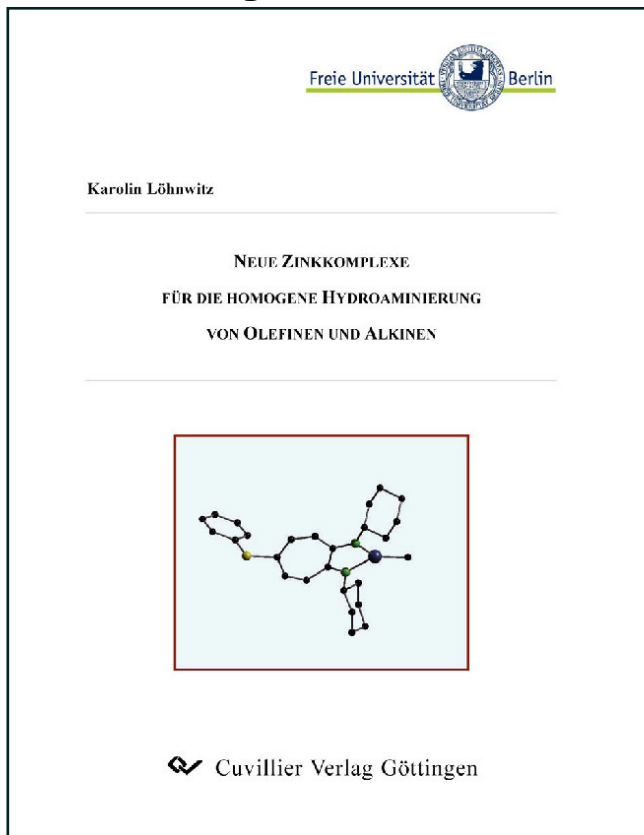




Karolin Löhnwitz (Autor)  
**Neue Zinkkomplexe für die homogene  
Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1515>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 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