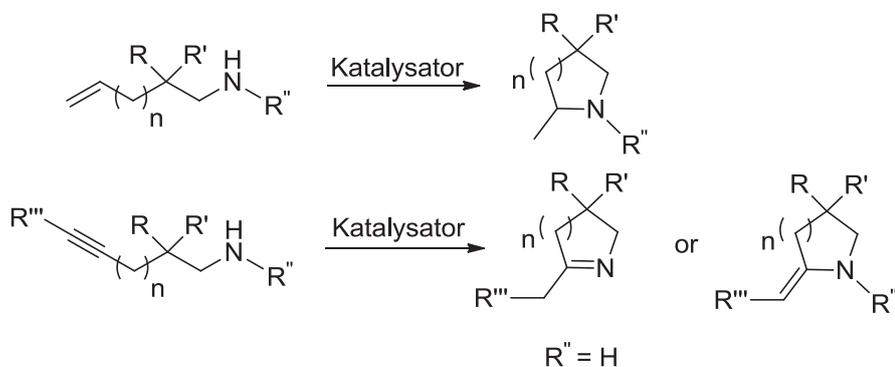
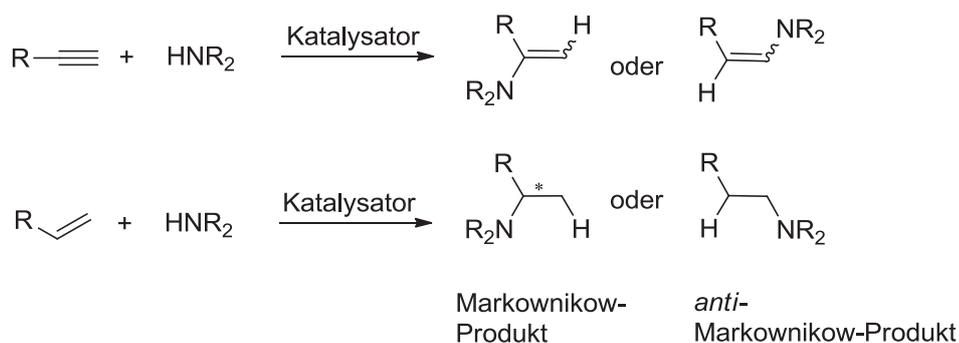


I. ALLGEMEINER TEIL

1 Einleitung

1.1 Hydroaminierung

Stickstoffverbindungen, wie Amine und deren Derivate, sind in nahezu allen Bereichen der Chemie vertreten und aus diesem Grund eine wichtige Verbindungsklasse, welche in der Industrie in Form von medizinischen Wirkstoffen, Feinchemikalien, chiralen Zwischenstufen und als Grundchemikalien häufig anzutreffen sind.^[1] Die Darstellung solcher Verbindungen erfolgt üblicherweise über eine Mehrstufensynthese, wobei häufig teure Ausgangsmaterialien verwendet werden und größere Mengen an Abfall- und Nebenprodukten anfallen. Die Hydroaminierung, die direkte Addition einer N-H- an eine ungesättigte C-C-Bindung, bietet hierfür eine ökologisch und ökonomisch günstige Alternative zur Herstellung solcher Verbindungsklassen.^[2]

Intramolekulare Hydroaminierung:Intermolekulare Hydroaminierung:

Schema 1: Intra- und intermolekulare Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen.

Die Hydroaminierung kann intra- und intermolekular katalysiert werden (Schema 1), wobei in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen zyklische Amine als Produkte erhalten werden. Die intermolekulare Hydroaminierung kann zur Bildung zweier Regioisomere führen, dem *Markownikow*- oder dem *anti-Markownikow*-Produkt.^[3]

Obwohl die Hydroaminierung ein exothermer Prozess ist, verläuft sie aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie weder spontan noch durch thermische Anregung.^[2g] Die direkte [2+2]-Cycloaddition von N-H-Bindungen an C-C-Mehrfachbindungen ist symmetrieverboten, kann aber über andere Reaktionswege, wie durch Verwendung geeigneter Katalysatoren, bewerkstelligt werden. Dies zeigt die zentrale Bedeutung geeigneter Katalysatorsysteme und damit die Herausforderung an die moderne Katalyseforschung.

1.2 Bekannte Katalysatoren für die Hydroaminierung

Die Hydroaminierung kann durch eine Vielzahl an Katalysatoren, die auf verschiedensten Metallen basieren, katalysiert werden.^[1, 2b, 2e, 2k, 3-4] Zu ihnen zählen Alkali- und Erdalkalimetalle, Metalle der frühen und der späten Übergangsmetalle sowie der Lanthanoide und Actinoide. Es existieren somit drei unterschiedliche Arten von Metallkatalysatorsystemen für die Hydroaminierung, die sich sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihren Mechanismen unterscheiden. Die folgendende Tabelle 1 zeigt eine Zusammenfassung über die Vor- und Nachteile der einzelnen Systeme.

Tabelle 1: Eigenschaften der bekannten Katalysatorklassen.

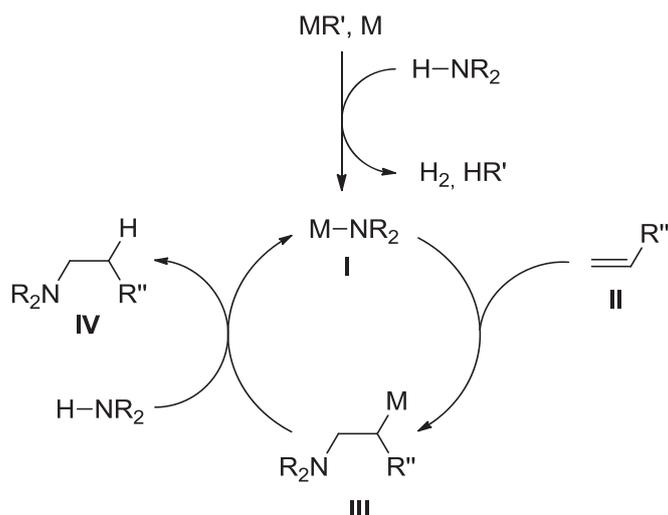
	Alkali-/ Erdalkalimetalle	frühe Übergangsmetalle/ Lanthanoide	späte Übergangsmetalle
Reaktivität	niedrig	sehr hoch	niedrig
Toleranz fkt. Gruppen	kaum vorhanden	niedrig	hoch
Preis	sehr günstig	relativ günstig	teilweise sehr teuer
Toxizität	ungiftig	(un)giftig	teilweise sehr giftig

Die preiswerten Alkali- und Erdalkalimetallkatalysatoren benötigen meist hohe Drücke und Temperaturen um moderate Umsätze zu erzielen und ihre Nucleophilie und Basizität schränken ihr Anwendungsspektrum zudem ein. Im Fall der frühen Übergangsmetalle sowie den Lanthanoiden, bei denen aufgrund der hohen Aktivität meist schon eine geringe Katalysatorbeladung ausreicht, wird durch ihre hohe Oxophilie nur eine geringe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen erreicht, zudem sind sie entsprechend empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Die späten Übergangsmetalle verfügen zwar über eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, müssen allerdings aufgrund ihrer geringen Aktivität oftmals stöchiometrisch eingesetzt werden. Die einzelnen Vor- und Nachteile zeigen, dass es noch keine idealen Katalysatorsysteme für eine breite Anwendung in der Hydroaminierung gibt. Deshalb ist die Katalysatorforschung auf diesem Gebiet von hohem Interesse.

1.3 Mechanismen der verschiedenen Katalysatorsysteme

1.3.1 Alkali- und Erdalkalimetall-Katalysatoren

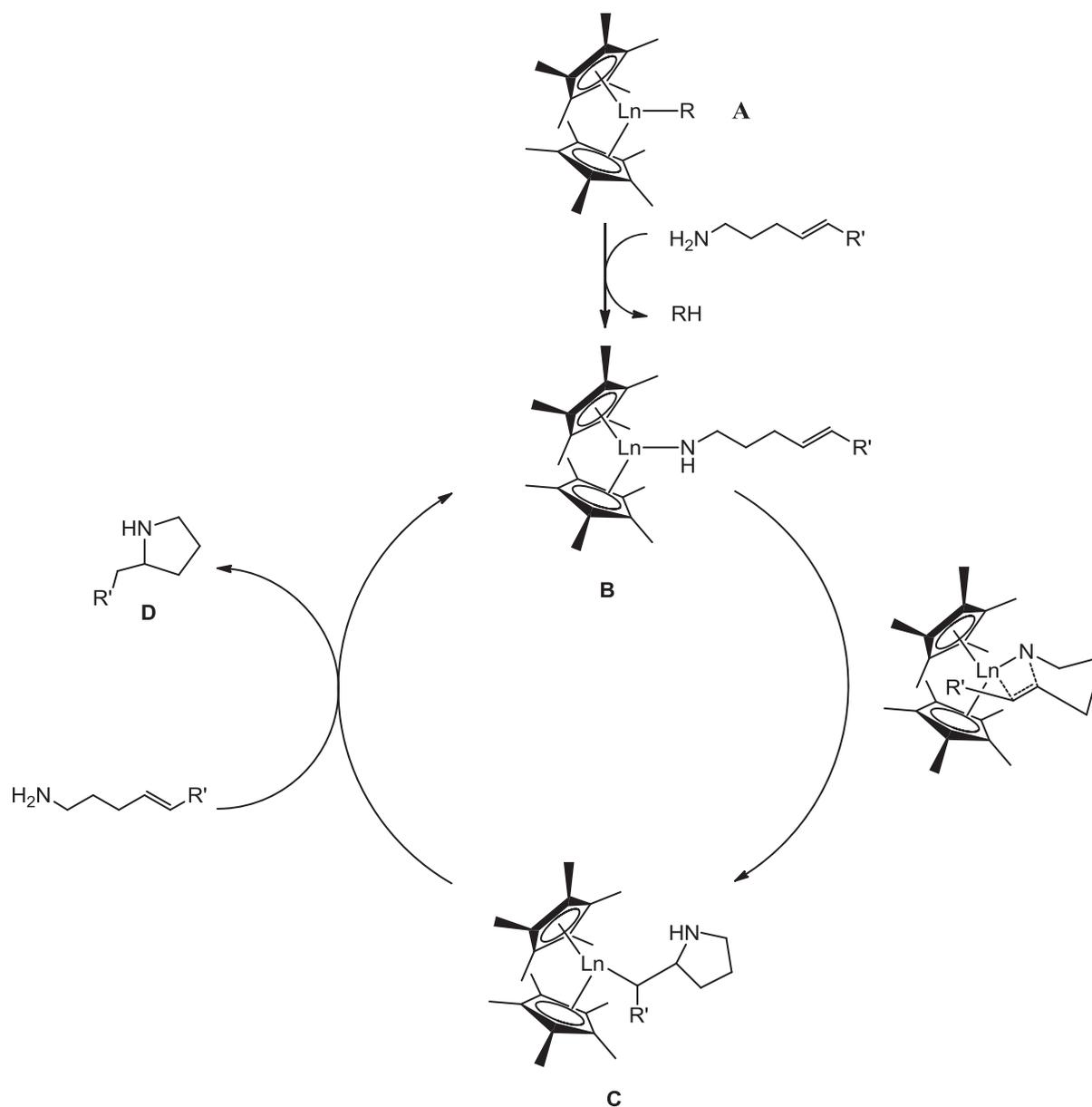
Die Hydroaminierung kann durch Alkylmetallverbindungen, wie Butyllithium,^[5] Metallamide,^[6] Metallhydride^[7] und elementare Metalle,^[8] die *in situ* zu Metallamiden reagieren, katalysiert werden. Folgender Mechanismus wird für die Katalyse angenommen (Schema 2). Die Alkylmetallverbindung (MR')/das Metall (M) reagiert mit dem Amin zu einem Metallamid **I**, welches mit einem unaktivierten Olefin **II** zur Alkylmetallverbindung **III** reagiert. Diese kann dann von einem weiteren Aminmolekül protoniert werden und es bilden sich das Additionsprodukt **IV** und die Metallamidspezies **I**, welche von neuem in den Katalysezyklus eintreten kann.



Schema 2: Katalysezyklus für die Aktivierung des Amins durch Deprotonierung.^[9]

1.3.2 Frühe Übergangsmetall- und Lanthanoid-Katalysatoren

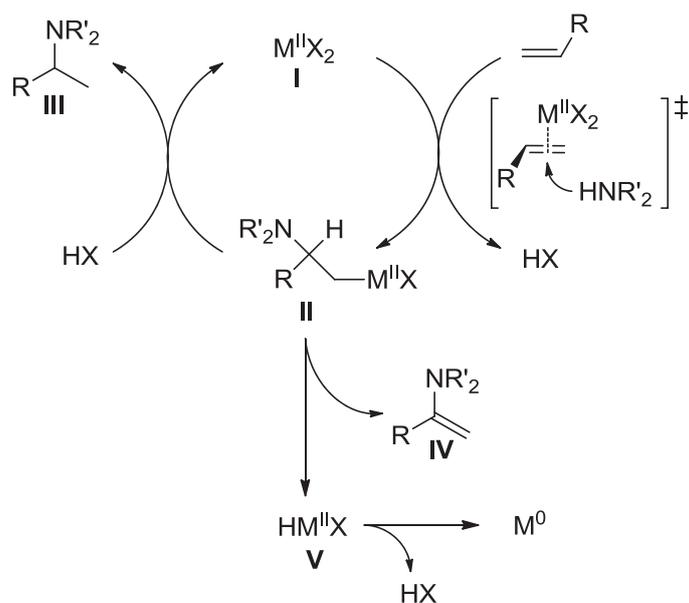
Vor 1989 waren Organolanthanoid-Komplexe des Typs Cp^*LnR ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$, $Ln = La, Nd, Sm, Y$ und Lu) nur für Polymerisationsreaktion von Olefinen bekannt.^[10] *Marks et al.* erkannten 1989 ihren Nutzen für die intramolekulare Hydroaminierung nicht-aktivierter Olefine.^[11] Der Mechanismus verläuft im ersten Schritt über eine Aktivierung des Stickstoffatoms durch den Präkatalysator **A** wobei die Metallamidspezies **B** entsteht. Durch Insertion der Doppelbindung in die $Ln-N$ -Bindung entsteht über einen zyklischen Übergangszustand die Alkylmetallspezies **C**. Die rasche Protonierung durch ein weiteres Substratmolekül führt zum Zyklisierungsprodukt **D** und zur Rückbildung der aktiven Metallamidspezies **B** (Schema 3).^[2k, 12]



Schema 3: Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten Hydroaminierung von Olefinen.

1.3.3 Späte Übergangsmetalle als Katalysatoren

Im Fall der Elemente der späten Übergangsmetalle wie Palladium,^[13] Platin,^[14] Kupfer,^[15] Gold^[16] und Quecksilber^[17] hingegen wird die Hydroaminierung durch Anlagerung der Doppelbindung an das Metallzentrum induziert, wodurch der σ -Alkylmetallkomplex (**II**) gebildet wird (Schema 4).



Schema 4: Olefin-aktivierte Hydroaminierung ähnlich dem Wacker-Prozess.^[18]

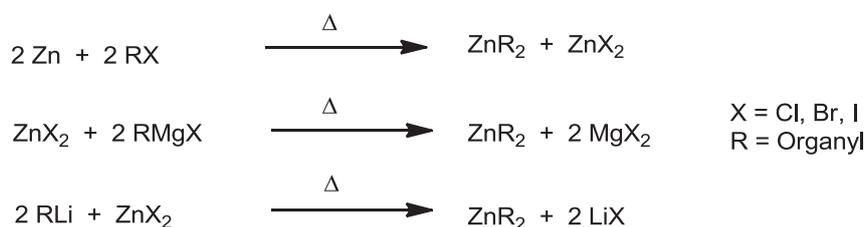
Durch Protolyse der M-C-Bindung entsteht das gewünschte Produkt (III) und die Metallspezies (I) wird zurückgebildet. Diese kann nun erneut in den katalytischen Kreislauf eintreten. Eine unerwünschte Nebenreaktion ist die β -Hydrideliminierung, bei der unter Abspaltung des Enamins (IV) die Hydridometallhalogenspezies (V) entsteht. Diese reagiert nach reduktiver Eliminierung zum elementaren Metall.

1.4 Zink und zinkorganische Verbindungen

Zink, ein Element der zwölften Gruppe, ähnelt aufgrund seiner Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ in seinen Eigenschaften den Erdalkalimetallen, insbesondere dem Magnesium und kommt in der Natur gebunden als Sulfid (z.B. ZnS) oder Oxosalz (z.B. ZnCO_3) vor.^[19] Bei Raumtemperatur handelt es sich um ein sprödes bläulich-weißes Metall. In der Natur stellt Zink einen wichtigen Bestandteil vieler Enzyme dar und ist daher für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen essentiell. Der Mensch enthält ca. 40 mg Zink pro kg Körpergewicht und benötigt täglich etwa 22 mg Zink. Neben Eisen und Kupfer ist Zink aufgrund seiner Häufigkeit und seiner nicht-toxischen Eigenschaften eines der am meisten verwendeten Metalle. Es dient unter anderem für die Erzeugung von Zink-Legierungen, zur Verzinkung von Eisenblech und zur Herstellung von Farbe (z.B. Zinkweiß, ZnO).

Die erste zinkorganische Verbindung wurde 1849 von *E. Frankland* entdeckt und war damit die erste metallorganische Verbindung überhaupt.^[20] Beim Versuch, aus Alkyljodiden mit Hilfe von Zink die Radikale $\text{Me}\cdot$ und $\text{Et}\cdot$ herzustellen, entdeckte er die Zinkalkyle ZnMe_2 und

ZnEt₂. Heutzutage sind Verbindungen mit Zink-Kohlenstoff-Bindung aus der organischen Synthese nicht mehr wegzudenken.^[21]



Schema 5: Darstellung zinkorganischer Verbindungen.

Aufgrund der höheren Elektronegativitätsdifferenz von Lithium- und Magnesium-Kohlenstoff-Bindungen im Vergleich zu Zink-Kohlenstoff-Bindungen besitzen Zinkorganyle eine geringere Reaktivität gegenüber Elektrophilen und sind deswegen sehr viel weniger reaktiv als Alkyllithium- oder Grignardreagenzien. Gleichzeitig steigt dadurch ihre Selektivität und die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.^[22] Zinkorganyle sind vergleichsweise thermostabil und lichtbeständig und liegen in Form von farblosen, gut löslichen, unpolaren Verbindungen vor. Zinkorganyle treten anders als ihre Lewis-acideren Magnesium-Analoga stets monomer mit linearem Molekülbau R-M-R auf. Mit Donoren D wie Ethern und Aminen bilden sie Komplexe des Typs [R₂MD] und [R₂MD₂], mit Organylanionen Komplexe des Typs [R₂MD]⁻ und [R₂MD₂]²⁻.^[19] Aufgrund ihrer Eigenschaften haben sie eine breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden.^[23]

1.5 Aminotroponimine

Aminotroponimine {ATI(RR')H} (**I**) gehören zu den „nichtbenzoiden Aromaten“.^[24] Sie besitzen sechs delokalisierte π-Elektronen, die in einem Siebenring konjugiert sind. In den 60er Jahren führten *DuPont* erstmals Aminotroponimate {ATI(RR')}⁻ (**II**) in die Komplexchemie ein.^[25] Durch Koordination der zweizähligen monoanionischen {ATI(RR')}⁻-Liganden an ein Metallatom entstehen fünfgliedrige Metallazyklen (**III**) (Abbildung 1). Aufgrund des delokalisierten 10 π-Elektronensystems sind Aminotroponimate äußerst stabil gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen und daher in der Lage, verschiedene Metalle wie Zirconium, Hafnium,^[26] Aluminium,^[27] Germanium,^[28] Titan,^[29] Metalle der 3. Gruppe und der Lanthanide^[30] sowie Calcium^[31] zu stabilisieren.

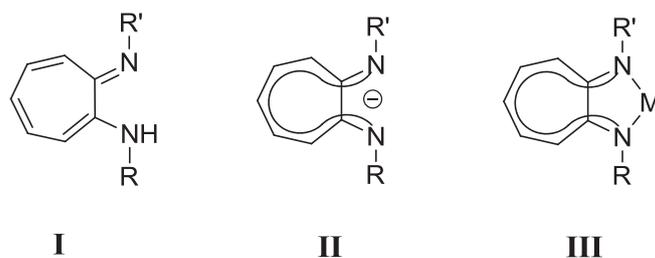
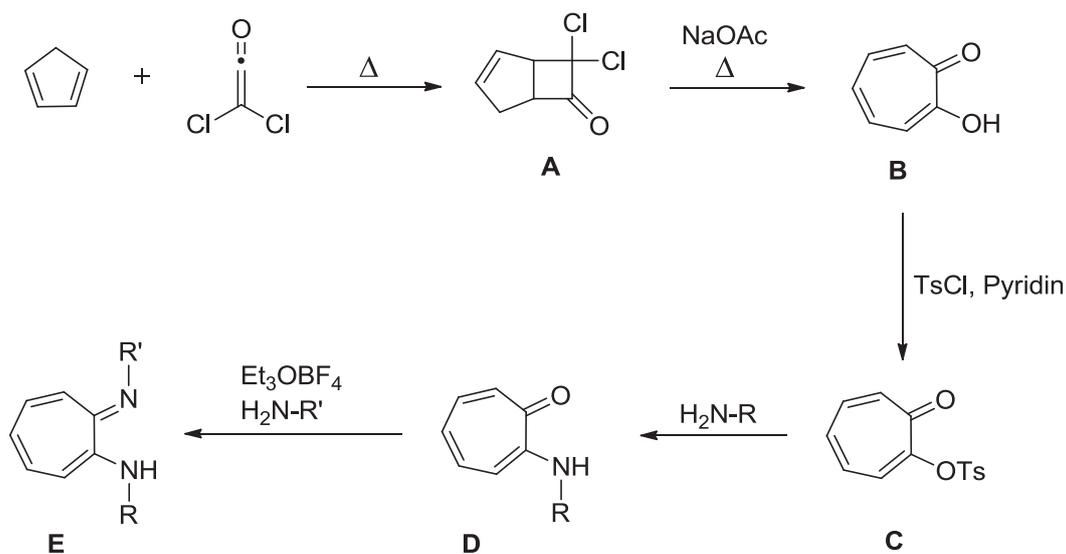


Abbildung 1: Aminotroponimine und Aminotroponimate.

Aminotroponimine werden in einer dreistufigen Synthese ausgehend vom käuflichen Tropolon dargestellt. Tropolon kann in zwei Stufen aus Cyclopentadien und *in situ* hergestelltem Dichlorketen in einer thermischen [2+2]-Cycloaddition erhalten werden.^[27a, 32] Der zwischenzeitlich entstehende Bicyklus (**A**) lagert nach Hydrolyse zum Tropolon (**B**) um.^[33] Die Tosylierung unter Standardbedingungen liefert das 2-Tosyloxytropolon (**C**), welches durch Reaktion mit einem Amin zum Aminotropolon (**D**) umgesetzt wird. Die Reaktion mit Meerweinsalz^[34] und einem weiteren Amin liefert das Aminotroponimin (**E**) (Schema 6).



Schema 6: Allgemeine Synthese von Aminotroponimininen $\text{ATI}(\text{RR}')\text{H}$.^[27a, 35]

1.6 Hydroaminierung mit Aminotroponiminat-Zinkkomplexen

1995 wurden von *D. J. Darensbourg* und *M. W. Holtcamp* erstmals homogene Zink-Katalysatoren für die CO_2 /Epoxid-Copolymerisation hergestellt,^[36] die durch die von *Coates et al.* dargestellten β -Diketiminatozinkalkoxid-Komplexe^[37] in ihrer Aktivität übertroffen wurden. Die daraufhin in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Aminotroponiminatozinkalkoxide $[\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnOR}]_2$ (**1**) (Abbildung 2) zeigten geringere Aktivitäten in der CO_2 /Epoxid-Copolymerisation^[38] und waren in der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen katalytisch inaktiv. Es zeigte sich jedoch, dass der durch Reaktion von Diisopropyl-aminotroponimin mit Dimethylzink dargestellte Komplex $[\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]$ (**2b**) in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen sehr gute Aktivitäten aufweist (Abbildung 2).^[39]

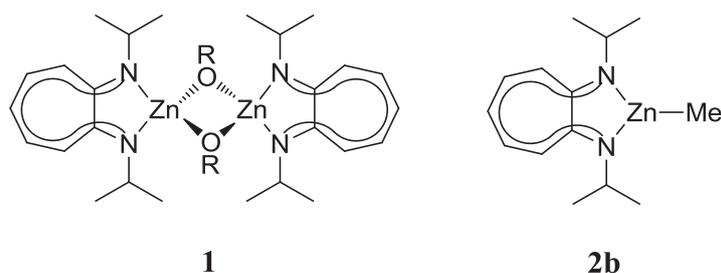


Abbildung 2: $[\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnOR}]_2$ -Komplex (**1**) und $[\{\text{ATI}(i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]$ -Komplex (**2b**).

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Blechert* wurde der Komplex **2b** mit einer Vielzahl an Aminoalkenen und Aminoalkinen als Substrate auf seine katalytische Aktivität untersucht, von denen einige in Tabelle 2 dargestellt sind.

I. Allgemeiner Teil

Tabelle 2: Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen durch $[\{ATI(iPr)_2\}ZnMe]$.

Eintrag	Substrat	Produkt	Kat. 2b [mol%]	Cokat. ^[b] [mol%]	Zeit [h]	Umsatz ^[c] [%]
1			1	-	72	>99
			0.1	0.1	8	>99
			1	1	45	(91) ^[f] >99 ^[d]
2			10	-	144	>99
			2	2	14	>99 (70) ^[f]
3			10	-	6	>99
			2	2	14	>99
4			10	-	15	92
5			1	-	5	98 ^[d]
			0.5	0.5	4	>99 ^[d]
6			5	-	312	>99
7			10	-	12	>99
			10	-	24	69 ^{[e], [f]}
			5	5	5	>99
8			13.3	-	72	>99
			5	5	52	46

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (430 μ mol), $[\{ATI(iPr)_2\}ZnMe]$ (**2b**), C_6D_6 (0.5 mL), 120 °C. [b] Cokatalysator: $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$. [c] mittels 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. [d] Reaktion bei 60 °C. [e] Reaktion bei 100 °C. [f] Isolierte Ausbeute, Ansatz 2 mmol in Toluol.