaktion von Nitrilen mit Metallalkylen zur Bildung von BDI-Komplexen *in situ* bekannt wurde (Schema 4.4 (II)),<sup>86,87,88,89,90</sup> nur selten in der anorganischen Synthese Anwendung. Seit Mitte der neunziger Jahre wächst nun stetig die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit strukturellen Aspekten der Liganden,<sup>91,92,93,94,95,96,97,98</sup> ihrer Darstellung (Schema 4.4 (III)) und mit dem katalytischen Verhalten der neuen Komplexe beschäftigen.<sup>99,100,101,102,103</sup> So sind ebenfalls schon eine Reihe an BDI-Zn-Komplexen bekannt, die ihre Anwendung in der Katalyse, insbesondere der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden, gefunden haben.<sup>104</sup> Die Katalyse der Hydroaminierung durch BDI-Zn-Komplexe ist bisher noch nicht untersucht worden.

<sup>83</sup> J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1408.

<sup>84</sup> S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1903.

<sup>85</sup> C. L. Honeybourne, G. A. Webb, *Chem. Commun.* **1968**, 739.

<sup>86</sup> J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, 5, 443.

<sup>87</sup> D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5868.

<sup>88</sup> D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *Organometallics* **1989**, 8, 2570.

<sup>89</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. S. Liu, *Chem. Commun.* **1994**, 2637.

<sup>90</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, D.-S. Liu, R. Sablong, S. Tian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2301.

<sup>91</sup> B. X. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, 17, 3070.

<sup>92</sup> C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9384.

<sup>93</sup> W. Clegg, S. J. Coles, E. K. Cope, F. S. Mair, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 796.

<sup>94</sup> P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7270.

<sup>95</sup> P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6331.

<sup>96</sup> C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1999**, 1433.

<sup>97</sup> V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7120.

<sup>98</sup> P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, S. Tian, *Chem. Commun.* **1994**, 2691.

<sup>99</sup> M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 203.

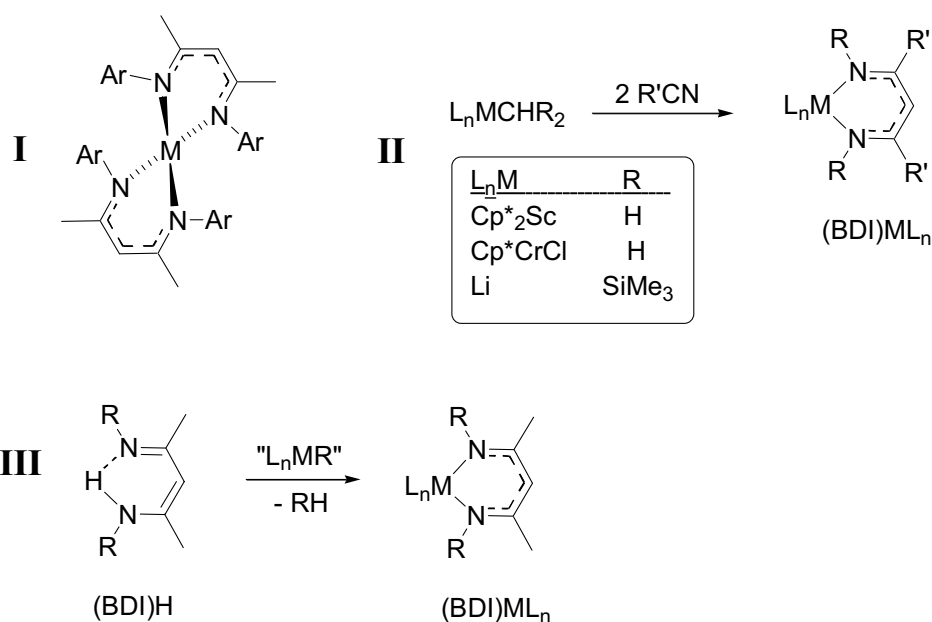
<sup>100</sup> J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, 16, 1514.

<sup>101</sup> W. K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, 17, 4541.

<sup>102</sup> V. C. Gibson, P. J. Maddox, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 1651.

<sup>103</sup> R. Vollmerhaus, M. Rahim, R. Tomaszewski, S. Xin, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2000**, 19, 2161.

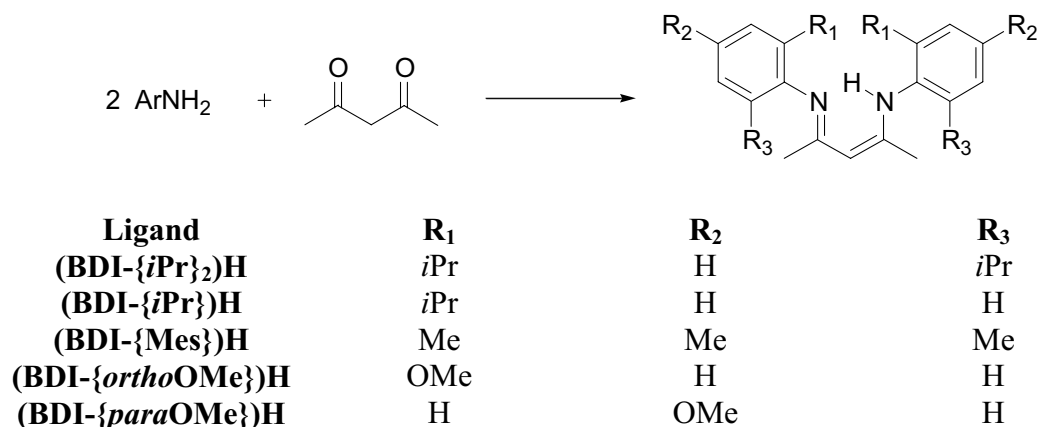
<sup>104</sup> M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.



Schema 4.4: BDI-Komplexe

#### 4.3.1 Darstellung der Liganden

Einer der wichtigsten Vorteile an den BDI-Liganden ist, dass die elektronischen und sterischen Effekte auf die Katalyse durch entsprechendes Ligandendesign, z. B. der Variation der Substituenten an den aromatischen Ringen des Liganden, untersucht werden können. Schema 4.5 gibt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden. Diese wurden dargestellt, indem zwei Äquivalente des entsprechenden Anilinderivats mit einem Äquivalent Pentan-2,4-dion in Toluol mit katalytischem Anteil an *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt wurden.<sup>105</sup> Man erhält die neutralen BDI-Liganden in Ausbeuten von ca. 80 %.<sup>104</sup>



Schema 4.5: Darstellung der BDI-Liganden

<sup>105</sup> D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafé, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Dalton Trans.* **2003**, 1083.

Von dem literaturbekannten Liganden (BDI-*ortho*OMe)<sub>2</sub>H konnten Einkristalle erhalten werden. (BDI-*ortho*OMe)<sub>2</sub>H kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 4.3). Die Bindungslängen und -winkel des Liganden liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungslänge N1-C2 (136.3(2) pm) liegt im erwarteten Bereich für eine C<sub>sp2</sub>-N-Einfachbindung (Literaturwert: 136 pm).<sup>106</sup> Die N2-C3-Bindungslänge (129.9(2) pm) ist wesentlich kürzer und zeigt somit deutlichen Doppelbindungscharakter (Literaturwert: 128 pm).<sup>106</sup> Ähnlich wie bei den ATI-Homologen sollte hier wiederum eine Tautomerie in Lösung vorliegen. Der Abstand zwischen N2 und H1a liegt bei 199 pm und weist damit deutlich auf eine Wasserstoffbrückenbindung hin (Literaturwert: H<sup>δ+</sup>⋯N<sup>δ-</sup> = 180-240 pm).<sup>107</sup>



**Abbildung 4.3:** Molekülstruktur von (BDI-*ortho*OMe)<sub>2</sub>H im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen: N1-C2 136.3(2) pm, N2-C3 129.9(2) pm.

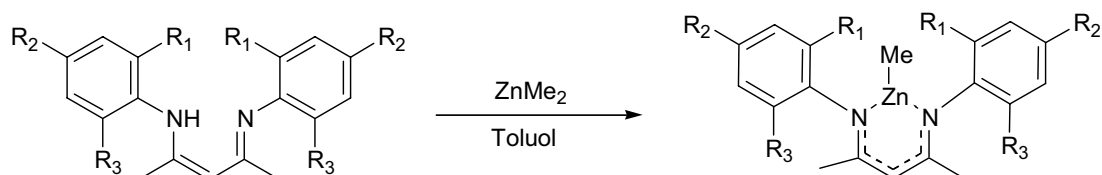
#### 4.3.2 Darstellung der [{BDI}ZnMe]-Komplexe 50-54

Die Darstellung der Komplexe wurde in Zusammenarbeit mit *Nils Meyer* und *Mustafa Biyikal* von der TU Berlin durchgeführt. Die synthetisierten BDI-Liganden wurden mit ZnMe<sub>2</sub> umgesetzt und die heteroleptischen [{BDI}ZnMe]-Komplexe **50-54** in sehr hohen Ausbeuten erhalten (Schema 4.6).

<sup>106</sup> J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, **1985**,.

<sup>107</sup> W. C. Hamilton, J. C. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, New York **1986**,.



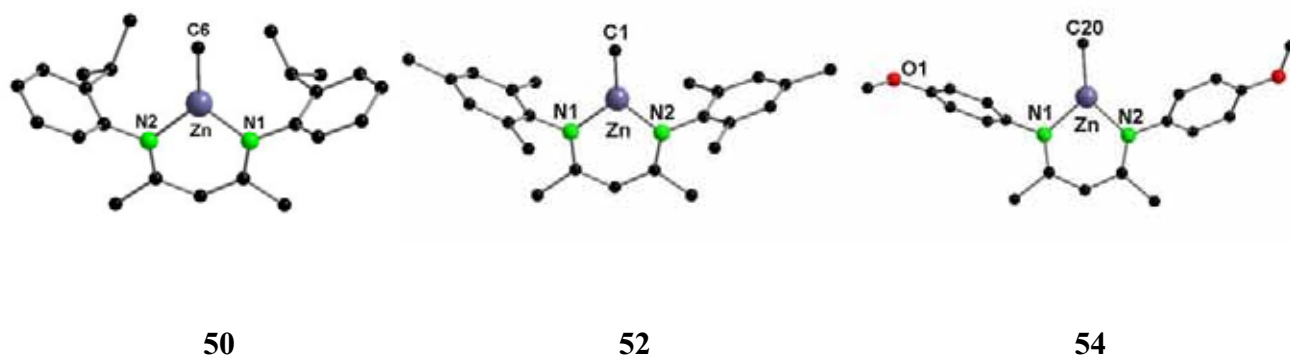


$R_1$	$R_2$	$R_3$	Komplex/Ausbeute
<i>i</i> Pr	H	H	<b>50</b> / quant.
<i>i</i> Pr	H	<i>i</i> Pr	<b>51</b> / quant.
Me	Me	Me	<b>52</b> / quant.
OMe	H	H	<b>53</b> / 86%
H	OMe	H	<b>54</b> / 90%

**Schema 4.6:** Darstellung der BDI-Zn-Komplexe

Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit den  $[\{\text{ATI}\}\text{ZnMe}]$ -Komplexen zeigt, dass die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Zn-CH<sub>3</sub>-Gruppen noch stärker ins Hochfeld verschoben sind. Während das Signal der Zn-CH<sub>3</sub>-Gruppe im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei den  $[\{\text{ATI}\}\text{ZnMe}]$ -Komplexen um  $\delta = -10$  ppm erscheint, liegt es bei den  $[\{\text{BDI}\}\text{ZnMe}]$ -Komplexe um  $\delta = -20$  ppm.

Von Komplex  $[(\text{BDI-}\{i\text{Pr}\})\text{ZnMe}]$  **50** konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Datensatz war jedoch aufgrund von Zwillingsproblemen unvollständig und konnte nicht zu einer vollständigen Verfeinerung der Struktur von **50** genutzt werden. Die einzelnen Bindungszusammenhänge konnten jedoch erkannt und visuell dargestellt werden. Von dem von *Mustafa Biyikal* synthetisierten Komplex **52** konnten ebenso Kristalle erhalten werden, wie von dem von *Nils Meyer* synthetisierten Komplex **54** und die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse vollständig gelöst werden. Beide werden ebenfalls nur visuell in Abbildung 4.4 dargestellt.



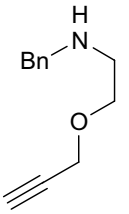
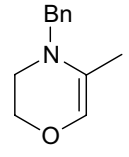
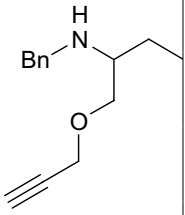
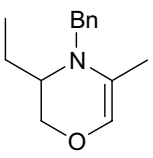
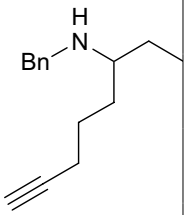
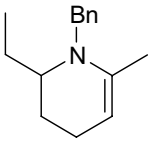
**Abbildung 4.4:** Molekülstruktur der Verbindungen **50**, **52** und **54**

### 4.3.3 Hydroaminierung mit den Komplexen 50-54

Erste Testreaktionen wurden an der TU Berlin durchgeführt. Da die Untersuchung der Aktivität der neuen Komplexe noch nicht abgeschlossen ist, soll auf diese nur kurz eingegangen werden.

Alle Testreaktionen wurden bei 120 °C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im NMR-Maßstab mit einer Katalysatorbeladung von jeweils 2.0 Mol% in Bezug auf das Substrat ohne zusätzlichen Cokatalysator durchgeführt. Es wurden die drei Aminoalkine **55a-57a** durch die neuen Komplexe katalytisch zyklisiert (Tab. 4.4). **55a** und **56a** tragen eine Etherfunktion am Rückrat und unterscheiden sich in der Substitution in  $\alpha$ -Position zum Stickstoffatom. Substrat **57a** hat bis auf die Sauerstoffsubstitution eine ähnliche Morphologie wie Substrat **56a**. Erste Ergebnisse der Testreihen weisen darauf hin, dass die Aktivität der Komplexe ähnlich substratspezifisch ist wie die der Aminotroponkomplexe: Das Substrat **55a** wird von Komplex **51** am schnellsten umgesetzt. Die Zyklisierungszeiten der übrigen Komplexe sind mindestens 2.5-mal länger. Dagegen wird Substrat **56a** von Komplex **50** mit einer Reaktionszeit von 20 Stunden am schnellsten zyklisiert. Komplex **52** zeigt mit 28 Stunden Reaktionszeit eine vergleichbar gute Aktivität. Die übrigen Komplexe benötigen fast viermal so lang für einen annähernd vollständigen Umsatz. Substrat **57a** wird schließlich von Komplex **54** in zwölf Stunden Reaktionszeit am schnellsten umgesetzt. Die anderen Komplexe benötigen für einen annähernd quantitativen Umsatz mindestens die dreifache Reaktionszeit.

**Tabelle 4.4:** Katalytische Hydroaminierung durch die Komplexe **50-54**

<i>Eintrag</i>	<i>Substrat</i>	<i>Produkt</i>	<i>Kat</i>	<i>Zeit [h]</i>	<i>Umsatz [%]</i>
1	 <b>55a</b>	 <b>55b</b>	<b>50</b>	77	97
2			<b>51</b>	28	quant.
3			<b>52</b>	60	quant.
4			<b>53</b>	77	quant.
5			<b>54</b>	77	94
6	 <b>56a</b>	 <b>56b</b>	<b>50</b>	20	quant.
7			<b>51</b>	82	99
8			<b>52</b>	28	quant.
9			<b>53</b>	82	82
10			<b>54</b>	82	92
11	 <b>57a</b>	 <b>57b</b>	<b>50</b>	38	quant.
12			<b>51</b>	38	quant.
13			<b>52</b>	38	81
14			<b>53</b>	38	77
15			<b>54</b>	12	quant.

Reaktionstemperatur: 120 °C

Der sterische und elektronische Einfluss der Substituenten am Ligandensystem ist somit vermutlich komplex und substratabhängig, so dass keine Tendenz festgestellt werden kann, welches Substitutionsmuster die Katalysatoren aktiver macht.

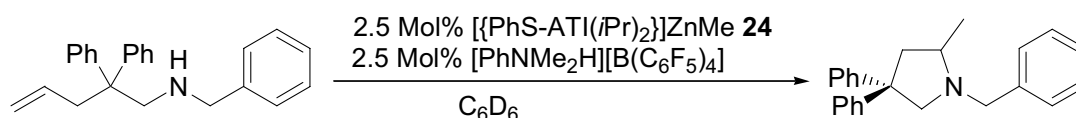
## **5 BEOBACHTUNGEN BEI DER KATALYSE, MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN UND INTERPRETATION**

Bereits im Vorfeld waren die Reaktionsbedingungen – Temperatur, Lösemittel und der Zusatz des Cokatalysators – für Verbindung **1** in Zusammenarbeit mit der *Arbeitsgruppe Blechert* optimiert worden.<sup>65,66</sup> In den bisherigen katalytischen Untersuchungen zu allen in dieser Arbeit aufgeführten Komplexe konnte zudem festgestellt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierungen sowohl von der Struktur des Substrates als auch des Liganden abhängig ist. So haben sowohl sterische als auch elektronische Variationen im Ligandengerüst einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auch auf den Umsatz.

In weiteren mechanistischen Untersuchungen sollte festgestellt werden, ob die neu synthetisierten und aktiveren Komplexe auch bei niedrigeren Temperaturen moderate bis gute Umsätze zeigen. Zusätzlich sollten Untersuchungen der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies durchgeführt werden, die aus Reaktion von Katalysator mit Cokatalysator bildet wird. Bei vielen katalytischen Testreaktionen wurde oftmals sowohl bei der Katalyse durch {ATI}Zn-Spezies als auch durch andere Ligandensysteme die Bildung eines Metallspiegels beobachtet. Dieses Phänomen sollte ebenfalls anhand von Testreaktionen geklärt werden.

### 5.1 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Katalyseaktivität von der Temperatur wurde das Substrat Benzyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin **29a** und als Katalysator Verbindung **24** verwendet (Schema 5.1).



**Schema 5.1:** Reaktionsbedingungen bei den Testreaktionen zur Abhängigkeit der Katalyseaktivität von **24** von der Temperatur.

Bis auf die Temperatur wurden die Reaktionsbedingungen entsprechend den bisherigen Katalysen eingehalten. Es zeigte sich, dass die Katalyse auch bei niedrigeren Temperaturen in moderaten Reaktionsgeschwindigkeiten stattfindet (Tab. 5.1).

**Tabelle 5.1:** Abhängigkeit der Katalyseaktivität von **24** von der Temperatur.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
80	0.75	quant.
60	0.92	91
40	2	91
RT	13-30	20-90

Bei einer Temperaturerniedrigung auf 60 °C benötigt man für einen fast vollständigen Umsatz lediglich zehn Minuten länger. Bei weiterer Temperaturerniedrigung auf 40 °C wird im Vergleich zu 80 °C für einen annähernd vollständigen Umsatz fast dreimal soviel Zeit benötigt. Dies kann wahrscheinlich daran liegen, dass sich bei Temperaturen unterhalb von 60 °C ein Zweiphasengemisch noch unbekannter Zusammensetzung bildet, so dass die Reaktion nicht mehr optimal in einer homogenen Lösung verläuft. Eine Reaktion bei Raumtemperatur findet ebenfalls statt. Jedoch sind der Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich abhängig davon, wie oft das heterogene

Reaktionsgemisch mechanisch durchmischt wurde, um so die Reaktionsoberflächen zu vergrößern.

Folglich lässt sich schlussfolgern, dass die Katalyse der Hydroaminierung auch bei tieferen Temperaturen bishin zur Raumtemperatur abläuft. Demnach könnte ab einer bestimmten Temperatur offenbar keine homogene, sondern eine heterogene Katalyse stattfinden.

## 5.2 Untersuchungen zum Cokatalysator $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Blechert* wurden Untersuchungen durchgeführt, um zu ermitteln, wie sich der Cokatalysator auf die Katalyse auswirkt.<sup>66,108</sup> Die wichtigsten Ergebnisse (Vgl. Beispiele in Tabelle 5.2) sollen hier im Hinblick auf ein besseres Verständnis für die katalytischen Zusammenhänge kurz vorgestellt werden:

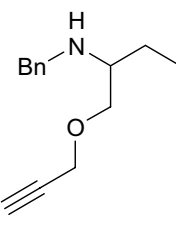
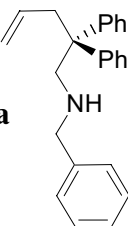
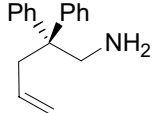
- Bei hohen Temperaturen zyklisieren viele Aminoalkine auch in Abwesenheit eines Katalysators mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit.
- Der Katalysator **1** zeigt eine Aktivität, die nur geringfügig über der unkatalysierten, thermischen Zyklisierung der Aminoalkine liegt.
- Der Cokatalysator weist ebenfalls eine Eigenaktivität bei der Zyklisierung von Aminoalkine und sekundären Aminoolefinen auf. Er zeigt aber keine Eigenaktivität bei der Hydroaminierung von primären Aminoolefinen.
- Katalysator **1** zeigt bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit der Testreaktion mit dem Cokatalysator keine Aktivität für die Zyklisierung sekundärer Aminoolefine.
- Die Verwendung eines 1:1-Gemisches aus Katalysator **1** und Cokatalysator führt zu einer drastisch gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den oben beschriebenen Testreihen.

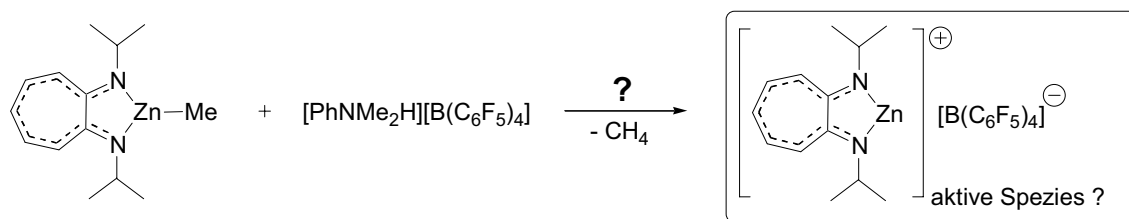
Um den größeren Anwendungsbereich der neuen Katalysatoren im Vergleich zu **1** zu demonstrieren, wurden überwiegend Aminoolefine anstatt der Aminoalkine zyklisiert und die Reaktionstemperaturen von 120 °C auf 80 °C gesenkt.

Bei weiteren Untersuchungen sollte die sich bildende katalytisch aktive Spezies aus  $[{ATI}ZnMe]$  und Cokatalysator isoliert werden. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zeigten, dass sich während der Katalyse Methan bildet, so dass zu vermuten war, dass die Ammoniumgruppe des Cokatalysators als Protonenquelle für die Methylgruppe des Zink-Katalysators dient. Die  $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Gruppe würde dann als Gegenion für das sich möglicherweise bildende  ${ATI}Zn$ -Kation fungieren (Schema 5.2). Das Zwischenprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden. Ein ESI-Spektrum des Reaktionsgemisches  $[{ATI}ZnMe]/Cokatalysator$  (1:1) lieferte lediglich den Nachweis des Gegenions  $[B(C_6F_5)_4]^-$  und hat damit keine Aussagekraft.

<sup>108</sup> D. Hollmann, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin, 2005.

Tabelle 5.2: Untersuchungen zum Cokatalysator

Katalysator	Konz. [Mol%]	Substrat	Temp. [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
ohne	-	 <b>56a</b>	120	16	28
<b>1</b>	1		120	16	34
Cokat.	1		120	16	78
<b>1</b> /Cokat. 1:1	1		120	< 2	quant.
<b>1</b>	2.5	 <b>29a</b>	80	20	Kein Umsatz
Cokat.	2.5		80	20	94
<b>1</b> /Cokat. 1:1	2.5		80	0.75	quant.
<b>1</b>	10	 <b>46a</b>	120	12	quant.
Cokat.	10		120	12	Kein Umsatz



Schema 5.2: Darstellung der möglichen aktiven Spezies



### 5.3 Untersuchungen zum Zinkspiegel

Bei vielen katalytischen Testreaktionen wurde oftmals sowohl bei der Katalyse durch {ATI}Zn-Spezies als auch durch andere Katalysatorensysteme auf Zn-Basis die Bildung eines Metallspiegels im NMR-Röhrchen beobachtet. Dieser Metallspiegel konnte mittels Pulverdiffraktometrie als elementares Zink identifiziert werden. Der Zinkspiegel trat größtenteils erst nach vollständiger Zyklisierung des entsprechenden Aminoolefins auf. In Ausnahmefällen war er auch schon vor Beendigung der Hydroaminierung sichtbar. Jedoch fand anschließend aber keine weitere Reaktion statt. Daher wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet, um herauszufinden, unter welchen Bedingungen es zu der Entstehung des Zinkspiegels kommt (Tab. 5.2).

Wie erwartet war bei der Zyklisierung des Substrates **29a** unter Anwesenheit von **1** und dem Cokatalysator nach vollständiger Katalyse der Zinkspiegel zu beobachten (Eintrag 1). Das Erhitzen von Cokatalysator und **1** ohne ein Aminoolefin führte auch nach fünf Tagen zu keiner Zinkspiegelbildung (Eintrag 2). Ähnliches gilt für die Umsetzung von Dimethylzink mit verschiedenen primären und sekundären Aminen ohne Mehrfachbindung (Einträge 3-5). Bei der Reaktion von Dimethylzink und Benzylamin (Eintrag 5) kam es zur Bildung eines roten Feststoffes, der sich in protischen Lösemitteln unter Gasentwicklung zersetzte und an Luft die Rotfärbung sofort nach farblos umschlug. Die Analytik (Elementaranalyse, NMR) ließ keinen Rückschluss auf eine bestimmte Substanz zu. Die Reaktion von Dimethylzink ohne Cokatalysator und dem Substrat führte weder zum gewünschten zyklischen Produkt, noch war ein Zinkspiegel nachzuweisen (Eintrag 6). Das Gleiche gilt auch für die Umsetzung von Verbindung **1** mit dem Substrat (Eintrag 7). Die Zyklisierung des Substrates mit einer Kombination aus Cokatalysator und Dimethylzink verlief mit vollständigem Umsatz. Zudem war ein Zinkspiegel zu beobachten (Eintrag 8). Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur wiederholt (Eintrag 9) und gleichzeitig wurde die Konzentration des ZnMe<sub>2</sub>/Cokatalysator-Gemisches im Reaktionsmedium auf 2.5 Mol% in Bezug auf das Substrat herabgesetzt. Der Umsatz war nach 40 Stunden nahezu vollständig. Es bildete sich jedoch kein Zinkspiegel.

Tabelle 5.3: Untersuchungen zum Zinkspiegel

Eintrag	Zusammensetzung/Bedingungen	Beobachtung
1	Substrat + <b>1</b> /Cokat. (20 Mol%)*	Zinkspiegel Katalyse vollständig
2	<b>1</b> /Cokat. (1:1)*	Kein Zinkspiegel (100 °C/5 d)
3	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub> + ZnMe <sub>2</sub> (1:1) <sup>#</sup>	Kein Zinkspiegel (100 °C/5 d)
4	( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> NH + ZnMe <sub>2</sub> (1:1) <sup>#</sup>	Kein Zinkspiegel (100 °C/5 d)
5	BnNH <sub>2</sub> + ZnMe <sub>2</sub> (1:1) <sup>#</sup>	Kein Zinkspiegel (100 °C/5 d)
6	Substrat + ZnMe <sub>2</sub> (20 Mol%)*	Kein Zinkspiegel keine Katalyse (80 °C/7 d)
7	Substrat + <b>1</b> (20 Mol%)*	Kein Zinkspiegel keine Katalyse (80 °C/7 d)
8	Substrat + ZnMe <sub>2</sub> /Cokat. (20 Mol%)*	Zinkspiegel/Katalyse vollständig (bis Zinkspiegel: 80 °C /1h)
9	Substrat + ZnMe <sub>2</sub> /Cokat. (2.5 Mol%)*	Kein Zinkspiegel Katalyse 99 % (40 h/RT)

Reaktionsbedingungen:\* C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/NMR-Maßstab/ Substrat: Benzyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin, Cokat.: [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; <sup>#</sup> Toluol/stöchiometrisch

Aus den in der Tabelle aufgeführten Ergebnissen ergibt sich, dass für die Bildung eines Zinkspiegels die Anwesenheit eines Zn(II)-Organyls, einer Protonenquelle (Cokatalysator) und eines Aminoolefins sowie hohe Temperaturen nötig sind. Außerdem lässt sich folgern, dass unter den gegebenen Bedingungen zwei Reaktionen in Konkurrenz zueinander ablaufen. Bei der einen Reaktion sollte es sich um die Zyklisierung des Amins handeln, bei der anderen um eine Reaktion, die die Reduktion des Zink-Komplexes zum elementaren Zink zur Folge hat.

Vor kurzem veröffentlichten Galindo, Carmona und Andersen Untersuchungen zu Zinkocen-Strukturen.<sup>109, 110</sup> Darin beschrieben sie unter anderem die Synthese und das Reaktionsverhalten von Zn<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, einem Zinkocenkomplex mit einer Zink-Zink-Bindung, indem das Zink in der Oxidationsstufe von +1 vorliegt. Unter milden basischen Bedingungen (NEt<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Pyridin oder Bipyridin) wurde eine Disproportionierung des Zinkocenkomplexes zu elementarem Zink und dem korrespondierenden Halb-Sandwich-Komplex beobachtet. Diese Reaktion wurde auf Spuren

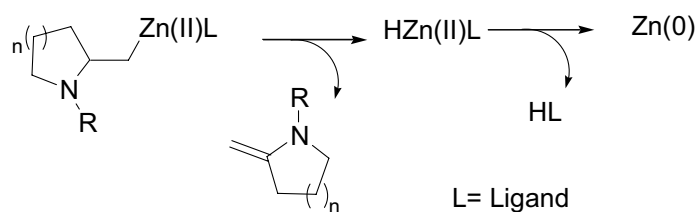
<sup>109</sup> A. Gorrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Mongo, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.

<sup>110</sup> D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244.

von Wasser zurückgeführt, jedoch nicht weiter erläutert. Eine analoge Disproportionierung wurde allerdings auch in Gegenwart von  $\text{ZnMe}_2$  oder  $\text{ZnMes}_2$  beobachtet.

Sollten die Reaktionen der Komplexe unseres Projekts mit dem Cokatalysator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  bzw. unter den Katalysebedingungen in der Konkurrenzreaktion zur Hydroaminierung eine Zink(I)spezies generieren, könnte diese disproportionieren und so den oftmals beobachteten Zinkspiegel erklären.

Wahrscheinlicher ist aber die Bildung des Zinkspiegels durch  $\beta$ -H-Eliminierung ähnlich der Hydroaminierung durch die späten Übergangsmetalle (vgl. Schema 1.4).<sup>42</sup> Hierbei findet unter Bildung eines Enamins und einer Hydrido-zinkspezies eine  $\beta$ -H-Eliminierung des Alkylzinkkomplexes statt (Schema 5.3). Die Hydrido-zinkspezies reagiert wiederum durch reduktive Eliminierung zum elementaren Metall.



**Schema 5.3:** Bildung von elementarem Zink via  $\beta$ -H-Eliminierung und reduktive Eliminierung

Die Hydrido-zinkspezies wird bei den beiden möglichen Reaktionsmechanismen – also der Lewis-sauren Katalyse durch Aktivierung der Mehrfachbindung und der Katalyse durch Aktivierung des Amins mit Olefininsertion – gebildet.

Daher sollte der Reaktionsmechanismus in Folgeprojekten noch eingehender untersucht und durch theoretische Betrachtungen untermauert werden.

## **II EXPERIMENTELLER TEIL**

### **I ALLGEMEINES**

#### **Arbeitstechnik**

Die Handhabung sämtlicher luftempfindlicher Verbindungen erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in ausgeheizten Schlenkgefäßen an Hochvakuumapparaturen ( $\sim 0.1$  Pa) oder in einer Glove-Box der Firma *M. Braun* unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff bzw. Argon. Vorrats- und Reaktionsgefäße wurden im Allgemeinen über Schlauchverbindungen oder direkt über Schliffverbindungen an die Apparaturen angeschlossen, mehrmals auf Maximalvakuum evakuiert und mit Argon bzw. Stickstoff geflutet. Es wurden Argon des Reinheitsgrades 4.8 bzw. Stickstoff des Reinheitsgrades 5.0 ohne weitere Reinigung verwendet.

#### **Lösemittel**

Etherische Lösemittel (THF und  $\text{Et}_2\text{O}$ ) wurden über Natriumdraht vorgetrocknet, über Kalium mit Benzophenon in einer Stickstoffatmosphäre mehrere Stunden refluxiert und anschließend abdestilliert. Kohlenwasserstoffe (Toluol und *n*-Pentan) wurden ebenfalls über Natriumdraht vorgetrocknet, mehrere Stunden in einer Stickstoffatmosphäre über  $\text{LiAlH}_4$  refluxiert und im Anschluss abdestilliert. Dichlormethan wurde in einer Argonatmosphäre über  $\text{P}_2\text{O}_5$  mehrere Stunden refluxiert und nachfolgend abdestilliert. Sämtliche Lösemittel wurden in wiederverschließbaren Glasgefäßen aufbewahrt. Lösemittel an einer Kondensationsapparatur wurden zusätzlich über  $\text{LiAlH}_4$  unter vermindertem Druck aufbewahrt und bei  $-78^\circ\text{C}$  direkt auf den Reaktionsansatz aufkondensiert. Deuterierte Lösungsmittel ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $\text{d}^8$ ) wurden von der *Chemotrade Chemiehandelsgesellschaft mbH* bezogen, entgast und über Na/K-Legierung gelagert.

#### **Säulenchromatographie**

Säulenchromatographie wurde mit Aluminiumoxid der Firma *Fluka* (Typ 507 C neutral) durchgeführt. Als Eluenten wurden *n*-Pentan, *n*-Hexan, Essigsäureethylester, *tert*-Butylmethylether (MTBE) und  $\text{Et}_2\text{O}$  eingesetzt.

**NMR-Spektroskopie**

Die NMR-Messungen wurden mit einem JL400 FT-NMR-Spektrometer der Firma *JEOL* durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen (in ppm) sind relativ auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR) als externen Standard bezogen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen fanden unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung statt.

**MS-, ESI- und HRMS-Spektrometrie**

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte unter Verwendung eines Massenspektrometers des Typs Varian MAT 711 unter den Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation (80 eV).

**Elementaranalyse**

Die Elementaranalyse wurde mit einem Elementaranalysator des Typs Vario EL von *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

## 2 SYNTHESSEVORSCHRIFTEN UND ANALYTIK

### 2.1 Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt:

*N*-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponimin<sup>47</sup>

[{ *N*-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponiminato}methylzink]<sup>65</sup>

*N*-2-Methoxyethyl-2-(2-methoxyethylamino)troponimin<sup>66</sup>

Diphenylzink<sup>73</sup>

Di{Bis(trimethylsilylamido)}zink<sup>72</sup>

2,2-Diphenylpent-4-enylamin<sup>111</sup>

Benzyl-(2,2-diphenylpent-4-enyl)amin<sup>111</sup>

(2,2-Diphenylpent-4-enyl)-furan-2-ylmethylamin<sup>66</sup>

Bis(8-chinolinyl)amin<sup>79,80,81</sup>

*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketimin<sup>104</sup>

*N,N'*-Bis(2-mesityl)- $\beta$ -diketimin<sup>104</sup>

*N,N'*-Bis(2-(*o*-isopropyl)phenyl)- $\beta$ -diketimin<sup>104</sup>

---

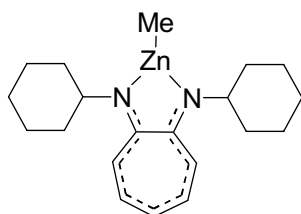
<sup>111</sup> C. F. Bender, R. A. Wiedenhofer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070.

## 2.2 Darstellung und Analytik der neuen Verbindungen

### 2.2.1 Allgemeine Darstellung der $\{ATI(RR')\}ZnMe$ -Komplexe 2-6, 18c, 19c

Zu einer Lösung von  $ZnMe_2$  in Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von  $\{ATI(RR')\}H$  in Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird etwa drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasbildung mehr beobachtet wird. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan gewaschen und analysenrein als gelber Feststoff erhalten. Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

#### $\{N\text{-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-troponiminato}\}methylzink$ (2)

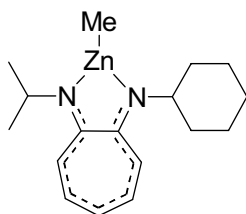


Es werden 4.5 mL  $ZnMe_2$  (2.0 M in Toluol, 9.0 mmol, 1.7 äquiv) in 15 mL Toluol und 1.50 g  $\{ATI(Cy)_2\}H$  (5.27 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol. **Ausbeute:** 1.69 g (88 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.08 (s, 3 H), 1.05-1.91 (m, 20 H), 3.50-3.59 (m, 2 H), 6.38 (t,  $J = 9.1$  Hz, 1 H), 6.73 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2 H), 6.99 (dd,  $J = 9.1$  Hz,  $J = 11.7$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.7, 25.7, 26.0, 35.2, 57.1, 111.3, 117.5, 134.1, 159.9. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 362 [ $M^+$ ] (17), 347 (11), 284 (29), 201 (100), 131 (82).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 66.02 % H : 8.31 % N : 7.70 %  
 gefunden: C : 65.69 % H : 8.65 % N : 7.33 %

#### $\{N\text{-Cyclohexyl-2-(isopropylamino)troponiminato}\}methylzink$ (3)



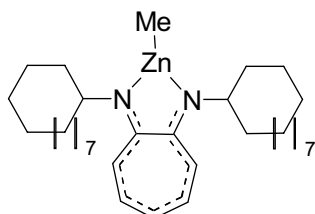
Es werden 2.2 mL  $ZnMe_2$  (1.2 M in Toluol, 2.6 mmol, 1.1 äquiv.) in 20 mL Toluol und 0.57 g  $\{ATI(iPrCy)\}H$  (2.3 mmol) in 30 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.35 mg (47 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.04 (s, 3 H), 1.14 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6 H), 1.19 (d,  $J = 13.0$  Hz, 1 H), 1.34-1.52 (m, 5 H), 1.62 (d,  $J = 13.2$  Hz, 2 H), 1.87 (d,  $J = 11.5$  Hz, 2 H), 3.53 (dt,  $J = 3.1$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 3.76 (sept.,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 6.37 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 6.59 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1 H), 6.71 (t,  $J = 11.5$  Hz, 1 H), 7.00 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.58, 24.4, 25.9, 26.2, 35.4, 48.3, 57.3,

111.5, 111.6, 117.7, 134.4, 134.5, 160.1, 160.2. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 322 [ $M^+$ ] (3), 306 (14) [ $M^+ - CH_3$ ], 322 (3), 244 (78), 229 (54), 201 (100), 161 (47).

**HRMS**:  $C_{17}H_{26}N_2Zn$  berechnet: 322.13874 gefunden: 322.13715.

**[{N-Cyclododecyl-2-(cyclododecylamino)troponiminato}methylzink] (4)**

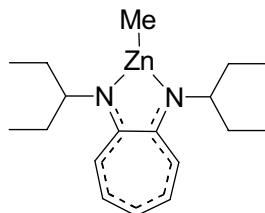


Es werden 2.2 mL  $ZnMe_2$  (1.2 M in Toluol, 2.4 mmol, 1.1 äquiv) in 15 mL Toluol und 1.00 g  $\{ATI(C_{12})_2\}H$  (2.2 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-40^\circ C$  aus Toluol. **Ausbeute**: 0.98 g (84 %).

**$^1H$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.13 (s, 3 H), 1.31-1.42 (m, 38 H), 1.54-1.57 (m, 4 H), 1.88-1.92 (m, 4 H), 4.02 (m, 2 H), 6.36 (t,  $J = 9.0$  Hz, 1 H), 6.92 (d,  $J = 11.3$  Hz, 2 H), 7.04 (t,  $J = 9.4$  Hz, 2 H).  **$^{13}C$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -10.1, 21.7, 23.3, 23.4, 24.2, 24.6, 31.3, 53.8, 111.3, 117.6, 134.3, 160.4. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 530 [ $M^+$ ] (100), 515 (43), 452 (69), 409 (14), 285 (46), 215 (36), 201 (33), 131 (25).

**HRMS**:  $C_{32}H_{54}N_2Zn$  berechnet: 530.3578 gefunden: 530.3576.

**[{N-1-Ethyl-propyl-2-(1-ethyl-propylamino)troponiminato}methylzink] (5)**

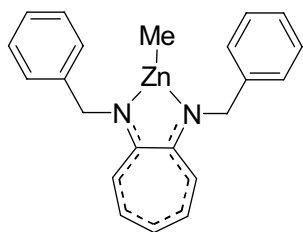


Es werden 2.0 mL  $ZnMe_2$  (1.2 M in Toluol, 2.4 mmol) in 10 mL Toluol und 0.53 g  $\{ATI(EtPr)_2\}H$  (2.0 mmol) in 10 mL verwendet. **Ausbeute**: 0.66 g (97 %)

**$^1H$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.00 (s, 3 H), 0.79 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12 H), 1.60 (m, 8 H), 3.54 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 4 H), 6.35 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 6.74 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2 H), 6.96 (t,  $J = 9.0$  Hz, 2 H).  **$^{13}C$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -10.8, 11.0, 29.4, 59.9, 111.5, 117.9, 134.4, 161.4. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 338 [ $M^+$ ] (15), 309 (41), 260 (24), 231 (100), 201 (14), 189 (10), 161 (25), 131 (43).

**Elementaranalyse**: berechnet: C : 63.62 % H : 8.90 % N : 8.24 %  
 gefunden: C : 63.69 % H : 8.81 % N : 8.21 %

**[{N-(Benzyl)-2-(benzylamino)troponiminato}methylzink] (6)**



Es wurden 1.8 mL  $ZnMe_2$  (2.0 M in Toluol, 2.16 mmol, 1.2 äquiv) in 8 mL Toluol und 0.52 g  $\{ATI(Bn)_2\}H$  (1.73 mmol) in 12 mL Toluol verwendet. Etwa 30 min nach der Zugabe des Liganden fallen kleine Kristalle aus. Nach einer Stunde Rühren wird das Reaktionsgemisch erwärmt, bis sich die Kristalle wieder gelöst

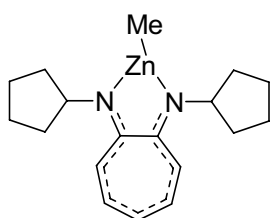


haben. Bei langsamem Abkühlen erhält man gelbe Nadeln, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, die filtriert werden und am Hochvakuum getrocknet werden. **Ausbeute:** 0.51 mg (88%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = -1.08 (s, 3 H), 4.12 (s, 2 H), 4.34 (s, 2 H), 6.19-6.39 (m, 2 H), 6.62 (d, *J* = 11.2 Hz, 1 H), 6.81 (t, *J* = 11.1 Hz, 1 H), 6.89-6.96 (m, 4 H), 7.06-7.13 (m, 7 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = -14.1, 54.2, 112.3, 116.3, 118.8, 126.9, 135.1, 139.7, 140.6, 161.0.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 69.57 % H : 5.85 % N : 7.38 %  
 gefunden: C : 69.46 % H : 5.87 % N : 7.11 %

**[{N-Cyclopentyl-2-(cyclopentylamino)-troponiminato}methylzink] (18c)**

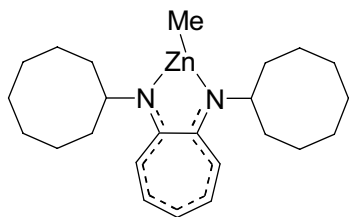


Es wurden 2.0 mL ZnMe<sub>2</sub> (1.2 M in Toluol, 2.4 mmol, 2.0 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.30 g {ATI(cyPent)<sub>2</sub>}H (1.2 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Man erhält ein orangefarbenes Öl. **Ausbeute:** 0.20 g (50 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = -0.03 (s, 3 H), 1.45 (m, 4 H), 1.57 (m, 4 H), 1.65 (m, 4 H), 1.90 (m, 4 H), 3.90 (pent, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.39 (t, *J* = 9.1 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 11.6 Hz, 2 H), 6.99 (dd, *J* = 9.2 Hz, *J* = 11.7 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = -10.2, 24.8, 35.2, 59.8, 112.8, 117.7, 134.4, 161.1. **MS** (EI, 80 eV): *m/z* (%): 334 [M<sup>+</sup>] (5), 319 (20), 256 (16), 187 (100), 131 (33).

**HRMS:** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Zn berechnet: 334.13873 gefunden: 334.13912.

**[{N-Cyclooctyl-2-(cyclooctylamino)-troponiminato}methylzink] (19c)**



Es wurden 0.6 mL ZnMe<sub>2</sub> (1.2 M in Toluol, 0.7 mmol, 1.6 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.15 g {ATI(cyOct)<sub>2</sub>}H (0.4 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Man erhält ein orangefarbenes Öl. **Ausbeute:** 0.1 g (54 %).

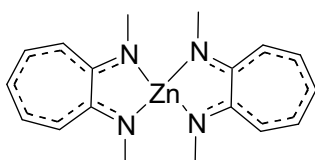
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 0.11 (s, 3 H), 1.51-1.87 (m, 28 H), 3.80 (m, 2 H), 6.38 (t, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 6.71 (d, *J* = 11.5 Hz, 2 H), 7.02 (t, *J* = 11.6 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = -9.6, 25.0, 26.1, 27.4, 35.5, 57.7, 111.7, 117.6, 134.5, 159.6. **MS** (EI, 80 eV): *m/z* (%): 418 [M<sup>+</sup>] (82), 403 (100), 349 (17), 347 (30), 334 (30), 297 (23), 241 (27), 228 (75).

**HRMS:** C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Zn berechnet: 418.23264 gefunden: 418.23303.

### 2.2.2 Allgemeine Darstellung der $\{ATI(RR')\}Zn$ -Komplexe 7-12, 17c

Zu einer Lösung von  $\{ATI(RR')\}H$  in Toluol wird eine Toluollösung von  $ZnR_2$  ( $R = Me, Et$ ) bei Raumtemperatur zugetropft (für Komplex **9** wird THF jeweils als Lösemittel verwendet). Das Reaktionsgemisch wird etwa drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasbildung mehr beobachtet wird. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan gewaschen und analysenrein als gelber Feststoff erhalten. Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

#### *[Bis{N-Methyl-2-(methylamino)-troponiminato}zink] (7)*

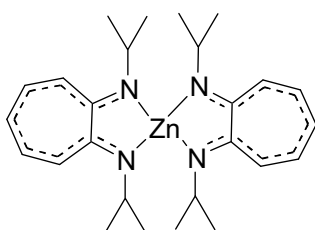


Es wurden 1.0 mL  $ZnMe_2$  (1.2 M in Toluol, 1.2 mmol, 1.1 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.17 mg  $\{ATI(Me)_2\}H$  (1.1 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol. **Ausbeute:** 0.13 g (61 %).

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.92 (s, 12 H), 6.30 (t,  $J = 9.0$  Hz, 2 H), 6.42 (d,  $J = 11.4$  Hz, 4 H), 6.97 (t,  $J = 9.3$  Hz, 4 H).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 37.9, 111.0, 116.1, 135.0, 162.2. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 358 [ $M^+$ ] (18), 148 (16), 145 (75), 133 (57), 106 (100).

**HRMS:**  $C_{19}H_{28}N_2Zn$  berechnet: 358.113591 gefunden: 358.11337.

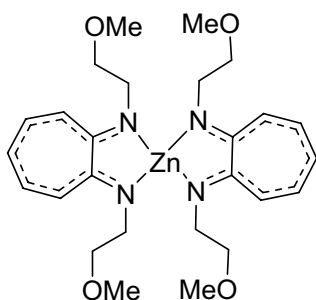
#### *[Bis{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-troponiminato}zink] (8)*



Es wurden 0.68 mL  $ZnEt_2$  (1.0 M in Hexan, 0.68 mmol, 0.5 äquiv.) und 0.28 g  $\{ATI(iPr)_2\}H$  (1.37 mmol) in 15 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.31 g (97 %).

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.17 (d,  $J = 6.3$  Hz, 24 H), 3.81 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 4 H), 6.23 (t,  $J = 9.1$  Hz, 2 H), 6.48 (d,  $J = 11.7$  Hz, 4 H), 6.93 (t,  $J = 9.1$  Hz, 4 H).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 24.0, 48.3, 112.1, 115.4, 134.6, 160.0. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 470 [ $M^+$ ] (100), 455 (74), 427 (41), 267 (11), 235 (14), 187 (44), 145 (44).

**HRMS:**  $C_{26}H_{38}N_4Zn$  berechnet: 470.23879 gefunden: 470.23859.

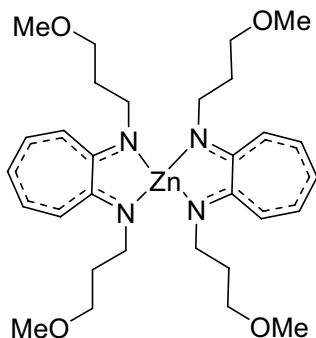
**[Bis{N-(2-Methoxy-ethyl)-2-(2-methoxy-ethylamino)-troponiminato}zink] (9)**

Es wurden 2 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 2.4 mmol, 1.1 äquiv.) in 10 mL THF und  $\{\text{ATI}((\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2\}\text{H}$  (0.50 g, 2.1 mmol) in 20 mL THF verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

**Ausbeute:** 0.48 g (85 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.82 (s, 12 H), 3.45 (s, 16 H), 6.23 (t,  $J = 9.9$  Hz, 2 H), 6.42 (d,  $J = 11.2$  Hz, 4 H), 6.91 (t,  $J = 9.2$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 50.4, 58.4, 72.6, 111.2, 115.5, 137.1, 161.4. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 534 [ $\text{M}^+$ ] (46), 502 (10), 489 (100), 304 (25), 239 (7).

**HRMS:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$  berechnet: 534.218451 gefunden: 534.21844.

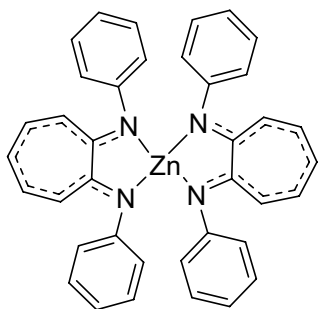
**[Bis{N-(2-Methoxy-propyl)-2-(2-methoxy-propylamino)-troponiminato}zink] (10)**

Es wurden 2 mL  $\text{ZnMe}_2$  (2.0 M in Toluol, 4.0 mmol, 2.1 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.50 g  $\{\text{ATI}((\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)_2\}\text{H}$  (1.89 mmol) in 20 mL Toluol verwendet. Während der Reaktion fällt ein gelber Feststoff aus. Die Reaktionslösung wird erhitzt, bis sich der Feststoff wieder gelöst hat. Bei langsamem Abkühlen erhält man gelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, die filtriert werden und am Hochvakuum getrocknet werden.

**Ausbeute:** 0.42 g (75 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.91-1.98 (m, 8 H), 3.00 (s, 12 H), 3.09 (t,  $J = 5.8$  Hz, 8 H), 3.51 (t,  $J = 7.8$  Hz, 8 H), 6.22 (t,  $J = 9.2$  Hz, 2 H), 6.57 (d,  $J = 11.2$  Hz, 4 H), 6.91 (dd,  $J = 9.1$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 31.8, 47.7, 57.9, 70.5, 111.6, 116.0, 134.9, 161.0. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 590 [ $\text{M}^+$ ] (37), 327 (100), 269 (10), 203 (24), 131 (9).

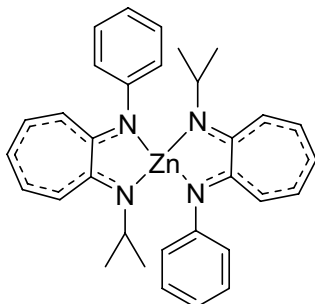
**Elementaranalyse:** berechnet: C : 60.85 % H : 7.83 % N : 9.46 %  
 gefunden: C : 60.54 % H : 7.74% N : 9.07 %

**[Bis{N-Phenyl-2-(phenylamino)-troponiminato}zink] (11)**

Es wurden 1.2 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 1.4 mmol, 1.2 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.32 g  $\{\text{ATI}(\text{Ph})_2\}\text{H}$  (1.2 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man durch Umkristallisieren aus heißem Toluol. **Ausbeute:** 0.35 g (97 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 6.05 (t,  $J = 9.2$  Hz, 2 H), 6.44-6.50 (m, 4 H), 6.90-6.95 (m, 8 H), 7.03-7.06 (m, 8 H), 7.16-7.20 (m, 8 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 116.7, 120.1, 123.9, 124.3, 129.7, 134.9, 149.7, 160.5. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 606 [ $\text{M}^+$ ] (80), 303 (10) 272 (100), 245 (9), 169 (13).

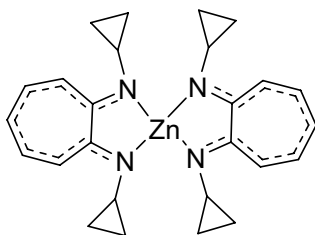
**HRMS:**  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Zn}$  berechnet: 606.176191 gefunden: 606.17654.

**[Bis{N-Phenyl-2-(isopropylamino)troponiminato}zink] (12)**

Es wurden 2.0 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 2.4 mmol, 1.1 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.50 g  $\{\text{ATI}(i\text{PrPh})\}\text{H}$  (2.1 mmol) in 15 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.31 g (55 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.97 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6 H), 1.20 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6 H), 3.72 (sept.,  $J = 6.3$  Hz, 4 H), 6.18 (t,  $J = 9.1$  Hz, 2 H), 6.52 (d,  $J = 11.6$  Hz, 4 H), 6.62 (t,  $J = 10.1$  Hz, 2 H), 6.82 (m, 4 H), 7.07 (m, 6 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 23.0, 23.9, 48.1, 114.3, 114.5, 118.1, 123.3, 124.0, 129.6, 134.7, 134.8, 149.9, 159.6, 160.5. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 538 [ $\text{M}^+$ ] (2), 238 (17), 149 (42), 134 (100), 106 (59).

**HRMS:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Zn}$  berechnet: 538.20749 gefunden: 538.20782.

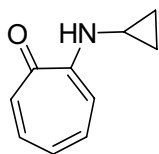
**[Bis{N-Cyclohexyl-2-(cyclopropylamino)-troponiminato}zink] (17c)**

Es wurden 1.7 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 2.0 mmol, 1.7 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.25 g  $\{\text{ATI}(\text{cyPr})_2\}\text{H}$  (1.3 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.27 g (93 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.48 (m, 16 H), 2.55 (sept,  $J = 4.0$  Hz, 4 H), 6.30 (t,  $J = 11.9$  Hz, 2 H), 7.00 (m, 8 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.1, 30.0, 32.0, 113.6, 117.3, 135.1, 163.3. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 462 [ $\text{M}^+$ ] (32), 263 (100), 224 (22), 171 (94), 143 (26).

**HRMS:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Zn}$  berechnet: 462.17619 gefunden: 426.17601.

### 2.2.3 2-(Cyclopropylamino)tropon (17a)

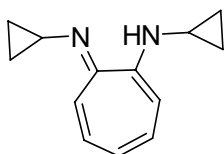


Unter Argon werden 3.08 g (12.0 mmol) 2-(Tosyloxy)tropon, 1 mL (14.3 mol) Cyclopropylamin und 2.5 mL (18.0 mmol) Triethylamin in 30 mL Ethanol zunächst eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und anschließend fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 20 mL 1 N NaOH-Lösung gewaschen und mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Die Lösung wird eingeeengt und man erhält nach Abdampfen des Ethers einen kristallinen, braungelben Feststoff, der aus Ethanol umkristallisiert wird.  
**Ausbeute:** 1.25 g (64 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 0.65 (m, 2 H), 0.90 (m, 2 H), 1.76 (s, 1H), 2.56 (m, 1H), 6.69 (t, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 6.97 (d, *J* = 10.6 Hz, 1 H), 7.10 (d, *J* = 11.1 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 9.4 Hz, 1 H), 7.25 (d, *J* = 9.6 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 24.2, 110.1, 122.7, 129.3, 136.2, 137.2, 157.0, 177.1, 182.4. **MS** (EI, 80 eV): *m/z* (%): 161 [M<sup>+</sup>] (40), 133 (44), 105 (77), 91 (29), 77 (100).

**ESI-FTICR-MS:** C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> berechnet: 162.09189 gefunden: 162.0915.

### 2.2.4 N-Cyclopropyl-2-(cyclopropylamino)troponimin (17b)

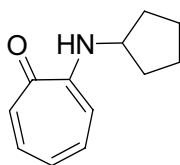


Eine Lösung von 1.00 g (5.1 mmol) Meerweinsalz (Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>) und 0.80 g (5.0 mmol) 2-Cyclopropylaminotropon in 10 mL Dichlormethan werden über Nacht gerührt. Anschließend wird das Dichlormethan im Hochvakuum entfernt und 15 mL Ethanol und 0.7 mL (10 mmol) Cyclopropylamin zum Reaktionsrückstand hinzugefügt. Man lässt 12 h rühren, gibt anschließend 5 mL Triethylamin dazu und rührt eine weitere Stunde. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 25 mL 2 N NaOH-Lösung gewaschen und mit Dichlormethan (2 x 8 mL) extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Der Rückstand wird über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule mit einem Gemisch Hexan/MTBE 2:1 säulenchromatographisch aufgereinigt und man erhält ein orange-rotes Öl.  
**Ausbeute:** 0.40 g (40 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 0.69 (m, 4 H), 0.93 (m, 4 H), 1.76 (s, 1H), 2.76 (m, 2H), 6.24 (t, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.81 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 28.0, 111.8, 132.8, 136.3, 137.2, 154.5. **MS** (EI, 80 eV): *m/z* (%): 200 [M<sup>+</sup>] (8), 172 (51), 144 (52), 131 (63), 41 (100).

**ESI-FTICR-MS:** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> berechnet: 201.13135 gefunden: 201.1386.

### 2.2.5 2-(Cyclopentylamino)tropon (18a)

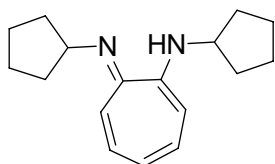


Unter Argon werden 3.69 g (13.5 mmol) 2-(Tosyloxy)tropon in 17.5 mL (177.1 mmol) Cyclopentylamin und 2.5 mL (18.0 mmol) Triethylamin 3 d gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 20 mL 1 N NaOH-Lösung gewaschen und mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Das erhaltene braune Öl wird über Kieselgel und mit dem Fließmittel Hexan:TBME = 3:1 chromatographiert. Als zweite Fraktion wird das gewünschte Produkt erhalten. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -18 °C gelbe Kristallplättchen erhalten. **Ausbeute:** 2.25 g (88 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 1.57-1.76 (m, 6 H), 2.06-2.09 (m, 2 H), 3.93 (sept, *J* = 5.9 Hz, 1 H), 6.55-6.64 (m, 2 H), 7.08-7.25 (m, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 23.9, 32.7, 53.6, 109.2, 121.7, 128.0, 136.1, 137.0, 155.0, 176.3. **MS** (EI, 80 eV): *m/z* (%): 189 [M<sup>+</sup>] (90), 146 (42), 132 (38), 105 (53), 93 (71), 84 (73), 77 (72), 65 (54), 41(100), 28 (41).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 76.16 % H : 7.99 % N : 7.40 %  
 gefunden: C : 75.65 % H : 8.09 % N : 7.19 %

### 2.2.6 N-Cyclopentyl-2-(cyclopentylamino)troponimin (18b)

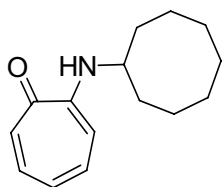


Eine Lösung von 4.14 g (21.8 mmol) Meerweinsalz (Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>) und 4.12 g (21.8 mmol) 2-Cyclopentylaminotropon in 20 mL Dichlormethan werden über Nacht gerührt. Anschließend wird das Dichlormethan im Hochvakuum entfernt und 15 mL Ethanol und 15.0 mL (151.0 mmol) Cyclopentylamin zum Reaktionsrückstand hinzugefügt. Man lässt 12 h rühren, gibt anschließend 5 mL Triethylamin dazu und rührt eine weitere Stunde. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 25 mL 2 N NaOH-Lösung gewaschen und mit Dichlormethan (2 x 8 mL) extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Der Rückstand wird über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule mit einem Gemisch Hexan/Aceton 20:1 säulenchromatographisch aufgereinigt und man erhält ein orange-rotes Öl. **Ausbeute:** 3.17 g (57 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 1.63-1.78 (m, 12 H), 2.04 (m, 4 H), 3.97 (sept, *J* = 5.8 Hz), 6.09 (t, *J* = 9.4 Hz, 1 H), 6.31 (d, *J* = 11.1 Hz, 2 H), 6.69 (dd, *J* = 9.4 Hz, *J* = 11.1 Hz, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 24.4, 33.8, 56.4, 110.5, 117.1, 132.5, 152.2. **MS** (EI, 80 eV): *m/z* (%): 256 [M<sup>+</sup>](33), 187 (100), 131 (18), 104 (13), 77 (8), 69 (6), 41(23).

<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet:	C : 79.64 %	H : 9.44 %	N : 10.93 %
	gefunden:	C : 78.65 %	H : 8.75 %	N : 10.45 %

### 2.2.7 2-(Cyclooctylamino)tropon (19a)

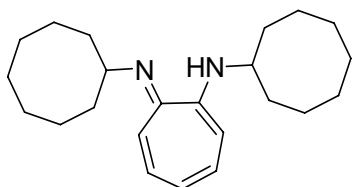


Unter Argon werden 1.91 g (7.5 mmol) 2-(Tosyloxy)tropon, 1.5 mL (10.94 mol) Cyclooctylamin und 2.0 mL Triethylamin in 45 mL Ethanol zunächst 14 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 20 mL 1 N NaOH-Lösung gewaschen und mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert. Die Lösung wird eingeeengt und man erhält nach Abdampfen des Ethers einen kristallinen, braunen Feststoff. **Ausbeute:** 1.40 g (81 %).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.5 (m, 15 H), 2.98 (s, 1 H), 3.67 (tt,  $J = 4.0$  Hz, 2 H), 6.44 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1 H), 6.61 (t,  $J = 8.9$  Hz, 1 H), 7.11 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1 H), 6.44 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1 H), 7.22 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 23.6, 25.4, 26.9, 31.7, 52.1, 109.0, 121.5, 127.5, 136.2, 137.1, 154.1, 176.5. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 231 [ $\text{M}^+$ ] (48), 174 (14), 160 (24), 121 (51), 41 (100).

**ESI-FTICR-MS:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}^+$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  berechnet: 232.16959 gefunden: 232.1693.

### 2.2.8 N-Cyclooctyl-2-(cyclooctylamino)troponimin (19b)



Eine Lösung von 0.89 g (4.5 mmol) Meerweinsalz ( $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ) und 1.00 g (4.3 mmol) 2-Cyclopropylaminotropon in 20 mL Dichlormethan werden fünf Stunden gerührt anschließend 1.5 mL (11.0 mmol) zum Reaktionsrückstand hinzugefügt. Man lässt 12 h rühren, gibt anschließend 5 mL Triethylamin dazu und rührt eine weitere Stunde. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 25 mL 2 N NaOH-Lösung gewaschen und mit Dichlormethan (2 x 8 mL) extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Der Rückstand wird über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule mit Diethylether säulenchromatographisch aufgereinigt und man erhält ein orange-gelbes Öl. **Ausbeute:** 0.74 g (51 %).

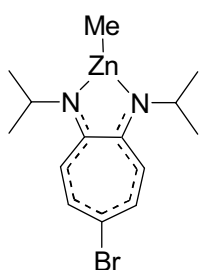
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.6 (m, 30 H), 3.66 (tt,  $J = 4.9$  Hz, 2 H), 6.03 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 6.18 (d,  $J = 11.1$  Hz, 2 H), 6.68 (t,  $J = 11.3$  Hz, 1 H), 7.89 (s, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 24.1, 25.9, 27.3, 32.7, 54.4, 109.7, 116.6, 132.4, 150.8. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 340 [ $\text{M}^+$ ] (21), 241 (11), 229 (100), 131 (44), 103 (11).

**ESI-FTICR-MS:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{N}_2$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  berechnet: 342.2985 gefunden: 342.2934.

### 2.2.9 Allgemeine Darstellung der $\{R\text{-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}$ -Komplexe 20-28

Zu einer Lösung von  $\{R\text{-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  in Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  in Toluol zugetropft und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend etwa drei Stunden bei gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasbildung mehr beobachtet wird. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan gewaschen und analysenrein als Feststoff erhalten. Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

#### $\{N\text{-Isopropyl-2-(isopropylamino)-6-bromo-troponiminato}\}\text{methylzink}$ (20)



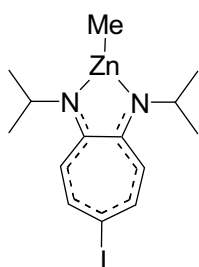
Es wurden 2.0 mL  $\text{ZnMe}_2$  (2.0 M in Toluol, 4.0 mmol, 1.1 äquiv.) und 0.50 g  $\{\text{Br-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (1.77 mmol) in 40 mL Toluol verwendet. Rote Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol.

**Ausbeute:** 0.35 g (55 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.04 (s, 3 H), 1.06 (d,  $J = 6.3$  Hz, 12 H), 3.58 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 6.11 (d,  $J = 13.4$  Hz, 2 H), 7.19 (t,  $J = 12.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.7, 25.7, 24.0, 48.2, 109.9, 110.3, 136.4, 158.9. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 362 [ $\text{M}^+$ ] (58), 347 (83), 267 (69), 186 (50), 145 (100).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 46.83 % H : 5.84 % N : 7.73 %  
 gefunden: C : 46.48 % H : 5.89 % N : 7.53 %

#### $\{N\text{-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-iodo-troponiminato}\}\text{methylzink}$ (21)



Es wurden 0.3 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 0.4 mmol, 1.3 äquiv.) und 0.10 g  $\{\text{I-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (0.3 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Gelbe Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol.

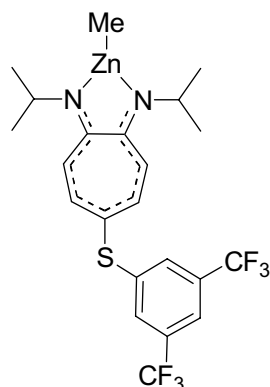
**Ausbeute:** 0.09 g (74 %).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.04 (s, 3 H), 1.05 (d,  $J = 6.3$  Hz, 12 H), 3.55 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 5.95 (d,  $J = 12.1$  Hz, 2 H), 7.36 (d,  $J = 12.2$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 24.0, 48.2, 111.34, 128.1, 142.52, 159.3.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 41.05 % H : 5.17 % N : 6.84 %  
 gefunden: C : 41.10 % H : 5.56 % N : 6.92 %



**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-(m,m-ditrifluoromethyl)phenylsulfanyl-troponiminato}-methylzink] (22)**



Es wurden 1.0 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 1.2 mmol, 1.1 äquiv.) und 0.30 g  $\{3,5\text{-(F}_3\text{C)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S-ATI(iPr)}_2\}\text{H}$  (0.7 mmol) in 5 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.34 g (96 %).

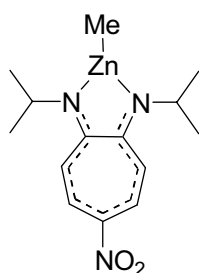
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.06 (s, 3 H), 1.18 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 12 H), 3.70 (sept,  $J$  = 6.7 Hz, 2 H), 6.29 (d,  $J$  = 11.9 Hz, 2 H), 7.28 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H), 7.42 (s, 1 H), 7.61 (s, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -10.0, 23.8, 48.4, 110.4, 113.9, 125.4, 127.6, 128.1, 132.3, 141.5, 146.0, 160.0. **MS** (EI, 80

eV):  $m/z$  (%): 526 [ $\text{M}^+$ ] (16), 448 (36), 433 (35), 405 (100), 389 (42).

**HRMS:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{SN}_2\text{Zn}$  berechnet: 526.08557 gefunden: 526.08490.

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-nitro-troponiminato}-methylzink] (23)**



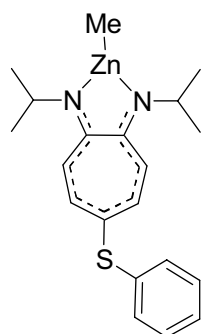
Es wurden 1.0 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 1.2 mmol, 1.2 äquiv.) und 0.25 g  $\{\text{O}_2\text{N-ATI(iPr)}_2\}\text{H}$  (1.0 mmol) in 20 mL Toluol verwendet. Man erhält einen tiefroten Feststoff. **Ausbeute:** 0.20 g (61 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.02 (s, 3 H), 1.07 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 12 H), 3.59 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 2 H), 6.00 (d,  $J$  = 12.6 Hz, 2 H), 8.21 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.6, 23.7, 49.3,

107.3, 130.2, 136.4, 160.9. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 327 [ $\text{M}^+$ ] (100), 311 (57), 269 (11), 172 (26), 144 (34).

**HRMS:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3\text{Zn}$  berechnet: 327.09253 gefunden: 327.09186.

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-phenylsulfanyl-troponiminato}-methylzink] (24)**



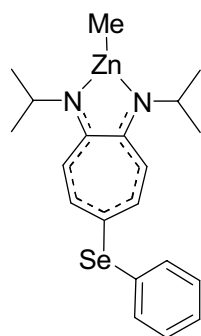
Es wurden 1.0 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 1.2 mmol, 1.1 äquiv.) und 0.20 g  $\{\text{PhS-ATI(iPr)}_2\}\text{H}$  (0.6 mmol) in 30 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol. **Ausbeute:** 0.22 g (88 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.03 (s, 3 H), 1.07 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 12 H), 3.63 (sept,  $J$  = 6.3 Hz, 2 H), 6.33 (d,  $J$  = 11.9 Hz, 2 H), 6.91 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H), 7.01 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H), 7.33 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H), 7.40 (d,  $J$  =

12.1 Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -10.1, 24.0, 48.2, 110.6, 119.0, 125.2, 128.9, 129.0, 141.1, 141.3, 159.7. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 390 [ $\text{M}^+$ ] (89), 375 (63), 295 (100), 269 (56), 253 (44).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 61.30 % H : 6.69 % N : 7.15 % S : 8.18 %  
 gefunden: C : 60.91 % H : 7.08 % N : 7.05 % S : 8.21 %

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-phenylselanyl-troponiminato}methylzink] (25)**



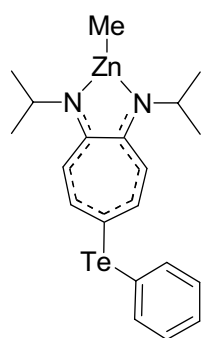
Es wurden 0.6 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 0.7 mmol, 1.2 äquiv.) und 0.20 g  $\{\text{PhSe-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (0.6 mmol) in 20 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol. **Ausbeute:** 0.21 g (85 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.03 (s, 3 H), 1.07 (d,  $J = 6.3$  Hz, 12 H), 3.63 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 6.28 (d,  $J = 11.8$  Hz, 2 H), 6.91 (d,  $J = 5.7$  Hz, 1 H), 6.97 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.45 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 7.54 (d,  $J =$

12.1 Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -10.0, 24.3, 48.4, 111.0, 116.3, 126.3, 127.8, 128.2, 129.5, 130.5, 142.4, 159.9.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 54.75 % H : 5.97 % N : 6.38 %  
 gefunden: C : 54.40 % H : 6.10 % N : 6.30 %

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-phenyltelluryl-troponiminato}methylzink] (26)**

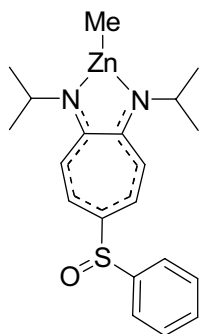


Es wurden 1.5 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 1.8 mmol, 2.0 äquiv.) und 0.35 g  $\{\text{PhTe-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (0.9 mmol) in 15 mL Toluol verwendet. Das Reaktionsgemisch wird etwa drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, während ein Feststoff ausfällt. **Ausbeute:** 0.30 g (73 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.67 (s, 3 H), 1.24 (d,  $J = 6.3$  Hz, 12 H), 3.99 (sept,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 6.27 (d,  $J = 11.7$  Hz, 2 H), 7.10 (m, 3 H), 7.51 (m, 2 H), 7.58 (d,  $J = 11.8$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 400 MHz):

$\delta$  (ppm) = -11.6, 24.2, 49.4, 97.5, 110.8, 119.0, 127.4, 129.9, 136.2, 147.8, 161.0. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 487 [ $\text{M}^+$ ] (54), 473 (29), 367 (47), 316 (21), 207 (38), 91 (100).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 49.28 % H : 5.38 % N : 5.75 %  
 gefunden: C : 49.00 % H : 5.58 % N : 5.45 %

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-benzolsulfanyl-troponiminato}methylzink] (27)**

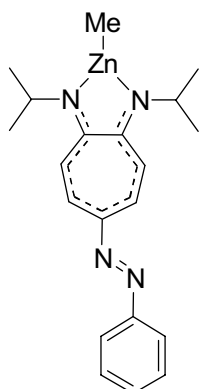
Es wurden 1.0 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 1.2 mmol, 1.5 äquiv.) und 0.24 g  $\{(\text{Ph}(\text{O})\text{S-ATI}(\text{iPr})_2\}\text{H}$  (0.7 mmol) in 15 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.29 g (98%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.20 (s, 3 H), 1.40 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6 H), 1.45 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6 H), 3.78 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 2 H), 5.96 (d,  $J = 12.0$  Hz, 2 H), 6.93 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.01 (m,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.53 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 23.9, 49.3, 108.4,

125.0, 127.3, 127.8, 190.0, 130.0, 160.2, 180.8. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 406 [ $\text{M}^+$ ] (64), 391 (18), 358 (26), 343 (32), 328 (100).

**HRMS:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ON}_2\text{SZn}$  berechnet: 406.10573 gefunden: 406.10514.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 58.89 % H : 6.42 % N : 6.87 %  
 gefunden: C : 58.48 % H : 6.55 % N : 6.60 %

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-phenylazo-troponiminato}methylzink] (28)**

Es wurden 0.5 mL  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol, 0.6 mmol, 1.5 äquiv.) und 0.12 g  $\{\text{PhN}_2\text{ATI}(\text{iPr})_2\}\text{H}$  (0.4 mmol) in 12 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.15 g (99 %).

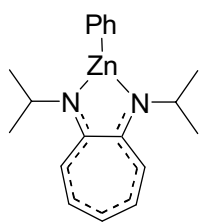
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = -0.06 (s, 3 H), 1.04 (d,  $J = 6.2$  Hz, 12 H), 3.67 (sept,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 6.54 (d,  $J = 12.2$  Hz, 2 H), 7.12 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.28 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 8.18 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 8.25 (d,  $J = 12.1$  Hz, 2 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 23.9, 48.4, 109.9, 122.6, 129.1, 129.2, 131.0, 144.3, 153.6, 159.9. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%):

386 [ $\text{M}^+$ ] (100), 371 (73), 307 (26), 291 (76), 281 (40).

**HRMS:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Zn}$  berechnet: 386.14490 gefunden: 386.145158.

**2.2.10 Allgemeine Darstellung der  $\{R^1\text{-ATI}(R^2)_2\}\text{ZnPh}$ -Komplexe 32-34, 38, 41**

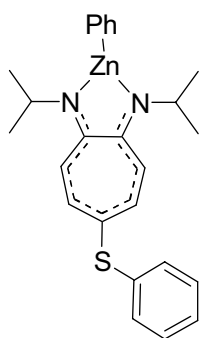
Zu einer Lösung von  $\{R^1\text{-ATI}(R^2)_2\}\text{H}$  in Toluol wird bei 0 °C langsam eine Lösung von  $\text{ZnPh}_2$  in Toluol zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend etwa drei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan gewaschen und analysenrein als Feststoff erhalten. Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-troponiminato}phenylzink] (32)**

Es werden 0.10 g  $\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (0.5 mmol) in 5 mL Toluol und 0.13 g  $\text{ZnPh}_2$  (0.6 mmol) in 5 mL Toluol verwendet. Man erhält den gelben, analysenreinen Feststoff. **Ausbeute:** 0.06 g (37 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.15 (d,  $J = 6.2$  Hz, 12 H), 3.77 (sept,  $J = 5.5$  Hz, 2 H), 6.39 (t,  $J = 9.1$  Hz, 1 H), 6.63 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2 H), 6.98 (t,  $J = 9.2$  Hz, 2 H), 7.30 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.41 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2 H), 7.84 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 24.7, 48.4, 112.3, 118.3, 127.0, 128.5, 134.7, 138.9, 152.2, 160.2. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 344 [ $\text{M}^+$ ] (100), 333 (31), 332 (15), 331 (46), 330 (17), 329 (77), 204 (10), 189 (10), 187 (37), 173 (21), 144 (26), 131 (16), 78 (81), 77 (23).

**HRMS:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Zn}$  berechnet: 344.12311 gefunden: 344.12245.

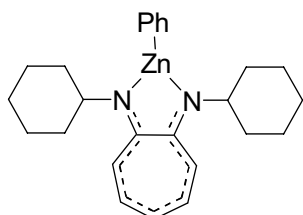
**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-phenylsulfanyl-troponiminato}phenylzink-phenyl] (33)**

Es wurden 0.16 g  $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (0.5 mmol) in 10 mL Toluol und 0.10 g  $\text{ZnPh}_2$  (0.5 mmol, 1.1 äquiv.) in 10 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man durch Umkristallisieren aus heißem Toluol. **Ausbeute:** 0.08 g (37 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.94 (d,  $J = 6.2$  Hz, 12 H), 3.47 (sept,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 6.23 (d,  $J = 11.9$  Hz, 2 H), 6.74 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 6.88 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.00 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1 H), 7.16 (m, 2 H), 7.25 (m, 4 H), 7.66 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 24.5, 48.6, 111.5, 120.2, 125.6, 127.1, 127.7, 128.5, 129.3, 138.8, 141.1, 141.5, 151.5, 160.0. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 452 [ $\text{M}^+$ ] (100), 437 (22), 422 (21), 409 (10), 269 (24).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 66.14 % H : 6.22 % N : 6.17 %  
gefunden: C : 65.15 % H : 6.40 % N : 5.81 %

**HRMS:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SZn}$  berechnet: 452.12646 gefunden: 452.12559.

**[{N-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-troponiminato}phenylzink] (34)**

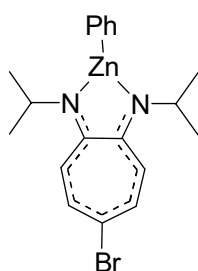
Es wurden 0.18 g  $\text{ZnPh}_2$  (0.8 mmol) und 0.23 g  $\{\text{Br-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{H}$  (0.8 mmol) in 15 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man durch Umkristallisation aus einer heißen Toluollösung. **Ausbeute:** 0.30 g (87 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.00 (m, 2 H), 1.17 (m, 4 H),

1.44 (m, 4 H), 1.55 (m, 6 H), 1.88 (m, 4 H), 3.56 (tt,  $J = 3.9$ ,  $J = 10.0$ , 2 H), 6.41 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 6.81 (d,  $J = 11.4$  Hz, 2 H), 7.00 (m, 2 H), 7.30 (m, 1 H), 7.44 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.92 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 25.9, 26.0, 35.5, 57.4, 112.3, 118.4, 127.0, 128.4, 134.6, 139.0, 152.2, 160.3.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 70.50 % H : 7.57 % N : 6.58 %  
 gefunden: C : 70.16 % H : 6.99 % N : 6.45 %

**[{N-Isopropyl-2-(isopropylamino)-troponiminato-5-bromo}phenylzink] (38)**

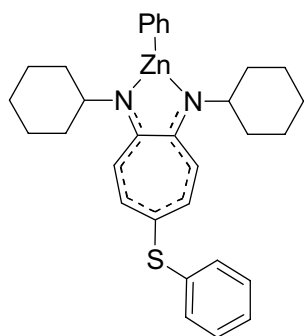


Es wurden 0.16 g  $\text{ZnPh}_2$  (0.7 mmol) und 0.20 g  $\{\text{Br-ATI}(\text{iPr})_2\}\text{H}$  (0.7 mmol) in 15 mL Toluol verwendet. Braun-orange Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man durch Umkristallisation aus einer heißen Toluollösung. **Ausbeute:** 0.24 g (80 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.07 (d, 12 H), 3.56 (sept,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 6.17 (d,  $J = 12.2$  Hz, 2 H), 7.21 (d,  $J = 12.3$  Hz, 2 H), 7.29 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.40 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 7.79 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 24.4, 48.6, 110.8, 111.2, 127.1, 127.9, 136.8, 138.8, 151.6, 159.2.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 53.73 % H : 5.46 % N : 6.60 %  
 gefunden: C : 54.13 % H : 5.84 % N : 6.58 %

**[{N-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-5-phenylsulfanyl-troponiminato}phenylzink] (41)**



Es wurden 0.08 g  $\text{ZnPh}_2$  (0.4 mmol, 1.1 äquiv.) in 5 mL Toluol und 0.14 g  $\{\text{PhS-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{H}$  (0.36 mmol) in 5 mL Toluol verwendet. **Ausbeute:** 0.16 g (83 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.98 (q,  $J = 13.3$  Hz, 2 H), 1.14 (q,  $J = 12.8$  Hz, 4 H), 1.50 (m, 10 H), 1.80 (m, 4 H), 3.44 (m, 2 H), 6.55 (d,  $J = 11.9$  Hz, 2 H), 6.89 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.99 (m, 2 H), 7.28 (m, 1 H), 7.35 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.44 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4 H), 7.90 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 25.7, 25.9, 35.3, 57.5, 111.5, 117.3, 125.6, 126.5, 127.2, 127.6, 128.1, 129.3, 138.9, 141.6, 159.8.

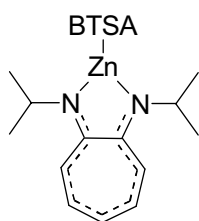
**MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 532 [ $\text{M}^+$ ] (22), 489 (7), 392 (16), 309 (24), 168 (24).

**HRMS:**  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SZn}$  berechnet: 532.18906 gefunden: 532.18878.

### 2.2.11 Allgemeine Darstellung der $\{R^1\text{-ATI}(R^2)_2\}\text{ZnBTSA}\}$ -Komplexe 35-37

Zu einer Lösung von  $\text{ZnBTSA}_2$  in Toluol wird eine stöchiometrische Lösung von  $\{R^1\text{-ATI}(R^2)_2\}\text{H}$  in Toluol bei 0 °C langsam zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend etwa fünf Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird mit *n*-Pentan gewaschen und analysenrein als Feststoff erhalten. Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.

#### $\{[N\text{-Isopropyl-2-(isopropylamino)-troponiminato}]\text{bistrimethylsilylamidzink}\}$ (35)



Es wurden 3.78 g  $\text{ZnBTSA}_2$  (9.8 mmol) in 50 mL Toluol und 2.00 g  $\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (9.8 mmol) in 50 mL Toluol verwendet. Das Reaktionsgemisch wird etwa zehn Stunden bei 80 °C gerührt und wechselt die Farbe allmählich zu braunorange. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei -40 °C aus Toluol. **Ausbeute:** 2.62 g (62 %).

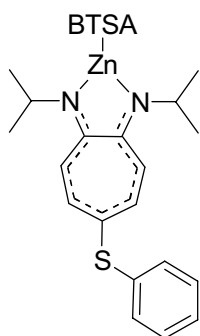
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.22 (s, 18 H), 1.27 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 12 H), 3.76 (sept,  $J$  = 5.8 Hz, 2 H), 6.34 (t,  $J$  = 10.4 Hz, 1 H), 6.53 (d,  $J$  = 11.5 Hz, 2 H), 6.90 (t,  $J$  = 9.3 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 5.2, 24.4, 48.7, 112.7, 118.7, 134.9, 159.5. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 427 [ $\text{M}^+$ ] (42), 416 (11), 204 (43), 161 (37), 144 (44), 131(22).

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 53.18 % H : 8.69 % N : 9.79 %

gefunden: C : 53.09 % H : 8.68 % N : 9.39 %

#### $\{[N\text{-Isopropyl-2-(isopropylamino)-5-phenylsulfanyl-troponiminato}]\text{bistrimethylsilylamidzink}\}$ (36)

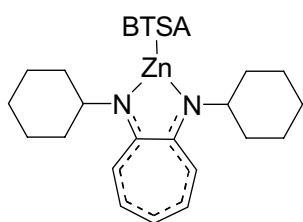


Es wurden 0.14 g  $\text{ZnBTSA}_2$  (0.4 mmol, 1.1 äquiv.) in 10 mL Toluol und 0.10 g  $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{H}$  (0.3 mmol) in 10 mL Toluol verwendet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei -20 °C aus Toluol.

**Ausbeute:** 0.10 g (56 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.28 (s, 18 H), 1.21 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 12 H), 3.63 (sept,  $J$  = 6.3 Hz, 2 H), 6.33 (d,  $J$  = 12.8 Hz, 2 H), 6.90 (m, 1 H), 7.01 (m, 2 H), 7.31 (m, 2 H), 7.36 (m, 1 H), 7.39 (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 5.6, 24.6, 48.9,

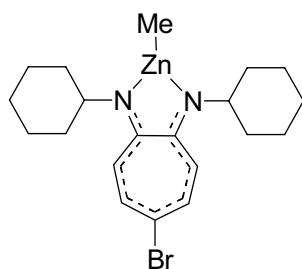
111.9, 121.2, 125.7, 128.2, 129.3, 140.8, 141.6, 159.3. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 535 [ $\text{M}^+$ ] (83), 520 (19), 390 (11), 145 (100).

**HRMS:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{SSi}_2\text{Zn}$  berechnet: 535.18512 gefunden: 535.18397.

**[{N-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-troponiminato}bistrimethylsilylamidzink] (37)**

Es wurden  $\{\text{ATI}(\text{Cy})_2\}\text{H}$  (0.21 g, 0.7 mmol) in 10 mL Toluol und 0.25 mL  $\text{ZnBTSA}_2$  (0.7 mmol) verwendet. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man aus Toluol bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Die überstehende Lösung über den entstandenen Kristallen wird abdekantiert. **Ausbeute:** 0.28 g (74 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.37 (s, 18 H), 1.24 (m, 8 H), 1.74 (m, 8 H), 1.97 (m, 4 H), 3.56 (m, 2 H), 6.37 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1 H), 6.74 (d,  $J = 11.5$  Hz, 2 H), 6.93 (t,  $J = 11.5$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 5.8, 25.8, 26.3, 35.2, 57.4, 112.7, 118.8, 134.8, 159.5.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 58.97 % H : 8.91 % N : 8.25 %  
 gefunden: C : 58.66 % H : 8.93 % N : 8.00 %

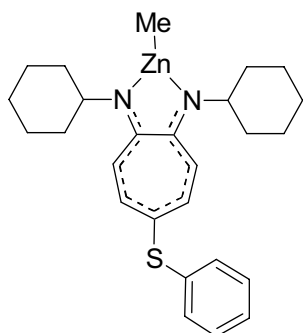
**2.2.12 [{N-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-troponiminato-5-bromo}methylzink] (39)**

Zu einer Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol; 2.0 mL, 2.4 mmol, 1.2 äquiv.) in 10 mL Toluol wird eine Lösung von  $\{\text{Br-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{H}$  (0.70 g, 1.9 mmol) in 10 mL Toluol langsam zutropft. Es findet eine starke Gasentwicklung statt in deren Verlauf sich die Farbe der Lösung langsam von gelbbraun zu rotbraun verändert. Nach Abklingen der Gasentwicklung lässt man die Lösung noch zwei Stunden rühren und engt im Hochvakuum ein. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol. **Ausbeute:** 0.57 g (68 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.04 (s, 3 H), 1.08 (m, 2 H), 1.17 (m, 4 H), 1.37 (m, 4 H), 1.54 (m, 2 H), 1.62 (m, 4 H), 1.77 (m, 4 H), 3.36 (m, 2 H), 6.26 (d,  $J = 12.2$  Hz, 2 H), 7.18 (d,  $J = 12.3$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.7, 25.6, 25.9, 34.9, 57.2, 109.9, 110.3, 127.6, 136.3, 158.9.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 54.26 % H : 6.60 % N : 6.33 %  
 gefunden: C : 54.35 % H : 7.32 % N : 6.08 %

### 2.2.13 [*N*-Cyclohexyl-2-(cyclohexylamino)-5-phenylsulfonyl-troponiminato]methylzink] (40)

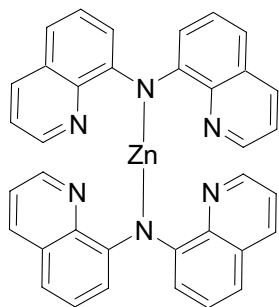


Zu einer Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol; 1.0 mL, 1.2 mmol, 1.2 äquiv.) in 10 mL Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\{\text{PhS-ATI}(\text{Cy})_2\}\text{H}$  (0.36 g, 0.9 mmol) in 10 mL Toluol langsam zugetropft. Es findet eine starke Gasentwicklung statt in deren Verlauf sich die Farbe der Lösung langsam von gelb zu rotorange verändert. Nach Abklingen der Gasentwicklung lässt man die Lösung noch zwei Stunden rühren und engt sie im Hochvakuum ein. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol. Diese werden zweimal mit etwa 5 mL *n*-Pentan gewaschen. **Ausbeute:** 0.26 g (61 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.04 (s, 3 H), 1.11 (m, 6 H), 1.17 (m, 4 H), 1.39 (m, 4 H), 1.54 (d,  $J = 13.2$  Hz, 2 H), 1.62 (m,  $J = 13.1$  Hz, 4 H), 1.79 (d,  $J = 11.2$  Hz, 4 H), 3.41 (m, 2 H), 6.48 (d,  $J = 12.1$  Hz, 2 H), 6.88 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.02 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 7.33 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 7.42 (d,  $J = 12.1$  Hz, 2 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -9.8, 25.8, 26.1, 35.2, 57.4, 110.9, 125.4, 127.0, 127.5, 129.2, 130.7, 141.6, 160.0. **MS** (EI, 80 eV):  $m/z$  (%): 470 [ $\text{M}^+$ ] (100), 455 (10), 392 (11), 238 (21).

**HRMS:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{SZn}$  berechnet: 470.1734 gefunden: 470.1742.

### 2.2.14 [Di-{Bis(8-chinolinyl)amid}zink] (49)



Zu einer Lösung von  $\text{ZnMe}_2$  (1.2 M in Toluol; 0.7 mL, 0.8 mmol, 1.1 äquiv.) in 10 mL THF wird bei RT eine Lösung von Bis(8-chinolinyl)amin (0.20 g, 0.7 mmol) in 10 mL THF langsam zugetropft. Es finden eine starke Gasentwicklung und ein sofortiger Farbumschlag der rotbraunen Lösung zu tiefrot statt. Nach Abklingen der Gasentwicklung lässt man die Lösung noch zwei Stunden rühren und engt anschließend im Hochvakuum ein. Kristalle für die

Röntgenstrukturanalyse erhält man bei  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  aus THF. Diese werden zweimal mit etwa 5 mL *n*-Pentan gewaschen. **Ausbeute:** 0.22 g (98 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 6.15 (dd,  $J = 3.8$  Hz,  $J = 4.4$  Hz, 4 H), 6.86 (m, 4 H), 7.32 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 4 H), 7.63 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 8.03 (dd,  $J = 4.3$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 4 H), 8.50 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 1.0$  Hz; 2 H).  **$^{13}\text{C NMR}$**  ( $\text{d}_8\text{THF}$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 110.3, 112.7, 121.8, 127.8, 129.8, 133.9, 137.9, 144.6, 147.7. **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 604 [ $\text{M}^+$ ] (100), 334 (31), 270 (19).

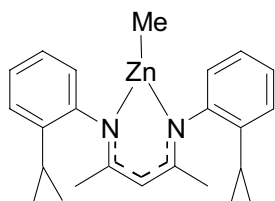


**HRMS:** C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Zn berechnet: 604.13539 gefunden: 604.13592.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 70.44 % H : 5.37 % N : 11.20 %

gefunden: C : 68.89 % H : 4.63 % N : 11.18 %

### 2.2.15 [*N,N'*-Bis(2-2-(*o*-isopropyl)phenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (50)



2.13 g *N,N'*-Bis(2-2-(*o*-isopropyl)phenyl) $\beta$ -diketimin (6.4 mmol)

werden in 20 mL Toluol vorgelegt. Unter Eiskühlung 4.0 mL ZnMe<sub>2</sub> (2.0 M in Toluol, 8.0 mmol, 1.3 äquiv.) werden via Spritze

dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird ca. 1 h bei Raumtemperatur

gerührt und anschließend 12 h bei 80 °C. Die flüchtigen Substanzen werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit 50 mL *n*-Pentan gewaschen. Man erhält einen nach einiger Zeit erstarrenden, eierschalenfarbenen Feststoff. **Ausbeute:** 2.49 g (94 %).

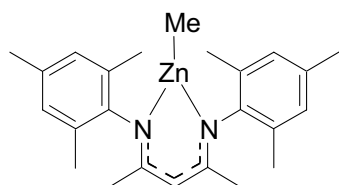
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, Gemisch aus *E/E* und *E/Z*-Isomeren (1:1)):  $\delta$  (ppm) -0.58 (s, 3 H), -0.53 (s, 3 H), 1.13 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.16 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.25 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 1.76 (s, 6 H), 1.78 (s, 6 H), 3.27 (m, 4 H), 4.96 (s, 1 H), 5.02 (s, 1 H), 6.83 (m, 4 H), 7.05 (m, 8 H), 7.22 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -17.9, 22.9, 23.1, 23.2, 23.3, 23.5, 23.6, 27.7, 27.8, 95.7, 95.9, 124.8, 125.0, 125.3, 125.4, 125.9, 126.0, 126.3, 126.3, 141.5, 141.5, 147.3, 147.4, 166.6, 166.8. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%): 429 [M<sup>+</sup> - Me] (100), 386 (49), 344 (85), 307 (8), 235 (12), 217 (12), 175 (24) 146 (20), 134 (45), 93 (8), 81 (13), 69 (29), 65 (11).

**HRMS:** C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Zn berechnet: 412.1857 gefunden: 412.1855.

**Elementaranalyse:** berechnet: C : 69.64 % H : 7.79 % N : 6.77 %

gefunden: C : 69.10 % H : 7.97 % N : 6.42 %

### 2.2.16 [*N,N'*-Bis(2-mesityl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (52)



0.50 g *N,N'*-Bis(2-mesityl)- $\beta$ -diketimin (1.5 mmol) werden in 2

mL Toluol vorgelegt. 3.0 mL ZnMe<sub>2</sub> (1.2 M in Toluol, 3.6 mmol, 2.4

äquiv.) werden via Spritze dazugegeben. Das

Reaktionsgemisch wird ca. 4 h bei Raumtemperatur gerührt.

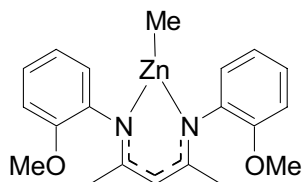
Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man bei -20 °C aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (4:1). **Ausbeute:** 0.58 g (93 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) -0.56 (s, 3 H), 1.68 (s, 6 H), 2.17 (s, 12 H), 2.19 (s, 6 H), 5.03 (s, 1 H), 6.86 (s, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -18.7, 18.4, 20.6, 22.3,

95.4, 129.2, 130.5, 133.4, 145.2, 166.8. **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 412 [ $M^+$ ] (75), 397 [ $M^+ - Me$ ] (100), 333 (25), 279 (17), 172 (13), 160 (63) 158 (18), 145 (14), 119 (35), 91 (17).

**HRMS:**  $C_{24}H_{32}N_2Zn$  berechnet: 412.1857 gefunden: 412.1852.

### 2.2.17 [*N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketiminat}methylzink] (53)



0.40 g *N,N'*-Bis(2-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketimin (1.3 mmol) werden in 20 mL Toluol vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 0.75 mL  $ZnMe_2$  (2.0 M in Toluol, 1.5 mmol, 1.2 äquiv.) werden via Spritze dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird ca. 4 h bei 80 °C gerührt und anschließend das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. **Ausbeute:** 0.44 g (88 %).

**$^1H$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) -0.55 (s, 3 H), 1.91 (s, 6 H), 3.30 (s, 6 H), 5.05 (s, 1 H), 6.60 (m, 2 H), 6.83 (m, 4 H), 6.98 (m, 2 H).  **$^{13}C$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = -18.4, 22.8, 54.6, 96.6, 111.1, 120.5, 125.0, 125.9, 139.0, 152.7, 166.6. **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 388 (9), 373 (100), 358 (58), 343 (6), 328 (9).

**HRMS:**  $C_{19}H_{21}N_2O_2ZnCH_3$  berechnet: 388.11292 gefunden: 388.112137.

### **III ANHANG**

#### **1 KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN**

##### **1.1 Datensammlung und Verfeinerung**

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze neuer Verbindungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin auf einem STOE IPDS 2T und einem BRUKER SMART 1000 CCD Diffraktometer durchgeführt.

Die Kristalle wurden vor der Messung mit Mineralöl ummantelt und mit einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf montiert.

Folgende Arbeitsschritte waren für die Strukturanalyse von Nöten:

- a. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter
  - I.) von 25-30 Reflexen mit  $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
  - II.) von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
  
- b. Bestimmung der Reflexintensitäten
  - I.) in  $\omega$ - oder  $(2\theta/\omega)$ -Abtastmodus
  - II.) durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
  
- c. Datenreduktion und Korrekturen
  - I.) Skalierung der Rohdaten durch drei Standardreflexe und empirische Absorptionskorrektur
  - II.) Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.
  
- d. Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXS,<sup>112</sup> SHELXL<sup>113</sup> und X-STEP32<sup>114</sup> auf verschiedenen Rechnersystemen (Windows XP, 2000;

---

<sup>112</sup> G. M. Sheldrick *SHELXS-97*, Programm for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1997.

<sup>113</sup> G. M. Sheldrick *SHELXL-97*, Programm for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.

PENTIUM II, IV, M, PCs) mit Hilfe von direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen, Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

$$w = (\sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP)^{-1} \quad P = 1/3 (2F_c^2 + \max(0, F_0^2))$$

Als Koeffizienten  $a$  und  $b$  wurden die von SHELXL vorgeschlagenen Werte genommen, so dass für die ermittelten Güterwerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}}$$

e.) Im Folgenden sind die Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen wiedergegeben. Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Diamond erstellt.

---

<sup>114</sup> X-STEP32 Version 1.07b, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 2000.

## 1.2 Daten der Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten der bereits publizierten Strukturen wurden an das Cambridge Crystallographic Data Centre als Zusatzpublikationen übermittelt. Kopien können auf Anfrage bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: + (44)1223-336-033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer kostenfrei angefordert werden. Für die unveröffentlichten Verbindungen wurden die Lageparameter, die Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] und die Koeffizienten des Schwingungstensors  $U_{ij}$  [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] aufgelistet.

### 1.2.1 Kristallstruktur von $[\{ATI(Cy)_2\}ZnMe]$ (2)

CCDC-609557

<b>Summenformel</b>	$C_{20}H_{30}N_2Zn_1$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	363.83
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	973.58(7), 1100.97(8), 2007.60(13)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	76.685(5), 86.477(6), 64.209(5)
<b>Volumen [<math>10^6 \text{ pm}^3</math>]</b>	1883.6(2)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo- $K_{\alpha}$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [<math>\text{mm}^{-1}</math>]</b>	0.711
<b>Gemessene Reflexe</b>	14223
<b>Unabhängige Reflexe</b>	6621
<b>Beobachtete Reflexe [<math>l &gt; 2\sigma(l)</math>]</b>	5389
<b>Daten/Parameter</b>	6621/ 5389
<b>GooF</b>	1.020
<b><i>R1, wR2</i></b>	0.0341, 0.0874

1.2.2 Kristallstruktur von  $\{ATI(Dodecyl)_2\}ZnMe$  (4)

CCDC-630412

<b>Summenformel</b>	$C_{33}H_{56}C_{12}N_2Zn$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	617.07
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a,b,c</i> [pm]</b>	888.04(11), 1101.09(10), 1798.4(2)
<b><math>\alpha,\beta,\gamma</math> [°]</b>	101.462(8), 103.789(9), 97.943(9)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1641.6(3)
<b>Z</b>	2
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.934
<b>Gemessene Reflexe</b>	11782
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5746
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	4539
<b>Daten/Parameter</b>	5746/344
<b>GooF</b>	1.034
<b><i>R</i>1, w<i>R</i>2</b>	0.0464, 0.1214

1.2.3 Kristallstruktur von  $\{ATI(Bn)_2\}ZnMe$  (6)

CCDC-630413

<b>Summenformel</b>	$C_{22}H_{22}N_2Zn$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	379.79
<b>Raumgruppe</b>	<i>Pbcn</i>
<b>Gitterkonstanten <math>a,b,c</math> [pm]</b>	626.46(5), 2093.8(2), 1392.52(14)
<b><math>\alpha=\beta=\gamma</math> [°]</b>	90
<b>Volumen [<math>10^6</math> pm<sup>3</sup>]</b>	1826.6(3)
<b>Z</b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.381
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K $\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskorrektur</b>	Integration
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.350
<b>Gemessene Reflexe</b>	6980
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2433
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	1605
<b>Daten/Parameter</b>	2433/116
<b>Goof</b>	0.885
<b>R1, wR2</b>	0.0301, 0.0659

1.2.4 Kristallstruktur von  $\{ATI(Me)_2\}_2Zn$  (7)

CCDC-630411

<b>Summenformel</b>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	359.77
<b>Raumgruppe</b>	<i>Pbcn</i>
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	1391.10(14), 1846.1(2), 662.16(9)
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math> [°]</b>	90
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1700.5(3)
<b>Z</b>	4
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.449
<b>Gemessene Reflexe</b>	5026
<b>Unabhängige Reflexe</b>	1496
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	1083
<b>Daten/Parameter</b>	1496/107
<b>GooF</b>	0.967
<b><i>R</i>1, w<i>R</i>2</b>	0.0379, 0.0970



1.2.5 Kristallstruktur von  $\{ATI(OMeC_2H_4)_2\}Zn$  (9)

CCDC-630414

<b>Summenformel</b>	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	535.99
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	966.14(19), 1033.3(2), 1471.4(3)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	98.89(3), 95.52(3), 111.38(3)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1332.7(5)
<b><i>Z</i></b>	2
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.336
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskorrektur</b>	integration
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.959
<b>Gemessene Reflexe</b>	10601
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4699
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	3625
<b>Daten/Parameter</b>	4699, 320
<b>Goof</b>	0.935
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0348, 0.0734

1.2.6 Kristallstruktur von  $\{ATI(OMeC_3H_6)_2\}Zn$  (10)

CCDC-630415

<b>Summenformel</b>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	592.10
<b>Raumgruppe</b>	I4 <sub>1</sub> /a
<b>Gitterkonstanten <math>a=b,c</math> [pm]</b>	1333.30(14), 1754.11(14)
<b><math>\alpha=\beta=\gamma</math> [°]</b>	90
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	3118.3(5)
<b>Z</b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.261
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.826
<b>Gemessene Reflexe</b>	15175
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2111
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	1790
<b>Daten/Parameter</b>	2111/90
<b>GooF</b>	1.035
<b>R1, wR2</b>	0.0300, 0.0757

1.2.7 Kristallstruktur von  $[\{ATI(Ph)_2\}Zn]$  (11)

CCDC-630416

<b>Summenformel</b>	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	608.05
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	1213.17(10), 1662.63(14), 1723.14(15)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	90.00, 120.648(6), 90.00
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	2990.2(5)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.351
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskorrektur</b>	integration
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.855
<b>Gemessene Reflexe</b>	11828
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5233
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	3934
<b>Daten/Parameter</b>	5233, 388
<b>Goof</b>	1.002
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0304, 0.0589

1.2.8 Kristallstruktur von  $\{Br-ATI(iPr)_2\}ZnMe$  (20)

<b>Summenformel</b>	$C_{14}H_{21}BrN_2Zn$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	362.61
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>Gitterkonstanten <math>a, b, c</math> [pm]</b>	1475.2(3), 884.67(18), 2477.7(5)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90.00, 102.18(3)
<b>Volumen [<math>10^6</math> pm<sup>3</sup>]</b>	3160.8(11)
<b>Z</b>	8
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.524
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K $\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	4.08
<b>Gemessene Reflexe</b>	13954
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5543
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	2991
<b>Daten/Parameter</b>	5543 / 327
<b>Goof</b>	1.009
<b><math>R1, wR2</math></b>	0.0613, 0.1321

1.2.9 Kristallstruktur von  $\{[I-ATI(iPr)_2]ZnMe\}$  (21)

<b>Summenformel</b>	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	424.67
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	892.10(7), 1065.54(11), 1902.22(15)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90, 97.867(6)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1791.2(3)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.575
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	3.603
<b>Gemessene Reflexe</b>	9439
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4100
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	3468
<b>Daten/Parameter</b>	4100 /212
<b>Goof</b>	1.075
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0397, 0.0958

1.2.10 Kristallstruktur von  $\{PhS-ATI(iPr)_2\}ZnMe$  (24)

CCDC-653787

<b>Summenformel</b>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> SZn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	391.86
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	978.20(8), 1028.33(9), 1125.87(9)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	106.262(7), 97.856(7), 112.659(7)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	964.31(14)
<b><i>Z</i></b>	2
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.350
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	243(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.385
<b>Gemessene Reflexe</b>	6896
<b>Unabhängige Reflexe</b>	3364
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	3095
<b>Daten/Parameter</b>	3364/222
<b>GooF</b>	1.057
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0235, 0.0599

1.2.11 Kristallstruktur von  $\{PhSe-ATI(iPr)_2\}ZnMe$  (25)

<b>Summenformel</b>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> SeZn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	438.76
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	974.35(9), 1028.51(10), 1134.86(11)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	106.450(8), 98.432(8), 111.941(8)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	970.2(2)
<b><i>Z</i></b>	2
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.502
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	3.145
<b>Gemessene Reflexe</b>	6879
<b>Unabhängige Reflexe</b>	3392
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	2839
<b>Daten/Parameter</b>	3392/222
<b>Goof</b>	1.024
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0316, 0.0775

1.2.12 Kristallstruktur von  $[{\text{PhS-ATI(iPr)}_2\text{ZnPh}}]$  (33)

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SZn}$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	453.92
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>Gitterkonstanten <math>a, b, c</math> [pm]</b>	782.24(6), 2519.8(2), 1120.83(8)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90, 92.922(6)
<b>Volumen [<math>10^6 \text{ pm}^3</math>]</b>	2206.3(3)
<b>Z</b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [<math>\text{g/cm}^3</math>]</b>	1.367
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo- $\text{K}_\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [<math>\text{mm}^{-1}</math>]</b>	1.221
<b>Gemessene Reflexe</b>	11586
<b>Unabhängige Reflexe</b>	3895
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	3049
<b>Daten/Parameter</b>	3895/266
<b>GooF</b>	0.983
<b><math>R1, wR2</math></b>	0.0401, 0.0997



1.2.13 Kristallstruktur von  $[\{ATI(Cy)_2\}ZnPh]$  (34)

<b>Summenformel</b>	$C_{25}H_{32}N_2Zn$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	425.90
<b>Raumgruppe</b>	$P21$
<b>Gitterkonstanten <math>a, b, c</math> [pm]</b>	580.93(5), 1580.97(11), 1154.09(10)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90.00, 92.039(7)
<b>Volumen [<math>10^6</math> pm<sup>3</sup>]</b>	1059.28(15)
<b>Z</b>	2
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.335
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K $\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.172
<b>Gemessene Reflexe</b>	5034
<b>Unabhängige Reflexe</b>	3360
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	3144
<b>Daten/Parameter</b>	3360/253
<b>GooF</b>	1.018
<b><math>R1, wR2</math></b>	0.0261, 0.0659

1.2.14 Kristallstruktur von  $\{ATI(iPr)_2\}ZnBTSA$  (35)

<b>Summenformel</b>	$C_{19}H_{37}N_3Si_2Zn$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	429.07
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>Gitterkonstanten <math>a, b, c</math> [pm]</b>	1113.84(8), 2241.3(2), 978.01(7)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90.00, 99.387(6)
<b>Volumen [<math>10^6</math> pm<sup>3</sup>]</b>	2408.8(3)
<b>Z</b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.183
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K $\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.126
<b>Gemessene Reflexe</b>	16683
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4250
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	3347
<b>Daten/Parameter</b>	4250/236
<b>GooF</b>	1.175
<b>R1, wR2</b>	0.0963, 0.2725

1.2.15 Kristallstruktur von  $[{\text{PhS-ATI(iPr)}_2\text{ZnBTSA}}] (36)$ 

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{SSiZn} + \frac{1}{2} \text{C}_7\text{H}_8$ (Toluol)
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	583.29
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>Gitterkonstanten <math>a, b, c</math> [pm]</b>	1916.19(15), 1324.31(6), 1291.04(12)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90.00, 103.455(7)
<b>Volumen [<math>10^6 \text{ pm}^3</math>]</b>	3186.3(4)
<b>Z</b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [<math>\text{g/cm}^3</math>]</b>	1.216
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo- $K_\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [<math>\text{mm}^{-1}</math>]</b>	0.932
<b>Gemessene Reflexe</b>	14316
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5508
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	3887
<b>Daten/Parameter</b>	5508 / 316
<b>GooF</b>	1.025
<b><math>R1, wR2</math></b>	0.0474, 0.1133

1.2.16 Kristallstruktur von  $\{Br-ATI(iPr)_2\}ZnPh$  (38)

<b>Summenformel</b>	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	424.67
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	892.10(7), 1065.54(11), 1902.22(15)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90.00, 97.867(6)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1791.2(3)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.575
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	3.603
<b>Gemessene Reflexe</b>	9439
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4100
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	3468
<b>Daten/Parameter</b>	4100/212
<b>GooF</b>	1.075
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0397, 0.0958

1.2.17 Kristallstruktur von  $\{Br-ATI(Cy)_2\}ZnMe$  (39)

<b>Summenformel</b>	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> BrN <sub>2</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	442.73
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	983.35(6), 1190.02(7), 1780.79(10)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	77.450(5), 88.204(5), 75.658(5)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1970.1(2)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.493
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	3.29
<b>Gemessene Reflexe</b>	15551
<b>Unabhängige Reflexe</b>	6914
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	6008
<b>Daten/Parameter</b>	6914/435
<b>GooF</b>	1.032
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0325, 0.0826

**1.2.18 Kristallstruktur von  $[\{PhS-ATI(Cy)_2\}ZnMe]$  (40)**

<b>Summenformel</b>	$C_{26}H_{34}N_2SZn$
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	471.98
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>Gitterkonstanten <math>a, b, c</math> [pm]</b>	1542.2(3), 974.29(11), 1768.8(3)
<b><math>\alpha = \gamma, \beta</math> [°]</b>	90.00, 113.713(13)
<b>Volumen [<math>10^6</math> pm<sup>3</sup>]</b>	2433.2(7)
<b>Z</b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.288
<b>Messgerät</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K $\alpha$
<b>Messtemperatur [K]</b>	200(2)
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.110
<b>Gemessene Reflexe</b>	10804
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4239
<b>Beobachtete Reflexe [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	3165
<b>Daten/Parameter</b>	4239 / 272
<b>GooF</b>	1.042
<b>R1, wR2</b>	0.0651, 0.1839

1.2.19 Kristallstruktur von *[Di-(Bis(8-chinoliny)amid)zink](THF)<sub>2</sub> (49)*

<b>Summenformel</b>	C <sub>44</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Zn
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	750.19
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> -1
<b>Gitterkonstanten <i>a, b, c</i> [pm]</b>	920.0(2), 1298.4(3), 1617.4(3)
<b><i>α, β, γ</i> [°]</b>	80.928(5), 75.090(5), 79.652(5)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1824.0(7)
<b><i>Z</i></b>	2
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.366
<b>Messgerät</b>	Bruker Smart 1000 CCD
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	173(2)
<b>Absorptionskorrektur</b>	empirisch
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.721
<b>Gemessene Reflexe</b>	22732
<b>Unabhängige Reflexe</b>	10812
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	9447
<b>Daten/Parameter</b>	10812/468
<b>GooF</b>	1.020
<b><i>R</i><sub>1</sub>, w<i>R</i><sub>2</sub></b>	0.0414, 0.1188

**1.2.20 Kristallstruktur von (BDI-*ortho*OMe)*H***

<b>Summenformel</b>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	310.39
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b>Gitterkonstanten <i>a,b,c</i> [pm]</b>	1274.0(3), 1726.7(4), 775.5(2)
<b><math>\alpha=\gamma,\beta</math> [°]</b>	90.00, 102.32(3)
<b>Volumen [10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>]</b>	1666.7(6)
<b><i>Z</i></b>	4
<b>Röntgenographische Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.237
<b>Messgerät</b>	Bruker Smart 1000 CCD
<b>Strahlungsquelle</b>	Mo-K <sub>α</sub>
<b>Messtemperatur [K]</b>	200 (2)
<b>Absorptionskorrektur</b>	empirisch
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.081
<b>Gemessene Reflexe</b>	8720
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2936
<b>Beobachtete Reflexe [<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	2187
<b>Daten/Parameter</b>	2936/212
<b>Goof</b>	1.027
<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2</b>	0.0394, 0.1188



## 2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

äquiv.	Äquivalent	Kat.	Katalysator
Ar	Aromat	M	Metall
AT	2-Aminotropon	m	Multipllett
ATI	Aminotroponimin(ato)	Me	Methyl
ber.	Berechnet	Mes	Mesityl
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)- 1,1'-binaphthyl	min	Minute
Bn	Benzyl	MS	Massenspektrometrie
BTSA	Bistrimethylsilylamid	MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
Bu	Butyl	NMR	Kernmagnetische Resonanz
Cokat	[PhNMe <sub>2</sub> H][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	Pent	Pentyl
Cy	Cyclohexyl	Pr	Propyl
cyDod	Cyclododecyl	pm	Pikometer
cyOct	Cyclooctyl	ppm	parts per million
cyPent	Cyclopentyl	q	Quartett
cyPr	Cyclopropyl	R	(organischer) Rest
dba	Dibenzylidenaceton	RT	Raumtemperatur
DCM	Dichlormethan	rac	racemisch
Et	Ethyl	s	Singulett
Et <sub>2</sub> O	Diethylether	sept	Septett
h	Stunde	t	Tripllett
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie	Temp.	Temperatur
Hz	Hertz	THF	Tetrahydrofuran
<i>i</i>	iso	Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante	X	Negativer Rest (Salzanion)

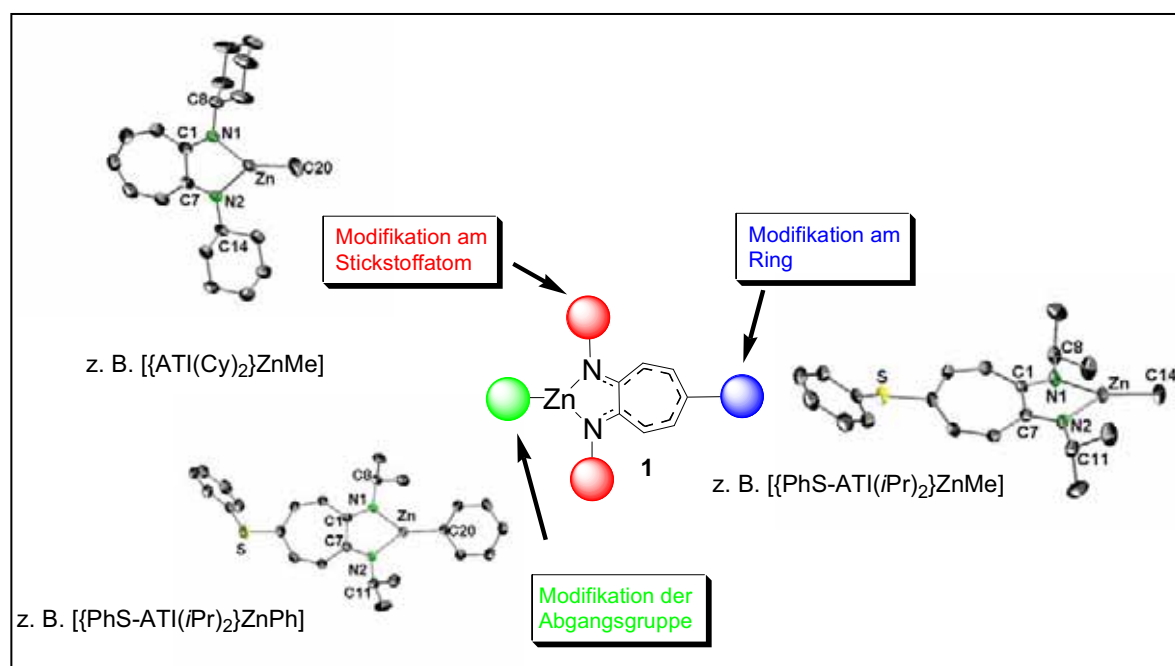
## ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Stoffklasse der Amine handelt es sich um eine wichtige Verbindungskategorie, die in der Industrie z. B. als Feinchemikalien, medizinische Wirkstoffe oder chirale Zwischenstufen als auch im Labor Verwendung finden. In den letzten Jahren hat ihre Darstellung durch metallkatalysierte Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen an großer Bedeutung gewonnen. Diese Methode hat einen ökonomischen Vorteil gegenüber üblichen Mehrstufensynthesen, bei denen eine Reihe an Neben- und Abfallprodukten anfallen.

Nachdem sich die in den Neunziger Jahren von *Marks* entwickelten Lanthanoidkomplexe als sehr effizient in der Katalyse der Hydroaminierung erwiesen, zielte die weitere Forschung nun darauf ab, die Bandbreite der anwendbaren Substrate zu vergrößern und gleichzeitig möglichst eine hohe Effizienz der Katalyse zu gewährleisten.

Die Arbeitsgruppen um *Roesky* und *Blechert* synthetisierten den neuen Zink-Komplex  $[\{N\text{-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponiminato}\}\text{methylzink}]$  **1**, der die Hydroaminierung nichtaktivierter Doppel- und Dreifachbindungen katalysiert und zugleich mit polaren Gruppen wie Ether-, Amid- und Hydroxylamin-Funktionen kompatibel ist. Dieser Komplex ist vergleichsweise luftstabil und weist eine hohe Aktivität bei intramolekularen Hydroaminierungen auf.

In dieser Doktorarbeit sollte nun in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Blechert* das  $\{\text{ATI}\}\text{Zn}$ -System aktivitätserhöhend modifiziert werden (Abb.).



**Abbildung:** Modifikationsmöglichkeiten des Ursprungskatalysators **1**

Das Komplexsystem kann an drei verschiedenen Stellen am Katalysatorgerüst modifiziert werden:

- an den Stickstoffatomen durch unterschiedlichen sterischen und elektronischen Anspruch
- durch Donoren und Akzeptoren am Ringssystem
- am Zinkatom durch verschiedene Abgangsgruppen.

So wurden elf neue Komplexe mit unterschiedlichen Aryl- und Alkylresten an den Stickstoffatomen synthetisiert. Es zeigte sich, dass der Einbau einer Cyclohexylgruppe als organischer Rest an den Stickstoffatomen im Katalysator [ $\{ATI(Cy)_2\}ZnMe$ ] **2** zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung im Vergleich zu [ $\{ATI(iPr)_2\}ZnMe$ ] **1** führte.

Durch die Variation der Ringsubstitution wurden neun neue Komplexe mit unterschiedlichen Donoren und Akzeptoren am Ringssystem des ATI-Liganden synthetisiert. Der Einbau von Akzeptoren führte zu einer Verminderung, der von  $\pi$ -Donoren wie der PhS-Gruppe im Komplex [ $\{PhS-ATI(iPr)_2\}ZnMe$ ] **24** zu einer Steigerung der Aktivität. Diese Ergebnisse zeigten, dass eine geringfügige Veränderung im Ligandengerüst einen großen Einfluss auf die Aktivität in der Hydroaminierung hat.

Als letzte Modifikation wurde die Methylgruppe als Abgangsgruppe durch die Phenyl- bzw. Bistrimethylsilylamidgruppe (BTSA) ersetzt. Die BTSA-Gruppe bewirkte eine klare Herabsetzung der katalytischen Aktivität. Komplexe mit der Phenylgruppe als Abgangsgruppe zeigten eine mit den Methylkomplexen vergleichbare Aktivität.

Die Erfahrungen und Ergebnisse, die durch die  $\{ATI\}Zn$ -Katalysatoren gewonnen wurden, sollten auf weitere Ligandensysteme angewendet werden. Hierzu wurden neue Zinkkomplexe dargestellt, die die  $\beta$ -Diimin-, Bis(8-chinolinyl)amin- und Aminotropon-Liganden tragen. Die katalytischen Untersuchungen dieser neuen Komplexe zeigten, dass die neuen, modifizierten  $\{ATI\}Zn$ -Komplexe in ihrer Aktivität bislang nicht übertroffen werden konnten. Die Untersuchungen zum Mechanismus der Hydroaminierung durch Zinkkatalyse lassen bislang keine eindeutigen Schlüsse zu und sollten in Folgeprojekten weiter untersucht werden.

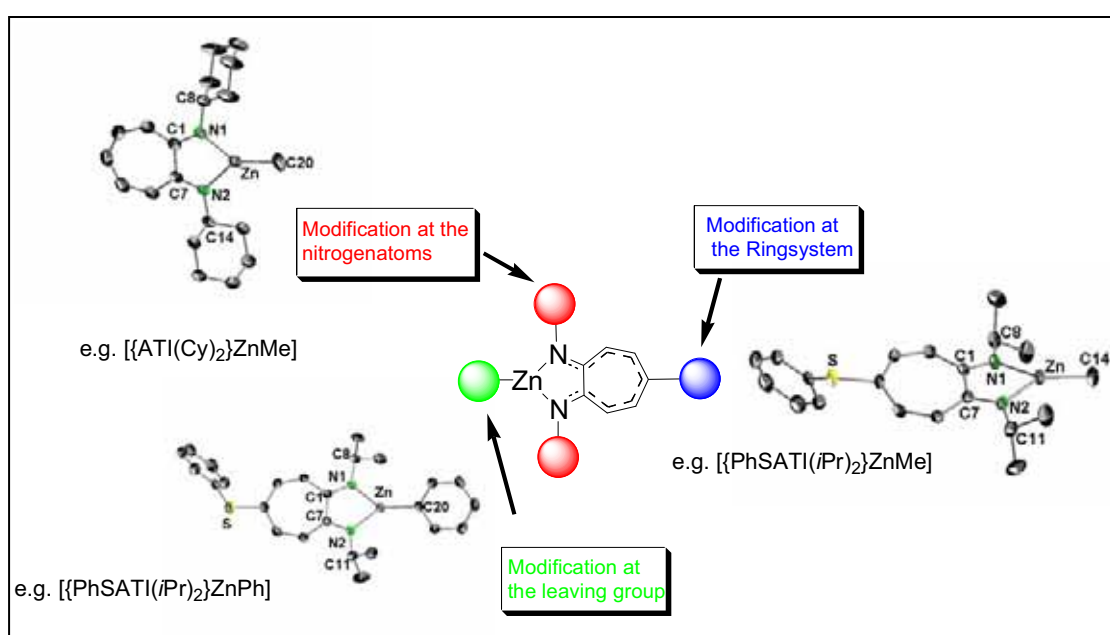
## SUMMARY

Amines are of great interest to both academic and industrial researchers. So nitrogen-containing molecules are important for fine chemicals, pharmaceuticals, and as useful chiral building blocks.

The preparation of amines via hydroamination of olefins and alkynes has drawn much attention during the nineties, as amines represent a significant class of chemicals. This method has economical advantages towards convenient multi-step procedures, owing to the amine formation occurring directly under exclusion of any byproducts.

In the nineties, *Marks* introduced lanthanide complexes as catalysts into the hydroamination chemistry. Further research aimed at increasing the catalysts' tolerance towards substrates bearing more complex functionalities (aimed at enlarging the spectrum of substrates being applicable on metal-catalyzed hydroamination). Simultaneously, a higher efficiency in catalytic activity was desirable. Therefore the groups of *Roesky* and *Blechert* synthesized the new zinc complex [*N*-isopropyl-2-(isopropylamino)troponiminato}methyl-zinc] **1** which catalyzes the hydroamination of non-activated double and triple bonds. Furthermore **1** tolerates polar functional groups such as ether-, amide- and hydroxylamine functionalities within the substrates. This complex is comparably air-stable and mediates intramolecular hydroaminations efficiently.

In co-operation with the *Blechert* group, this doctoral thesis targets the modification of the {ATI}Zn-system towards higher activity (scheme).



**Scheme:** modification modes of the original catalyst **1**

The catalyst's scaffold can be varied at three positions with differing intentions:

- the substituents on the nitrogen atoms can be modified with regard to their steric and electronic demand
- alternate substitution patterns implying different donor and acceptor properties can be introduced into the ring system.
- different leaving groups can be attached to the zinc atoms.

Following the first strategy, eleven new complexes with different substituents at the nitrogen atoms could be synthesized. A remarkable increase in catalytic activity was observed when replacing the isopropyl groups with cyclohexyl groups to give the catalyst [ $\{\text{ATI}(\text{Cy})_2\}\text{ZnMe}$ ] **2**.

The ring substitution methodology resulted in the formation of nine new complexes with different donor and acceptor functionalities which could be structurally characterized as well. Integrating acceptors led to an attenuation in activity, whereas the presence of  $\pi$ -donors such as the PhS group improved its activity.

Thus, complex [ $\{\text{PhS-ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}$ ] **24** showed the highest activity. This emphasizes the influence of the ligand system on the activity in hydroamination.

The last modification mode implied the substitution of the methyl group as the leaving group by a phenyl ring or a bis(trimethylsilylamido) group. The latter one led to a sharp degradation in catalytic activity.

The complexes with the phenyl ring as the leaving group are similar in activity to those with the methyl group. Mechanistic studies of the hydroamination reaction via zinc catalysis did not allow any precise conclusion yet. Further investigations will be carried out.

The results and experiences obtained by the  $\{\text{ATI}\}\text{Zn}$ -catalysts were ought to be applied on other ligand systems. Therefore new zinc complexes were synthesized and fully characterized, to which the  $\beta$ -diimine, bis(8-chinoliny)amine or aminotropone ligands are attached. Catalytic studies proved the  $\{\text{ATI}\}\text{Zn}$  complexes to be superior in activity to other complexes being capable of catalyzing hydroamination reactions.

## Publikationen

1. ***“Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: a new family of energetic heterocyclic-based salts”*** J. C. Galvez-Ruiz, G. Holl, K. Karaghiosoff, T. M. Klapoetke, K. Löhnwitz, P. Mayer, H. Noeth, K. Polborn, C. J. Rohbogner, M. Suter, and J. J. Weigand, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44 (12), 4237-4253.
2. ***“Intramolecular hydroamination of functionalized alkenes and alkynes with a homogeneous zinc catalyst”*** A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7972-7976.
3. ***“Aminotroponate zinc complexes as catalysts for the intramolecular hydroamination of alkenes and alkynes“*** N. Meyer, K. Löhnwitz, A. Zulys, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, 25, 3730-3734.
4. ***“A new homogeneous zinc complex with increased reactivity for the intramolecular hydroamination of alkenes“*** M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 3405-3407.
5. ***“Intramolecular hydroamination with homogeneous zinc catalysts: evaluation of substituent effects in N,N'-disubstituted aminotroponimate zinc complexes”*** M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13(23), 6654-6666.
6. ***“Electronic modification of an aminotroponimate zinc complex leading an increased reactivity in the hydroamination of alkenes”*** M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, P. W. Roesky, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2008**, submitted.

## Posterpräsentationen

1. ***“Neue Zink-Katalysatoren: Synthese, Analytik und Anwendung“***  
K. Löhnwitz, N. Meyer, P.W. Roesky; Tag der Chemie, Berlin, **2006**.
2. ***“Intramolecular Hydroamination of Alkynes catalyzed by  $\beta$ -Diiminate Zinc-Complexes”***  
M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert; Tag der Chemie, Berlin, **2006**.
3. ***“Neue Zinkkomplexe“***  
N. Meyer, K. Löhnwitz, P. W. Roesky; Treffen der Koordinationschemiker, Berlin, **2007**.
4. ***“Neue Aminotroponiminatozinkkomplexe: Synthese, Struktur und Anwendung für die katalytische Hydroaminierung von Olefinen“***  
K. Löhnwitz; 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker (Dechema), Weimar, **2007**.
5. ***“Aminotroponiminatozinkkomplexe: Die Abhängigkeit der Katalyse der Hydroaminierung von nicht aktivierten Olefinen von verschiedenen Abgangsgruppen“***  
K. Löhnwitz, M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, P. W. Roesky; GDCh-Jahrestreffen, Ulm, **2007**.

## Vorträge

1. ***“Intramolecular Hydroamination of Functionalized Alkenes and Alkynes with a Homogenous Zinc Catalyst”***  
Koordinationschemikertreffen, Göttingen, **2006**.
2. ***“Zinkkatalysierte Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen“***  
Wissenschaftliches anorganisches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie der Universitäten Göttingen, Hannover, Karlsruhe, Leipzig, Marburg und Tübingen, Hirschegg, **2007**.

## LEBENS LAUF

**Karolin Löhnwitz**

**Geb. am/in:** 17.09.1976 in Potsdam

**Familienstand:** ledig

**Staatsbürgerschaft:** deutsch

### Studien- und Schullaufbahn

- 06/1997 **Abitur** am Herbartgymnasium, Oldenburg
- 10/1997 – 09/1999 **Medizinstudium** an der Universität Rostock ohne Abschluss
- 10/1999 – 06/2004 **Studium der Chemie** an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- 2002 **Diplom-Chemiker-Vorprüfung**
- 09/2002 – 10/2002 **Erasmus-Aufenthalt im Rahmen des organischen Forschungspraktikums** im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Ricci, Università di Bologna, Italien, mit dem Thema “*Aminodesilylation*”
- 12/2003 – 06/2004 **Diplomarbeit** im Arbeitskreis von Prof. Matthias Westerhausen, Ludwig-Maximilians-Universität München, mit dem Thema “*Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Tetrelphospholiden*”
- 08/2004 – 02/2008 **Promotion** im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter W. Roesky, Freie Universität Berlin, mit dem Thema “*Neue Zinkkomplexe für die homogene Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen*”
- 08/2004 – 12/2006 Stipendiat des **Graduiertenkollegs 352** “*Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren*“ der TU, HU und FU Berlin
- 12/2007 – 02/2008 **Praktikumsbetreuung** im quantitativen, anorganischen Praktikum an der FU Berlin



## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Peter Roesky danke ich für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung während dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Konrad Seppelt danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Maximilian Dochnahl, Jens-Wolfgang Pissarek und Mustafa Biyikal, danke ich für die sehr gute wissenschaftliche Kooperation.

Maximilian Dochnahl danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, aber auch für die sehr gute wissenschaftliche und freundschaftliche Zusammenarbeit, die mir in Durststrecken oftmals wieder Motivation verschafft hat.

Den Mitarbeitern der Serviceabteilungen, allen voran Frau Doris Plewinsky von der Elementaranalyse und den Mitarbeitern der Massenspektrometrie, danke ich für ihre sehr engagierte Arbeit.

Herrn Dr. Michael Gamer danke ich für die Einkristallstrukturanalysen.

Meinen Forschungspraktikanten, vorallem Matthias Molski und Denise Girnt, danke ich für ihre engagierte Arbeit und die guten Ergebnisse.

Meinem Laborkollegen Nils Meyer danke ich für die über drei Jahre sehr angenehme Laborehe und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ebenfalls für das sehr sorgfältige Korrekturlesen möchte ich Paul Benndorf, Michal Wiecko, Dominique F. Thielemann und Marcus Rastätter danken.

Dem Rest und den Ehemaligen meiner fast schon familiären Arbeitsgruppe danke ich für eine sehr, sehr schöne und nie langweilige Zeit. Und an die Übrigbleibenden: Viel Spaß und Erfolg in Karlsruhe.

Ein besonderes Dankeschön an Dominique F. Thielemann, der mich vor allem in der heißen Phase der Doktorarbeit liebevoll unterstützt und meine Launen ertragen hat.

Als letztes und doch am intensivsten möchte ich meinen Eltern Angela und Siegfried Löhnwitz danken, die in all den Jahren immer zu mir gehalten und an mich geglaubt haben und mich immer moralisch und finanziell unterstützt haben.



