

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# **Iminium-En-Reaktionen zur stereoselektiven Synthese von Aminen**

**Dipl.-Chem. Susanne Rehn**

aus  
München

München, 2001

### Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13, Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. H. Mayr betreut.

### Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 31.5.2001

---

Dissertation eingereicht am	31.5.2001
1. Gutachter	Prof. Dr. H. Mayr
2. Gutachter	Prof. Dr. W. Steglich
Mündliche Prüfung am	4.7.2001

**Hamlet:** Let Hercules himself do what he may,  
The cat will mew and dog will have his day.

*W. Shakespeare*

## Danksagung

Für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen, gilt mein besonderer Dank *Herrn Prof. Dr. Herbert Mayr*. Die fachlichen Diskussionen mit ihm wurden dabei von mir ebenso hoch geschätzt wie die von ihm gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Meinen Arbeitskreiskolleginnen und -kollegen danke ich für die unzähligen Anregungen und Hilfestellungen. Insbesondere bin ich *Herrn Dr. Armin Ofial* für die stete Unterstützung auf allen Gebieten der Iminium-Chemie dankbar. *Herr Dr. Holger Schimmel*, *Herr Dipl.-Chem Claus Schindele* und *Herr Dr. Markus Ansorge* trugen darüber hinaus durch das Korrekturlesen zum Gelingen der Arbeit bei.

*Frau Dipl. Inf. (FH) C. Dubler* sowie den *Herren Dr. D. Stephenson* und *H. Huber* danke ich für die zahlreichen NMR-Messungen. Vor allem *Herr Dr. Stephenson* war bei der Anfertigung der NMR-Kinetiken sowie unzähligen weiteren NMR-Herausforderungen eine unschätzbare Hilfe.

*Herrn H. Schulz* und *Frau M. Schwarz* danke ich für die sorgfältige Bestimmung der Elementaranalysen sowie *Herrn Dr. W. Spahl* für die Aufnahme der Massenspektren. *Herrn Dr. K. Polborn* sei besonders für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Meiner Familie, meinen Freunden und - last but not least - Christian gilt mein besonderer Dank für Unterstützung, geistigen Ansporn und viel Kaffee.

## Erläuterungen

Im Text bezeichnen hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern Literaturverweise; die Nummern von Strukturen und Verbindungen sind fett gedruckt. Im Experimentalteil entsprechen SR..., CK..., STAN... den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal.

AAV: allgemeine Arbeitsvorschrift

Ac: Acetyl  $\text{H}_3\text{CCO}$

Äq: Moläquivalente

Bzl: Benzyl  $\text{PhCH}_2$

LS: Lewis-Säure

Nu: Nucleophil

RT: Raumtemperatur

TfO<sup>-</sup>: Triflat, Trifluormethansulfonat

TMS: Trimethylsilyl-

Ts: Tosyl-, Toluolsulfonyl-

Verh: Verhältnis

**Inhaltsverzeichnis**

0	Zusammenfassung	1
<i>Einleitung</i>		
1	En-Reaktionen: Vielfältige Möglichkeiten zur CC- bzw. CX-Bindungsknüpfung	11
<i>Allgemeiner Teil</i>		
2	Umsetzungen von Iminiumsalzen mit Alkinen	15
2.1	Mannich- vs. En-Reaktion: Literaturbefunde	15
2.2	En-Reaktionen von Iminiumsalzen mit Alkinen: Problemstellung	21
2.3	Synthese der Iminiumsalze und Optimierung der Versuchsbedingungen	22
2.4	Umsetzung von <i>N,N</i> -Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit mono- und 1,2-disubstituierten Alkinen sowie Propargylethern	26
2.4.1	Reaktionsprodukte und Strukturzuordnung	26
2.4.2	<i>(E)/(Z)</i> -Isomere der Iminiumsalze	31
2.4.3	Diskussion	34
2.5	Umsetzungen mit konjugierten Eninen und Diels-Alder-Reaktionen	36
2.5.1	Einleitung	36
2.5.2	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit konjugierten Eninen	37
2.5.3	Diels-Alder-Reaktionen	39
3	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit CC-Doppelbindungssystemen	48
3.1	Aminomethylierungs- und En-Reaktionen von Iminiumionen mit CC-Doppelbindungssystemen: Literaturbefunde	48
3.2	En-Reaktionen von Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit Alkenen und Allylsilanen	61
3.2.1	Optimierung der Versuchsbedingungen und Methodik	61
3.2.2	Umsetzung von Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit CC-Doppelbindungssystemen: Reaktionsprodukte	63
3.2.3	Strukturzuordnung	68
3.2.4	Diskussion	71
4	En-Reaktionen mit $\alpha$ -Methylstyrolen	77
4.1	Mechanistische Überlegungen	77
4.2	Darstellung unterschiedlich substituierter $\alpha$ -Methylstyrole	78
4.3	En-Reaktionen mit unterschiedlich substituierten $\alpha$ -Methylstyrolen: Reaktionsbedingungen und Produktverhältnisse	81

4.4	Kinetischer Isotopeneffekt der Reaktion von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit D <sub>5</sub> - $\alpha$ -Methylstyrol ?	87
4.5	Diskussion	90
5	Kinetische Messungen	94
5.1	Hintergrund und Messmethode	94
5.2	Kinetische Messungen der Reaktionen des Dibenzylmethylenammoniumions	96
5.2.1	Strukturaufklärung der Produkte	96
5.2.2	Durchführung der Messungen	102
5.2.3	Bestimmung des Elektrophilieparameters $E$	105
5.2.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ausgewählter En-Reaktionen	108
6	Variationen am Stickstoff	112
6.1	Einleitung	112
6.2	<i>N</i> -Silyl-Versuche	112
6.3	Umsetzungen mit <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -isopropylmethylenammonium-Pentachlorostannat	115
6.4	Umsetzungen mit <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -ethylmethylenammonium-Pentachlorostannat	117
6.5	Umsetzungen mit <i>N</i> -Methylmethylenammonium-Pentachlorostannaten	119
6.6	Diskussion	121
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	124

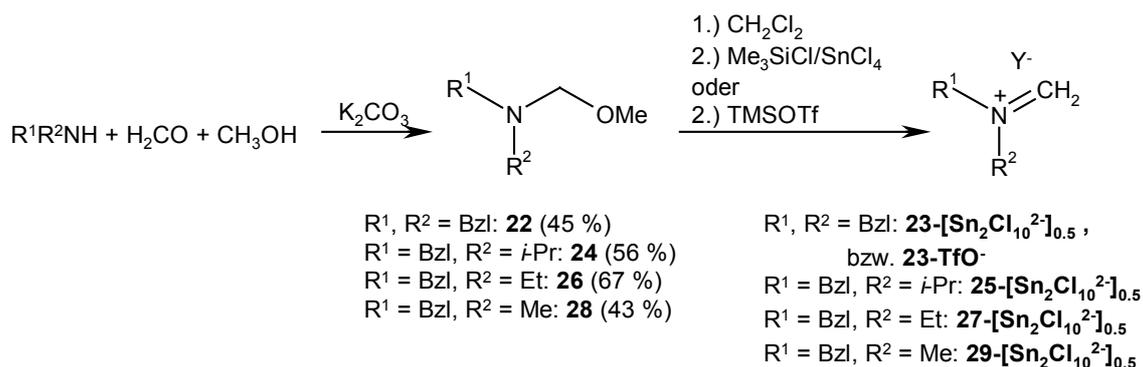
### *Experimenteller Teil*

8	Allgemeine Angaben	127
9	Darstellung der Ausgangsverbindungen und Vorversuche	130
9.1	Iminiumsalz-Vorstufen	130
9.2	Darstellung der Iminiumsalze	132
9.3	Vorversuche mit Dibenzylmethylenammoniumsalzen	134
10	Umsetzung von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit Alkinen	137
10.1	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit mono- und 1,2-disubstituierten Acetylenen	137
10.1.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen: Alkine	137
10.1.2	Umsetzungen	137
10.2	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit Propargylmethylethern	149
10.2.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen: Propargylmethylether	149
10.2.2	Umsetzungen	151
10.3	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit konjugierten Eninen und Diels-Alder-Reaktionen	154
10.3.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen: konjugierte Enine	154
10.3.2	Umsetzungen	155

10.3.3	Diels-Alder-Reaktionen	159
10.3.4	Kristallographische Daten der Diels-Alder-Produkte	165
11	En-Reaktionen mit CC-Doppelbindungssystemen	166
11.1	Vorversuche	166
11.2	Umsetzungen von <i>N,N</i> -Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit Alkenen und Allylsilanen	166
11.2.1	Umsetzungen von <i>N,N</i> -Dibenzylmethylenammonium-triflat	166
11.2.2	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit CC-Doppelbindungssystemen	171
12	Umsetzung von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit $\alpha$ -Methylstyrolen	188
12.1	Darstellung der $\alpha$ -Methylstyrole	188
12.2	Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit $\alpha$ -Methylstyrolen	191
12.3	Umsetzungen von D <sub>5</sub> - $\alpha$ -Methylstyrol	203
13	NMR-kinetische Verfolgung der Reaktionen des Dibenzylmethylenammoniumions	205
13.1	Probenvorbereitung und Aufnahme der NMR-Spektren	205
13.2	NMR-kinetische Messung der Reaktionen von Dibenzylmethylenammonium-triflat mit Heteroarenen	206
13.2.1	Charakterisierung der Produkte	206
13.2.2	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Dibenzylmethylenammonium-triflat mit <i>N</i> -Methylpyrrol und 2,3-Methylfuran	209
13.3	NMR-kinetische Messungen ausgewählter En-Reaktionen von Dibenzylmethylenammonium-triflat	209
14	Variation der Reste am Stickstoff	211
14.1	Versuche der Darstellung eines N-silylierten Iminiumions	211
14.2	Umsetzungen von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -isopropylmethylenammonium-pentachlorostannat	213
14.3	Umsetzungen von <i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -ethylmethylenammonium-pentachlorostannat	216
14.4	Umsetzungen mit <i>N,N</i> -Dimethylmethylenammonium-pentachlorostannat	219
14.5	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -methylmethylenammonium-pentachlorostannat und Umsetzungen	222
15	Anhang: Kristallographische Daten	225
15.1	2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäure	225
15.2	2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäureamid	228
15.3	2-Benzyl-3-oxo-2,3,3a,4,4a,5,6,7,8,9a-decahydro-1H-benzo[f]isoindol-4-carbonsäureamid	231
16	Literatur	235

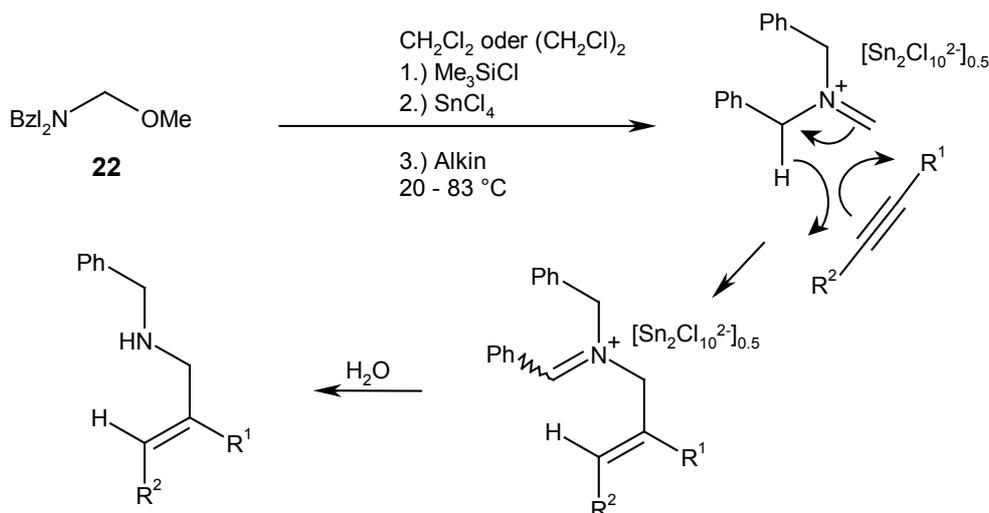
## 0 Zusammenfassung

1. Die *N,O*-Acetale **22**, **24**, **26** und **28** wurden nach Literaturvorschriften<sup>[38]</sup> durch Kondensation von Formaldehyd, Methanol und sekundären Aminen dargestellt. Aus ihnen erhielt man die Iminiumsalze **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>, **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>, **27**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> und **29**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid.<sup>[39, 40]</sup> **23-TfO**<sup>-</sup> konnte durch die Umsetzung von **22** mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester erhalten werden (Schema 0-1).



### Schema 0-1

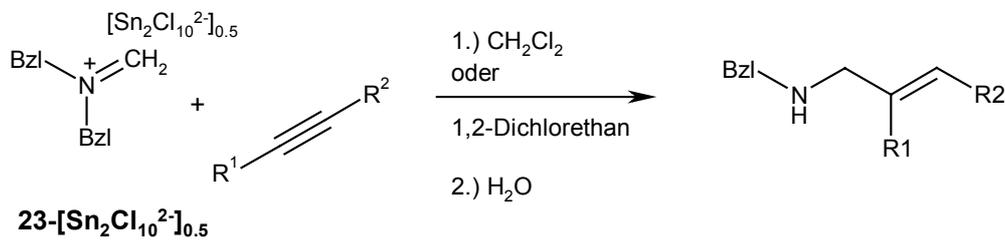
2. Iminiumsalze gehen mit terminalen und nicht-terminalen Alkinen eine En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf ein (Schema 0-2). Die neue Doppelbindung wird dabei stereoselektiv so gebildet, dass die Substituenten der früheren Dreifachbindung *cis* zueinander stehen.<sup>[35]</sup>



### Schema 0-2

Die aus **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> primär entstehenden Benzyliden-ammoniumsalze wurden basisch hydrolysiert, wobei sekundäre Allylamine erhalten wurden (Tabelle 0-1).

**Tabelle 0-1** Darstellung sekundärer Allylamine durch Umsetzung von **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Alkinen



<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T / °C<sup>a)</sup></b>	<b>Zeit</b>	<b>Ausbeute / %</b>	<b>Produkt</b>
H	Ph	83	45 min	75	 <b>35</b>
H	Bu	75, p	8 h	71	 <b>38</b>
Me	Ph	83	90 min	83	 <b>39</b>
Et	Et	75, p	8 h	57	 <b>42</b>
SiMe <sub>3</sub>	Ph	25	3 h	76	 <b>45</b>
SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Me	25	5 d	keine Reaktion	
SiMe <sub>3</sub>	H	75, p	5 h	66	 <b>49</b>
SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	75, p	2 h	72	 <b>57</b>

<sup>a)</sup> Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75°C 1,2-Dichlorethan

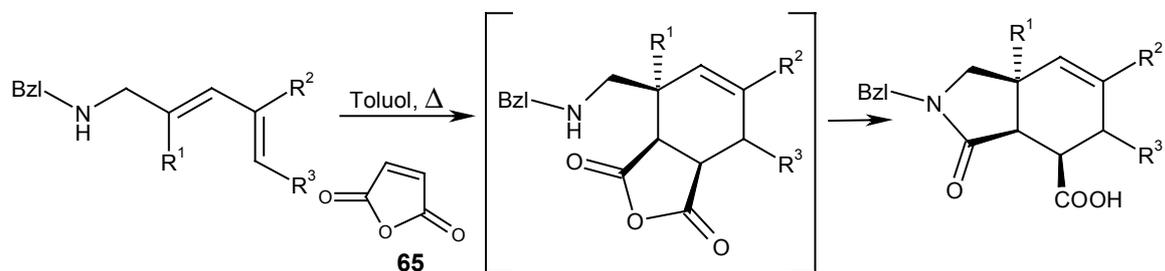
3. Die konjugierten Enine **59**, **60** und **31** liefern durch Iminium-En-Reaktionen mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> die Dienylamine **63**, **64** und **32** (Tabelle 0-2).**

Tabelle 0-2 Umsetzungen von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit konjugierten Eninen**

Enin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	T / °C <sup>a)</sup>	Zeit	Ausbeute / %	Produkt
<b>59</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	83	2 h	68	
<b>60</b>	SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	20	20 h	86	
<b>31</b>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		20	30 min	72	

a) Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan

4. Durch Umsetzung der Dienylamine **63**, **64** und **32** in Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid (**65**) (Schema 0-3) und Maleinimid (**70**) (Schema 0-4) konnten stereoselektiv die Bi- bzw. Tricyclen **63**, **72**, **73**, **71** und **74** dargestellt werden. Die Lactam-Struktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen.



R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H: **63**

R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H: **64**

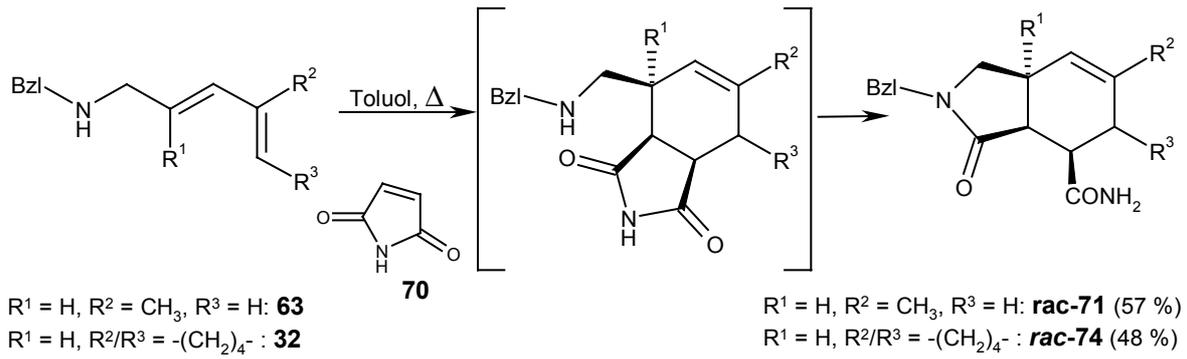
R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup>/R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- : **32**

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H: **rac-63** (46 %)

R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H: **rac-72** (60 %)

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup>/R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- : **rac-73** (63 %)

Schema 0-3



### Schema 0-4

5. Die Iminium En-Reaktion von **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  und **23-TfO<sup>-</sup>** mit CC-Doppelbindungssystemen führte in guten Ausbeuten zu sekundären Aminen (Tabelle 0-3).<sup>[79]</sup>

Tabelle 0-3 Umsetzungen von **23** mit CC-Doppelbindungssystemen

$\pi$ -Nucleophil	$Y^-$	T	Zeit	Ausbeute	
		/°C <sup>a)</sup>		/%	
 <b>77</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	25	30 min	82	 <b>130</b>
<b>77</b>	TfO <sup>-</sup>	25	30 min	37	 <b>131</b> + 45 % <b>130</b>
 <b>132</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	83	48 h		komplexes Gemisch
 <b>120a</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	83	1 h	84	 <b>134</b>
<b>120a</b>	TfO <sup>-</sup>	83	1 h	65	<b>134</b>
 <b>120b</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	83	1 h	76	 <b>136</b>
 <b>137</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	25	4 d	k. R.	 <b>138</b>
<b>137</b>	TfO <sup>-</sup>	75, p	6 h	79	komplexes Gemisch
 <b>139</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	75, p	3 d		komplexes Gemisch
 <b>117</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	83	24 h	30	 <b>140</b>
 <b>141</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	83	24 h	54	 <b>142</b>
 <b>143</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	25	24 h	95	 <b>144</b>
 <b>105</b>	$[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$	25	2.5 h	97	 <b>145</b>

<sup>a)</sup> Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75 °C 1,2-Dichlormethan

6. Bei den Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 1,1-disubstituierten oder trisubstituierten Ethylenen wurden Produktgemische erhalten: Es entstanden sekundäre Amine aus En-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf und tertiäre Amine aus En-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf (Tabelle 0-4).

**Tabelle 0-4** Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 2-methyl-substituierten CC-Doppelbindungssystemen

$\pi$ -Nucleophil	T / °C <sup>a)</sup>	Zeit	Ausbeute	Produktverhältnis
 <b>84</b>	25	30 min	62 % <b>148</b>	 <b>148</b>
	25 <sup>b)</sup>	30 min	54 % <b>148</b>	
	25 <sup>c)</sup>	30 min	83 % <b>148</b>	
 <b>149</b>	75, p	15 h	22 % <b>150</b>	 <b>150</b>
			73 % <b>151</b> <sup>d)</sup>	
 <b>152</b>	75, p	15 h	< 10 % <b>153</b>	 <b>153</b>
			63 % <b>154</b>	
 <b>155</b>	83	30 min		keine Reaktion

a) Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75 °C 1,2-Dichlorethan

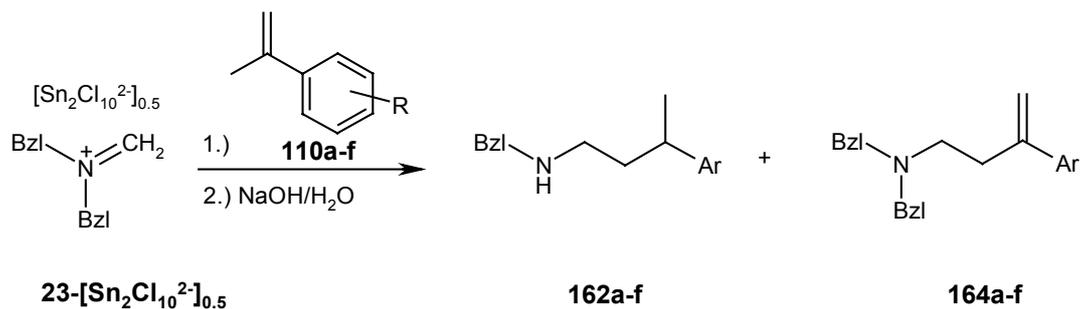
b) Bei Verwendung des Iminium-Triflats **23-TfO**<sup>-</sup>

c) Darstellung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ohne Zusatz von Chlortrimethylsilan

d) Die Ausbeuten wurden aus dem Produktverhältnis berechnet

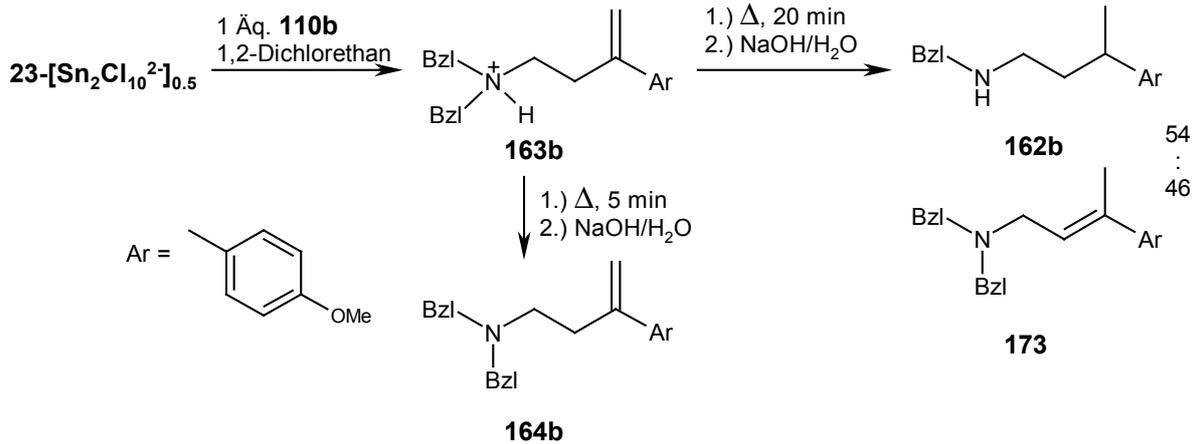
7. Ringsubstituierte  $\alpha$ -Methylstyrole reagieren mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> zu Mischungen der Amine **162a-f** bzw. **164a-f** (Tabelle 0-5<sup>1</sup>), wobei auf kinetische Produktkontrolle geschlossen wurde.

<sup>1</sup> Repräsentativ sind nur die Ergebnisse der Umsetzungen in Acetonitril angegeben.

Tabelle 0-5 Umsetzung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit  $\alpha$ -Methylstyrolen **110a-f**

<b>110</b>	<b>R</b>	<b>T / °C<sup>a)</sup></b>	<b>Reaktionszeit</b>	<b>Umsatz / %</b>	<b>Verhältnis 162 : 164</b>
<b>Umsetzung in Acetonitril</b>					
<b>110b</b>	<i>p</i> -OMe	25	20 min	> 95	<5 : >95
		81	5 min	> 95	12 : 82
		81	20 min	> 95	17 : 83
<b>110c</b>	<i>p</i> -Me	25	20 min	80	34 : 66
		25	24 h	> 95	38 : 62
		81	20 min	> 95	32 : 68
<b>110a</b>	<i>p</i> -H	25	20 min	24	(45 : 55)
		25	24 h	> 95	50 : 50
		25	4 d	> 95	52 : 48
		81	30 min	90	41 : 59
<b>110d</b>	<i>p</i> -Br	81	1 h	71	48 : 52
		81	4 h	> 95	47 : 53
<b>110e</b>	<i>m</i> -Br	25	30 min	< 5	kein Produkt
		25	4 h	< 5	kein Nachweis möglich
<b>110f</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	81	4 h	7 %	(50 % : 50 %)

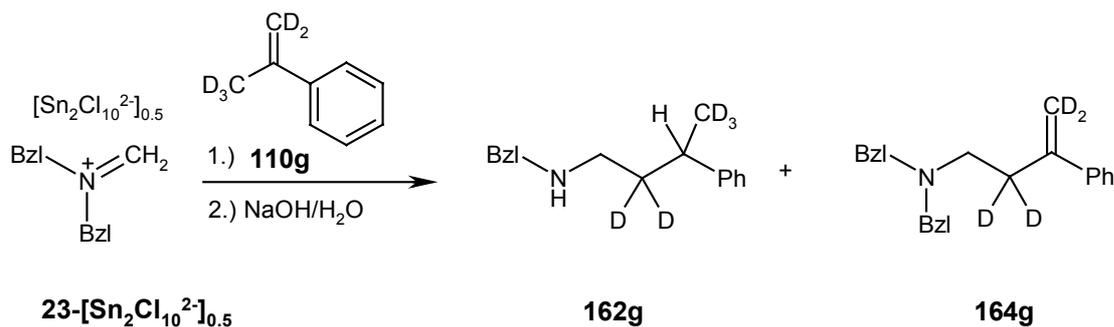
Nur bei der Umsetzung mit *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) in 1,2-Dichlorethan wurde die säurekatalysierte Umlagerung des primär gebildeten Reaktionsproduktes **163b** zu einer Mischung der Amine **162b** und **173** beobachtet. (Schema 0-5).



### Schema 0-5

8. Bei der Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit D<sub>5</sub>-α-Methylstyrol (**110g**) konnte kein Isotopeneffekt auf das Produktverhältnis **162g** : **164g** beobachtet werden (Tabelle 0-6).

Tabelle 0-6 Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit D<sub>5</sub>-α-Methylstyrol (110g)



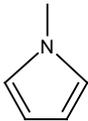
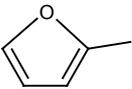
T / °C <sup>a)</sup>	Reaktionszeit	Umsatz	Verhältnis 162g : 164g
25	24 h	83 %	55 : 45
81	40 min	86 %	47 : 53

a) Lösungsmittel: Acetonitril.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die En-Reaktionen einen konzertierten Weg mit stark asynchronem Verlauf eingehen.

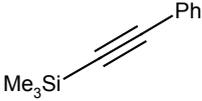
9. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit *N*-Methylpyrrol (**176**) und 2-Methylfuran (**181**) wurden <sup>1</sup>H-NMR-kinetisch bestimmt und der Elektrophilieparameter *E* des *N,N*-Dibenzyliminiumions abgeschätzt (Tabelle 0-7).<sup>[109]</sup>

Tabelle 0-7 Abschätzung der Elektrophilie des Salzes **23-TfO<sup>-</sup>**

Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	<i>k</i> (20 °C) / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	lg <i>k</i>	<i>E</i>
 <b>176</b>	5.58	1.03 <sup>[129]</sup>	$(5.05 \pm 0.63) \times 10^{-2}$	-1.30	-6.8
 <b>181</b>	3.61	1.11 <sup>[129]</sup>	$(2.11 \pm 0.36) \times 10^{-4}$ $(3.23 \pm 1.66) \times 10^{-5}$	-3.67 -4.49	-6.9 -7.6

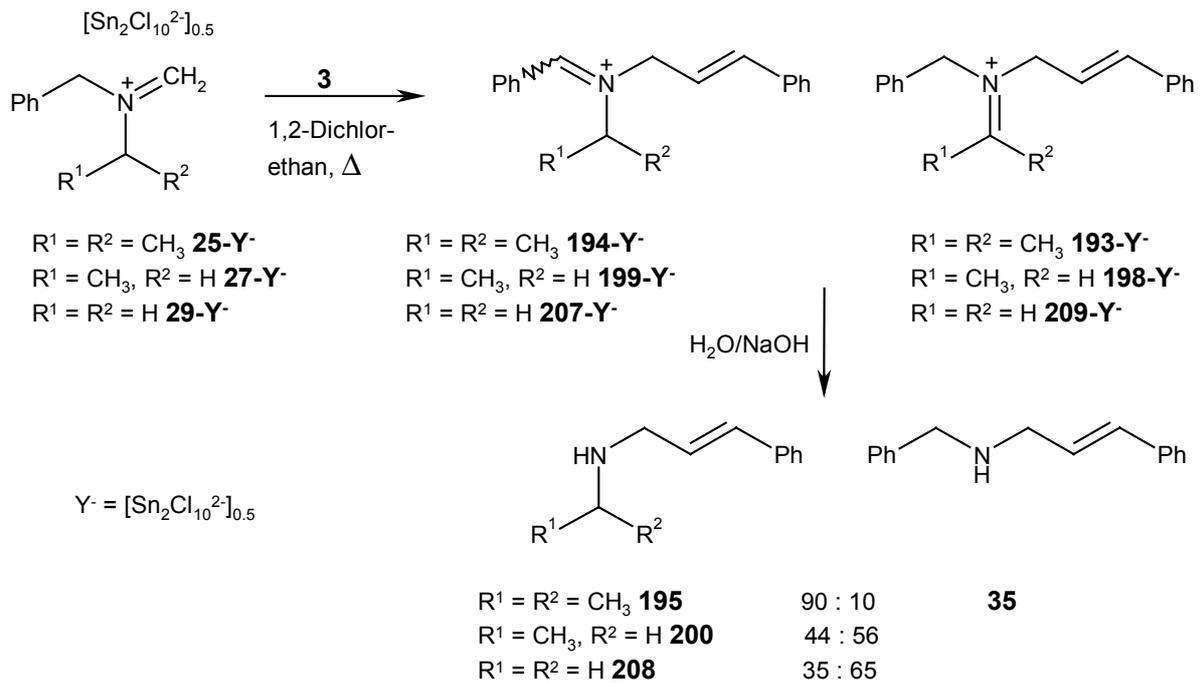
10. Die Geschwindigkeitskonstanten der En-Reaktionen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) und Phenylacetylen (**3**) wurden <sup>1</sup>H-NMR-kinetisch bestimmt. Sie weichen kaum von denen der mit Hilfe der *N*-, *s*- und *E*-Parametern berechneten Geschwindigkeitskonstanten ab (Tabelle 0-8). Der Übergangszustand der En-Reaktionen profitiert also kaum von der gleichzeitigen Ausbildung zweier σ-Bindungen.

Tabelle 0-8 Gemessene und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzungen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) und Phenylacetylen (**3**)

Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	<i>k</i> <sub>obs</sub> (20 °C) / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>ber</sub> (20 °C) / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
 <b>43</b>	1.18	0.55 <sup>[132]</sup>	$8.95 \times 10^{-4}$	$3 - 8 \times 10^{-4}$
 <b>3</b>	0.34	0.68 <sup>[129]</sup>	$7.16 \times 10^{-5}$	$1 - 4 \times 10^{-5}$

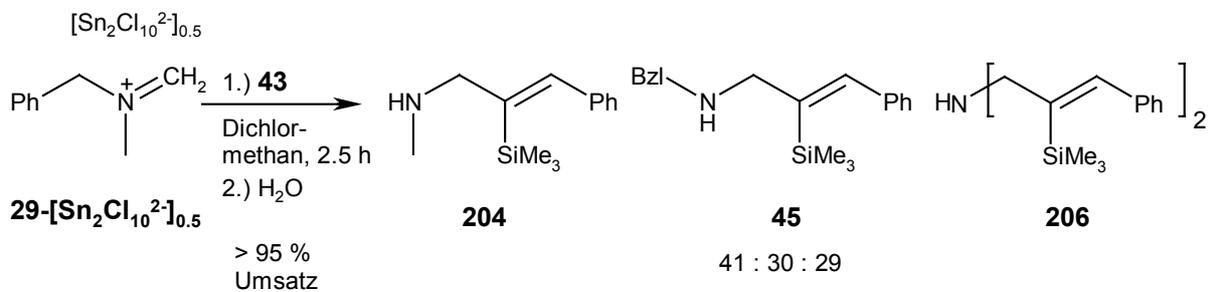
11. Bei der Umsetzung der *N*-alkyl-*N*-benzylsubstituierten Iminiumsalze **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>, **27**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> und **29**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit den Alkinen **3**, **43** und **31** treten En-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf ein. Die Produktverhältnisse von *N*-Benzyl- und *N*-Alkylaminen wurden untersucht (Schema 0-6<sup>2</sup>).

<sup>2</sup> Repräsentativ sind nur die Ergebnisse der Umsetzungen mit Phenylacetylen (**3**) angegeben



### Schema 0-6

Bei der Umsetzung von **29-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) konnte daneben das Bis-Additionsprodukt **206** beobachtet werden (Schema 0-7).**

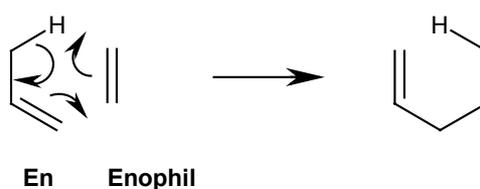


### Schema 0-7

Die Produktverhältnisse zeigen, dass die Hydrid-Abstraktionstendenz in der Reihe  $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 \approx \text{CH}_2\text{Ph} > \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  abnimmt. Die Stabilisierung der positiven Ladung durch die Ausbildung von Benzyliden-ammoniumionen spielt im Übergangszustand der Reaktion also nur eine untergeordnete Rolle.

## 1 En-Reaktionen: Vielfältige Möglichkeiten zur CC- bzw. CX-Bindungsknüpfung

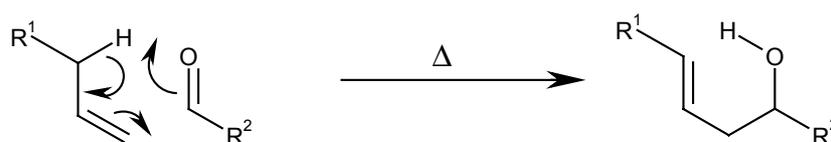
Die En-Reaktion ist die Reaktion eines Alkens mit allylischem Wasserstoff ("En") mit einer Komponente mit einer Mehrfachbindung ("Enophil"), die in einem pericyclischen oder stufenweisen Prozess eine neue  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden ungesättigten Termini ausbildet. Der Allylwasserstoff wird dabei auf das Enophil übertragen und die allylische  $\pi$ -Bindung verschoben (Schema 1-1). Die Reaktion ist topologisch mit der Diels-Alder-Reaktion verwandt und wird auch oft als "Alder-En-Reaktion" bezeichnet. Sie stellt eine der einfachsten Methoden zur CC-Bindungsknüpfung dar und lässt sich vielseitig einsetzen. Da im Gegensatz zur Diels-Alder-Reaktion im Übergangszustand eine  $\sigma$ -Bindung gebrochen werden muss, sind die Aktivierungsenergien der En-Reaktionen meist höher und damit die Umsetzungsbedingungen drastischer.<sup>[1]</sup>



Schema 1-1

Die En-Reaktion lässt sich inter- und intramolekular durchführen, wobei letztere Variante entropisch bevorzugt ist und außerdem meist ausgeprägte Regio- und Stereoselektivität aufweist.<sup>[2]</sup>

Neben den reinen Kohlenstoff-Enen bzw. Enophilen wurden zahlreiche Beispiele von Hetero-En-Reaktionen beschrieben. Dabei sind vor allem Carbonyl- und Imino-En-Reaktionen hervorzuheben. Die Carbonyl-En-Reaktionen zwischen einer Allyl-Struktureinheit und einer elektronenarmen Carbonylverbindung wie Formaldehyd, Glyoxal und Glyoxylatester sowie vielen anderen Carbonylverbindungen führen dabei meist zur Ausbildung von Homoallylalkoholen, wie in Schema 1-2 gezeigt.<sup>[3]</sup>



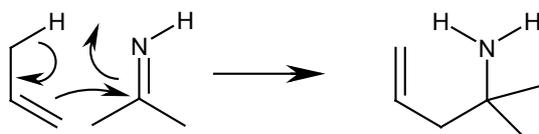
Schema 1-2

Obwohl die En-Reaktion meist als konzertierter Prozess beschrieben wird, lassen sich für viele Beispiele auch stufenweise Mechanismen formulieren. Werden Carbonylverbindungen und Olefine mit

allylischen Wasserstoffatomen in sauren Lösungen erhitzt, können ebenfalls En-Reaktionsprodukte erhalten werden. Reaktionen dieser Art werden meist als Prins-Reaktionen bezeichnet. Der stufenweise Verlauf dieser Reaktionen kann nachgewiesen werden, wenn Abfangprodukte von zugesetzten Nucleophilen isoliert werden. Obwohl die intermolekulare Prins-Reaktion meist Produktgemische liefert, kann sie intramolekular selektiv geführt werden.<sup>[3]</sup>

Der Zusatz von Lewis-Säuren beschleunigt die En-Reaktion meist, wie am Beispiel der En-Reaktionen von Chloral und Bromal intensiv studiert wurde. Oft lassen sich die Produktverhältnisse auch durch die Wahl der Lewis-Säure beeinflussen.<sup>[4]</sup> Mit chiralen Katalysatoren, beispielsweise BINAP-Zn-Komplexen,<sup>[5]</sup> lassen sich Carbonyl-En-Reaktionen auch stereoselektiv durchführen. Die Übergangszustände der En-Reaktionen variieren dabei mit dem Einsatz verschiedener Metallatome bzw. deren Liganden. Daneben wurden Reaktionen beispielsweise mit Steroiden beschrieben, die stereoselektiv so geführt werden, dass der Angriff der Enophile nur von der sterisch weniger gehinderten Seite des Steroid-Gerüsts erfolgt.<sup>[6]</sup> Ähnlich verlaufen die Reaktionen des sterisch anspruchsvollen Glyoxylatesters von 8-Phenylmenthol.<sup>[7]</sup>

Den Verlauf einer Imino-En-Reaktion zeigt [Schema 1-3](#).



[Schema 1-3](#)

Imine als Reaktionspartner in Cyclisierungsreaktionen sind vor allem in der Naturstoffsynthese von großem Interesse. Durch die *in situ*-Darstellung der Imine als reaktive Zwischenstufen können verschiedene Substituenten bequem eingeführt werden. Allerdings ist die Enophil-Reaktivität der Imine kleiner als die vergleichbarer Carbonylverbindungen. Für die Umsetzung nicht-aktivierter Imine sind elektronenreiche En-Komponenten erforderlich. Die Aktivierung gelingt auch durch die Substitution der Imin-Struktureinheit mit elektronenziehenden Substituenten. Die "externe" Aktivierung durch Koordination mit einer Lewis-Säure führt meist ebenso zum Erfolg wie der Einsatz von Iminiumsalzen, die aufgrund ihrer Ladung eine hohe Enophil-Reaktivität zeigen.<sup>[8]</sup>

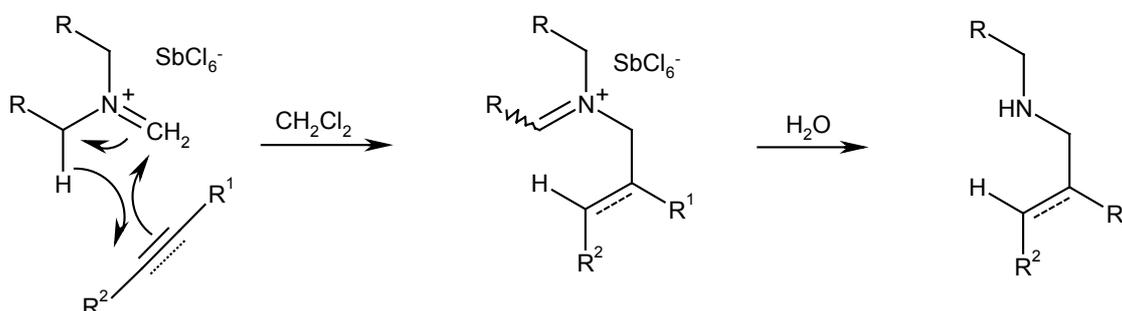
Beispiele für Imino-En-Reaktionen sind ausgesprochen zahlreich. Der Arbeitskreis um *Laschat* hat auf diese Weise eine Vielzahl von aminosubstituierten Indolizidinen und Chinolizidinen dargestellt, wobei die Konfiguration und Konstitution der Produkte oft von der Wahl der Versuchsbedingungen und der Lewis-Säure abhängt.<sup>[9]</sup> Nachteilig wirkt sich die Umlagerung einer Imin-Teilstruktur zum entsprechenden Enamin aus, wenn dadurch stereochemische Information verloren geht. In diesen Fällen bietet sich der Umweg über eine Carbonyl-En-Reaktion an.<sup>[10]</sup> Der resultierende Alkohol kann

durch Substitution zum angestrebten Amin umgesetzt werden.<sup>[11]</sup> In den meisten Fällen werden die Imino-En-Reaktionen intramolekular geführt.<sup>[12]</sup>

*N*-Acylimine eignen sich ebenfalls sehr gut für intramolekulare Reaktionen. Zum einen wird die Imino-Funktion durch den elektronenziehenden Substituenten aktiviert, zum anderen entstehen im Zuge dieser Cyclisierung thermodynamisch stabile Lactame, deren Ausbildung die Triebkraft der Reaktion erhöht.<sup>[13]</sup> Intramolekulare Reaktionen von Iminen mit Allenylsilanen führen zu propargylsilylsubstituierten Aminen.<sup>[14]</sup>

Darüber hinaus wurde über intermolekulare En-Reaktionen von *N*-Alkylnitriliumsalzen mit Olefinen<sup>[15]</sup> und Alkinen<sup>[16]</sup> berichtet. Dabei entstehen 2-Aza-allenylkationen, die zu Iminiumionen umlagern oder Cyclisierungsreaktionen eingehen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll über die weitere Entwicklung eines neuen Typs von Iminium-En-Reaktionen berichtet werden. In den untersuchten Fällen reagieren Methylenammoniumsalze mit Alkinen oder Alkenen in En-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf stereoselektiv zu Iminiumsalzen, die sich zu sekundären Aminen hydrolysieren lassen (Schema 1-4).<sup>[35]</sup>



Schema 1-4

Details der hier bearbeiteten Fragestellungen werden nach der Literaturübersicht in den einzelnen Kapiteln beschrieben: Zunächst werden die Reaktionsbedingungen der Iminium-En-Reaktion mit Alkinen und konjugierten Eninen optimiert. Letztere eröffnen einen einfachen Zugang zu konjugierten Dienylaminen, die in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt werden (Abschnitt 2).

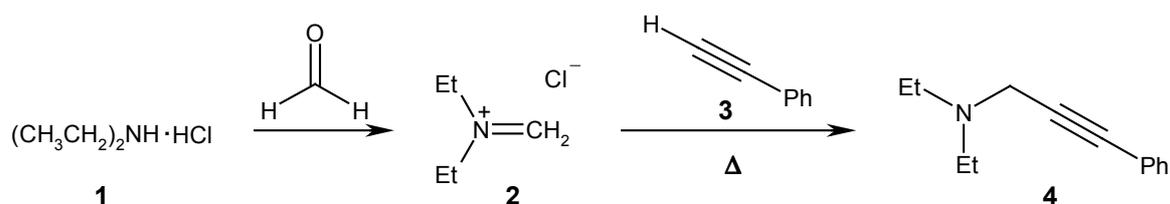
Das folgende Kapitel zeigt die Einsatzmöglichkeiten von Alkenen und Allylsilanen (Abschnitt 3). Durch den Einsatz unterschiedlich substituierter  $\alpha$ -Methylstyrole soll der Mechanismus der Iminium-En-Reaktion weiter untersucht und insbesondere die Frage beantwortet werden, in wie weit die Reaktion einem konzertierten Weg folgt (Abschnitt 4). Zur Untersuchung der Reaktivität des Dibenzylmethylenammoniumions wurden kinetische Messungen durchgeführt (Abschnitt 5), die ebenfalls Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion geben können.

Der Einsatz von Iminiumionen mit unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff soll schließlich die Regioselektivität der Abstraktion des Hydrids zeigen (Abschnitt 6).

## 2 Umsetzungen von Iminiumsalzen mit Alkinen

### 2.1 Mannich- vs. En-Reaktion: Literaturbefunde

Die Mannich-Reaktion als klassische Methode zur Darstellung von Aminomethylierungsprodukten zählt zu den wichtigsten CC-Verknüpfungsreaktionen und stellt oftmals den Schlüsselschritt in Mehrstufensynthesen dar.<sup>[17]</sup> *Mannich* selbst erforschte diese Reaktion systematisch und erkannte dabei, dass sie nicht nur auf CH-acide Substanzen wie enolisierbare Aldehyde und Ketone beschränkt ist, sondern ebenso erfolgreich mit Acetylderivaten wie Phenylacetylen (**3**) durchzuführen ist.<sup>[18]</sup> Dabei wird das Hydrochlorid eines sekundären Amins **1** in Wasser oder wässriger Dioxan-Lösung mit Formaldehyd und dem Alkin **3** erhitzt, wobei über die Zwischenstufe eines Methylenammoniumchlorids **2** das Aminomethylierungsprodukt **4** entsteht (Schema 2-1).

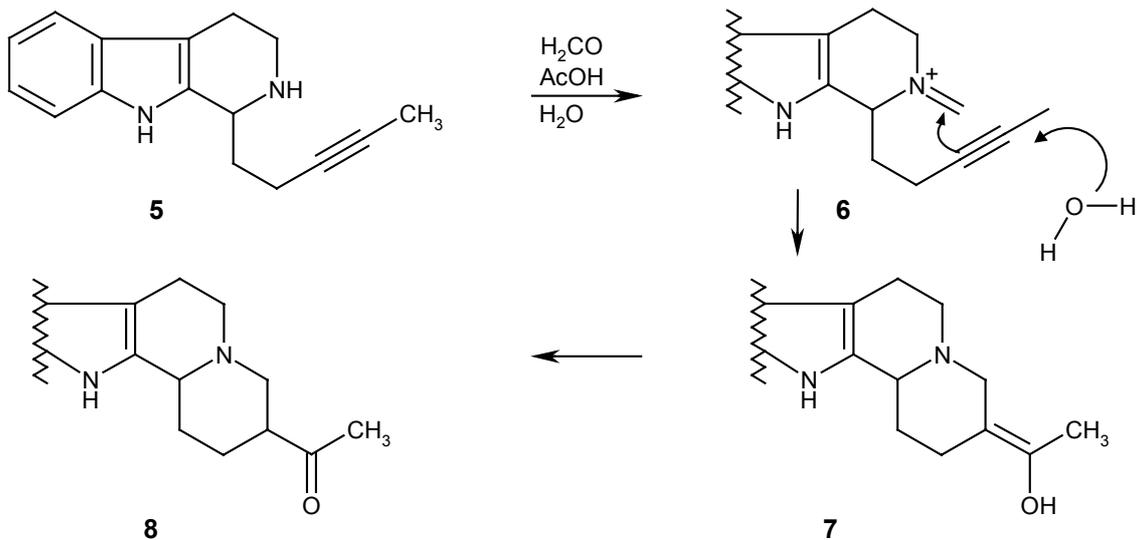


Schema 2-1

Der Einsatz von Aminen, Iminen oder Iminiumsalzen erweiterte das synthetische Potenzial dieser Reaktion und liefert, vermutlich wegen der nun möglichen höheren Elektrophilkonzentrationen, höhere Ausbeuten. Ebenso wurde der Einsatz neuer Nucleophile untersucht<sup>[19]</sup> und über enantioselektive Verfahren berichtet.<sup>[20]</sup> Durch den Einsatz vorgefertigter Iminium-Chloride lassen sich sehr elegant Porphyrine aufbauen.<sup>[21]</sup>

Neben dem bereits erwähnten Phenylacetylen (**3**) ließen sich auch vinyl-<sup>[22]</sup> oder hydroxy- bzw. acetylsubstituierte Alkine umsetzen.<sup>[23]</sup>

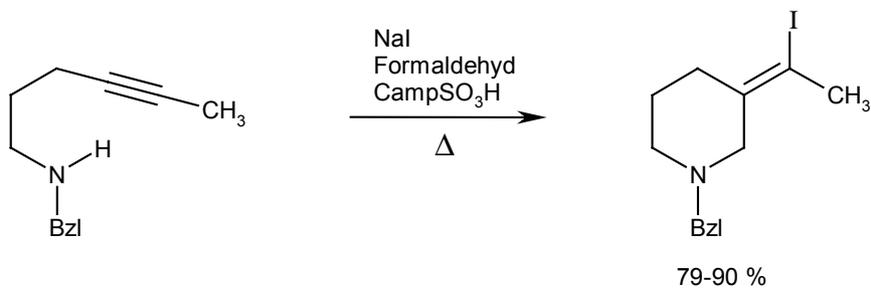
1,2-Disubstituierte Alkine wurden vorwiegend in intramolekularen Mannich-Reaktionen (Cyclisierungen) eingesetzt. Dieser Reaktionstyp ist vor allem für Alkaloidsynthesen interessant, da in eleganter Weise stickstoffhaltige Heterocyclen dargestellt werden können. Von *Winterfeldt*<sup>[24]</sup> ist beispielsweise die Umsetzung des cyclischen Amins **5** mit Formaldehyd in essigsaurer Lösung bekannt. Das intermediär gebildete Iminiumsalz **6** cyclisiert dabei mit der im Molekül vorhandenen Dreifachbindung, wobei in der Reaktionslösung vorhandenes Wasser den Übergangszustand stabilisiert und als so genanntes "externes Nucleophil" in den Reaktionsverlauf eingreift. Dabei bildet sich ein Enol **7**, das zum Keton **8** umlagert (Schema 2-2).



Schema 2-2

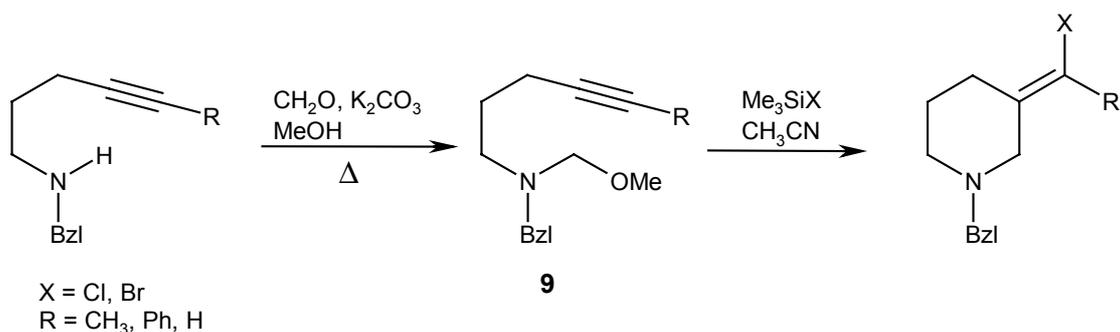
Ebenso wurden Alkohole als externe Nucleophile eingesetzt.

Besonders eingehend wurde dieser Reaktionsweg von *Overman* untersucht. Er nennt diese Cyclisierung "*Nucleophile-promoted Electrophilic Cyclization Reaction*", wodurch die entscheidende Rolle des zugesetzten Nucleophils betont wird. Es wird darauf hingewiesen, dass Iminiumionen mit Alkinen in nicht-nucleophilen Reaktionsmedien keinerlei intramolekulare Reaktionen eingehen. Als externes Nucleophil kommt vor allem das Iodidion zur Anwendung (Schema 2-3).



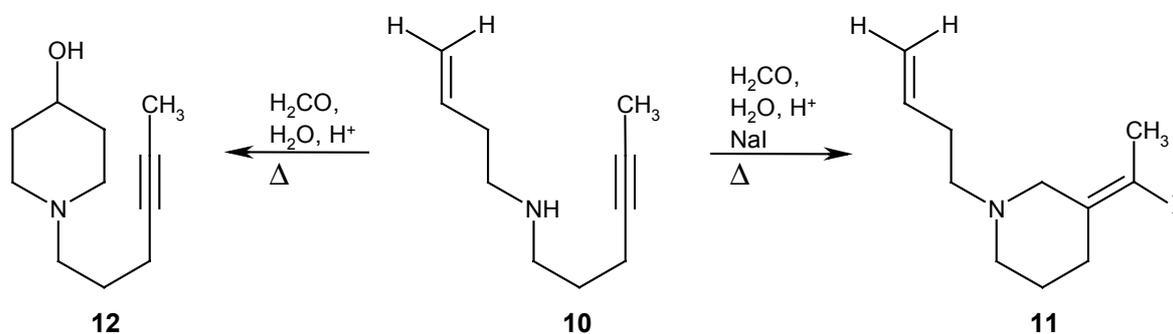
Schema 2-3

Durch Zusatz von Iodiden zu einer Mischung aus Aminoalkinen und Formaldehyd lassen sich so sechs-<sup>[25]</sup>, sieben- und achtgliedrige<sup>[26]</sup> Ringe darstellen. In ähnlicher Weise lassen sich alkinylsubstituierte *N,O*-Acetale **9** durch Zugabe von Chlor- oder Bromtrimethylsilan ionisieren und cyclisieren (Schema 2-4).<sup>[27]</sup>



Schema 2-4

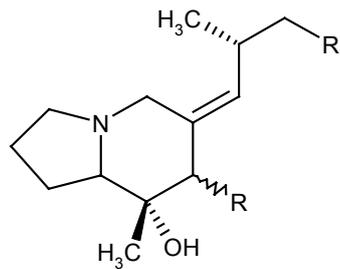
Besonders interessant ist hierbei der Vergleich der unterschiedlichen Reaktivitäten von Doppel- und Dreifachbindungen, die im gleichen Molekül vorhanden sind und zu unterschiedlichen Produkten führen. Bei Anwesenheit eines starken Nucleophils wie beispielsweise Iodid lässt sich die Cyclisierung eines alkenyl- und alkynyl-substituierten Iminiumions steuern. Wie in [Schema 2-5](#) gezeigt, reagiert das aus dem Amin **10** durch Kondensation mit Formaldehyd in wässriger Lösung intermediär gebildete Iminiumsalz unter Iodid-Beteiligung mit der Alkin-Struktureinheit zum Vinyljodid **11**. Steht nur Wasser als externes Nucleophil zur Verfügung, reagiert das Iminiumion mit der im Molekül vorhandenen Doppelbindung zum Piperidin **12**.<sup>[28]</sup>



Schema 2-5

Durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen wird es also möglich, die relativen Reaktivitäten von Doppel- oder Dreifachbindungen zu verändern. Dadurch werden komplexe Strukturen mit ungesättigten Substituenten zugänglich.

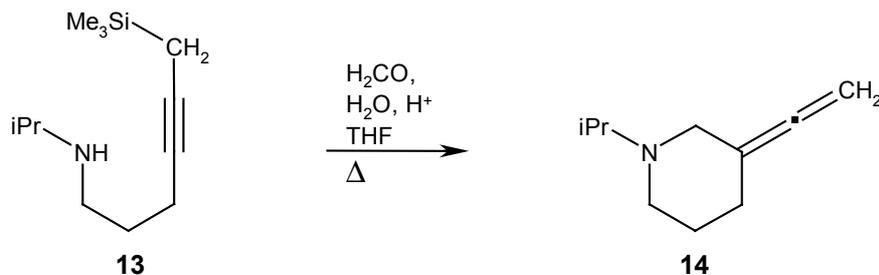
Dieser Syntheseweg wurde besonders erfolgreich bei der Synthese verschiedener Pumiliotoxin- und Allopumiliotoxinalkaloide eingesetzt. Diese Naturstoffklasse wurde aus der Haut verschiedener Giftfrösche isoliert und umfasst etwa 40 verschiedene Verbindungen, denen die in [Abbildung 1](#) gezeigte Struktureinheit zugrunde liegt.



**Abbildung 1** Grundstruktur der Pumiliotoxine (R = H) und Allopumiliotoxine (R = OH)

Der Aufbau dieser Grundstruktur mit verschiedenen Substituenten R gelang durch die oben beschriebene Iodid- oder Bromid-unterstützte Iminiumion-Alkin-Cyclisierung.<sup>[29]</sup>

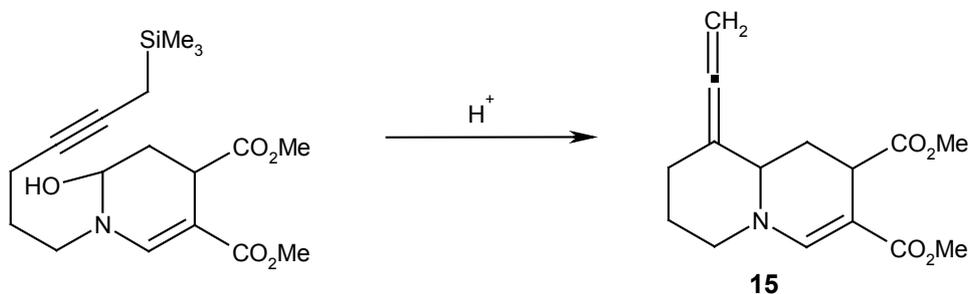
Cyclisierungen von silylierten Propargylaminen wurden von *Miginiac* untersucht: Die intramolekulare Reaktion der Iminiumion- mit der Alkin-Teilstruktur des aus **13** gebildeten Iminiums führt zu dem Allenyl-Heterocyclus **14**, wobei die Silylgruppe abgespalten wird (Schema 2-6).<sup>[30]</sup>



**Schema 2-6**

Auf analoge Weise werden fünf- und siebengliedrige *N*-Heterocyclen zugänglich.

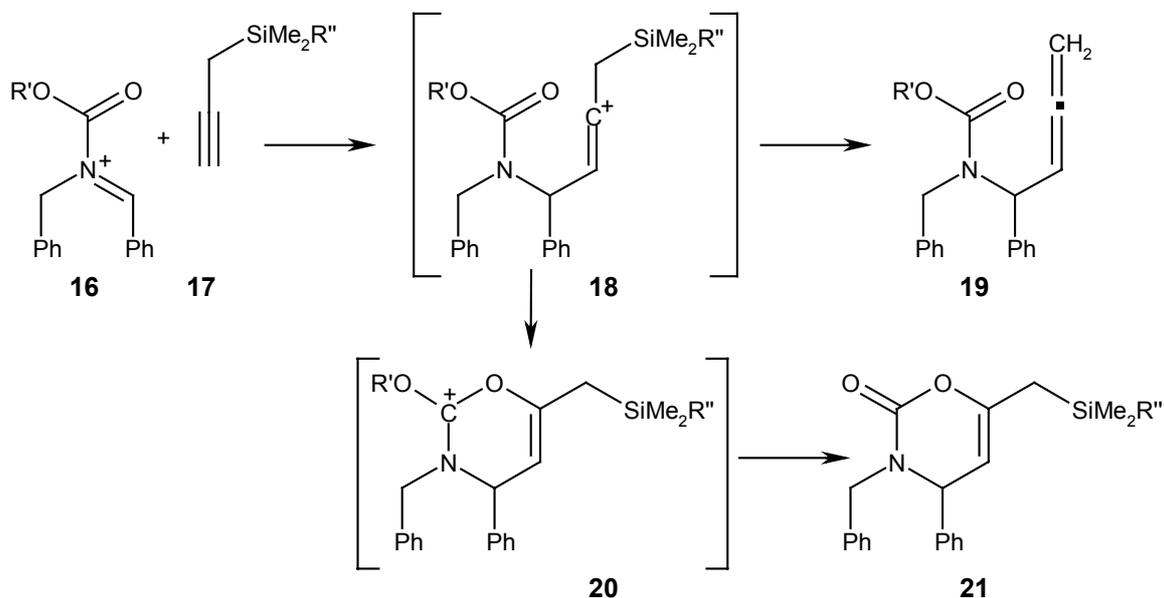
Dieses Konzept der Propargylsilan-Cyclisierung wurde von *Tietze* erweitert. Als zweiter Schritt einer so genannten "Tandem-Reaktion"<sup>[31]</sup> wird hier das Chinolizidin **15** synthetisiert (Schema 2-7).<sup>[32]</sup>



**Schema 2-7**

Eine intermolekulare Variante dieser Reaktionssequenz wurde bei der Reaktion von *N*-Acyliminiumionen **16** mit Propargylsilanen **17** beobachtet.<sup>[33]</sup> Dabei kommt es nach einem

nucleophilen Angriff der Alkineinheit zur Ausbildung eines  $\beta$ -silyl-stabilisierten Vinyl-Kations **18**, das entweder unter Desilylierung ein Allen **19** ausbilden kann oder zu einem cyclischen Carbaminsäurederivat **20** reagiert. Diese kationische Zwischenstufe kann im Zuge der Aufarbeitung zu einem Oxazinon **21** hydrolysiert werden (Schema 2-8).



Schema 2-8

Das Verhältnis von cyclischem (**21**) zu allenylischem (**19**) Produkt hängt dabei im Wesentlichen von der Natur der Substituenten ab. So verlangsamen sterisch anspruchsvolle Silylsubstituenten die Desilylierung und fördern die Ausbildung der cyclischen Struktur **21**. Eine Steuerung in Richtung des offenkettigen Allens **19** ist hingegen durch den Ersatz der Carbamatfunktion gegen eine Gruppe geringerer Nucleophilie, beispielsweise die Amid-Funktion einer *N*-Acyl-Verbindung, möglich. Ähnliche Cyclisierungsreaktionen dieser Art finden sich auch bei *Overman*.<sup>[34]</sup>

Nach diesen Ausführungen sollten einfache Iminiumsalze in schwach nucleophilen Reaktionsmedien also entweder gar nicht oder nur unter Zusatz externer Nucleophile mit Alkinen reagieren. *Ofial* beobachtete jedoch, dass Iminiumsalze mit komplexen, schwach-nucleophilen Gegenionen und Alkine in inerten Lösungsmitteln einen anderen Reaktionsweg einschlagen können: Es kommt zu einer En-reaktion mit inversem Elektronenbedarf.<sup>[35]</sup>

Wie in Schema 2-9 gezeigt, wird auf einem konzertierten oder stufenweisen Weg das Iminiumion (En) vom Alkin (Enophil) nucleophil angegriffen, die Doppelbindung verschoben und ein Wasserstoff auf die Dreifachbindung übertragen. Auf diese Weise reagierten *N,N*-Dialkylmethylammonium-hexachloroantimonate mit Alkinen in guten Ausbeuten zu den entsprechenden *N*-Alkylden,*N*-alkyl,*N*-allylammoniumsalzen.



Unabhängig davon, ob ein konzertierter oder stufenweiser Prozess stattfindet, wird das Wasserstoffatom intramolekular übertragen, so dass die neue CC-Bindung stereoselektiv gebildet wird und die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ausschließlich in *cis*-Stellung zueinander gelangen.

Die Bildung von Stereoisomeren bezüglich der CN-Doppelbindung lässt sich beim Vergleich der beiden abgebildeten Übergangszustände **TS1** und **TS2** erklären: Geht man davon aus, dass in der günstigsten Konformation der Iminiumionen H<sup>1</sup> und H' ekliptisch zueinander stehen,<sup>[37]</sup> kann eine Kollision der Reste R nur im Übergangszustand **TS1** vermieden werden. Das aus **TS1** hervorgehende Stereoisomer wird stets bevorzugt gebildet, wobei diese Präferenz mit zunehmender Größe der Reste R steigt.

Die Reaktion lässt sich mit den bereits erwähnten, die positive Partialladung gut stabilisierenden Substituenten bei Raumtemperatur glatt durchführen, wobei terminale Alkine meist rascher reagieren als 1,2-disubstituierte Alkine. In keinem Fall wurden Aminomethylierungsprodukte einer Mannich-Reaktion beobachtet.

## 2.2 En-Reaktionen von Iminiumsalzen mit Alkinen: Problemstellung

*Ofial* zeigte, dass sich verschiedene Alkine mit Dialkylmethylenammoniumsalzen in der in [Schema 2-9](#) gezeigten Weise umsetzen ließen und jeweils En-Reaktionsprodukte in guten Ausbeuten erhalten wurden.<sup>[130]</sup> Die Verwendung von Zinntetrachlorid führte zu leichter löslichen Iminiumsalzen und damit meist zur Verkürzung der Reaktionszeiten.<sup>[41]</sup> Eine systematische Untersuchung der Reaktionen von *N,N*-Diethylmethylenammonium-pentachlorostannat zeigte, dass verschiedene Alkine und konjugierte Enine umgesetzt und die En-Reaktionsprodukte hydrolysiert werden konnten. Dabei entstehen in guten Ausbeuten sekundäre *N*-Ethyl-*N*-allylamine.<sup>[41]</sup> Durch Variation der eingesetzten Iminiumsalze und Alkine sollte sich auf diese Weise eine große Vielfalt von Allylaminen synthetisieren lassen.

Im Hinblick auf die synthetische Variabilität der Reaktionsprodukte wurde zunächst die Umsetzung eines *N,N*-Dibenzyliminiumsalzes angestrebt. Die Benzylgruppe kann als Schutzgruppe der Aminofunktion angesehen und im weiteren Verlauf einer mehrstufigen Synthese mittels Hydrierung abgespalten werden.

Ziel dieses Abschnitts ist es, die Iminium-En-Reaktion hinsichtlich der einsetzbaren Nucleophile, den Reaktionsbedingungen sowie den dadurch zugänglich gemachten Zielstrukturen zu untersuchen und zu optimieren und somit der Reihe der Hetero-En-Reaktionen eine weitere Variante hinzuzufügen.

Die Weiterentwicklung der Reaktion zu einer vielfältig einsetzbaren Synthesemethode konzentrierte sich im Wesentlichen auf drei Punkte:

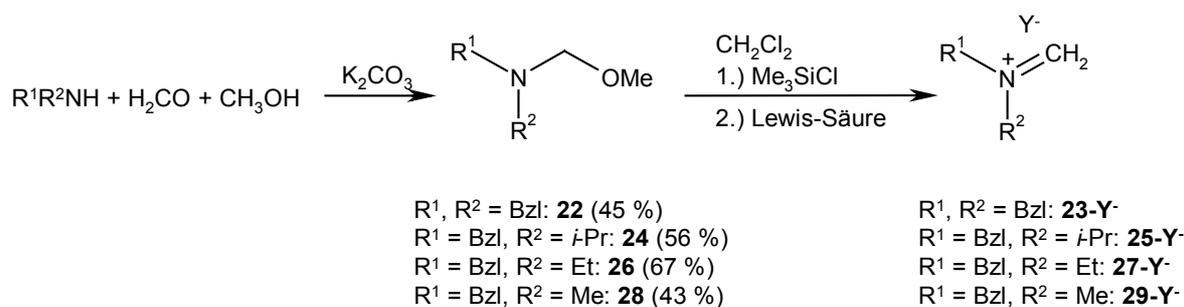
- Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Hydrolyse,

- Variation der Alkine,
- Folgereaktionen der aus konjugierten Eninen zugänglichen Dienylamine.

Insbesondere sollte untersucht werden, welche Alkinstituenten den Übergangszustand der Reaktion (Abbildung 2, S. 20) stabilisieren und dadurch die Reaktion beschleunigen.

### 2.3 Synthese der Iminiumsalze und Optimierung der Versuchsbedingungen

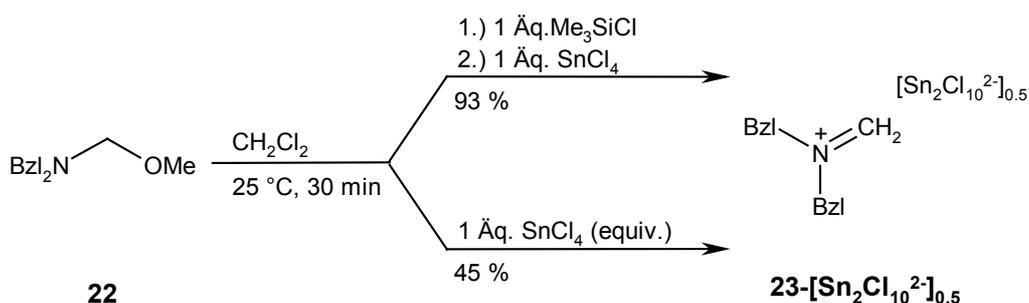
Als Vorstufen der Iminiumsalze dienen in den meisten Fällen *N,O*-Acetale, die durch die Kondensation von Formaldehyd, Methanol und sekundären Aminen leicht zugänglich sind.<sup>[38]</sup> Zur Umsetzung mit  $\pi$ -Nucleophilen werden die Iminiumsalze aus diesen Vorläufern *in situ* nach einem bekannten Verfahren durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan und einer weiteren Lewis-Säure in Dichlormethan dargestellt (Schema 2-1).<sup>[39, 40]</sup>



#### Schema 2-1

In früheren Versuchen konnte gezeigt werden, dass der Ersatz der Iminium-hexachloroantimonate ( $\text{Y}^- = \text{SbCl}_6^-$ ) gegen Pentachlorostannate ( $\text{Y}^- = [\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) eine bessere Löslichkeit der *N,N*-Diethyliminiumsalze zur Folge hat.<sup>[41]</sup> Die Darstellung der Pentachlorostannate erfolgt nach Schema 2-1 mit Zinntetrachlorid als Lewis-Säure.

Bei der Darstellung kann auch auf den Zusatz von Chlortrimethylsilan verzichtet werden. Wird unter sonst gleichen Bedingungen nur Zinntetrachlorid als Ionisierungsmittel eingesetzt und 30 min gerührt, fällt ebenfalls das Salz **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  als farbloser Feststoff aus (Schema 2-2).



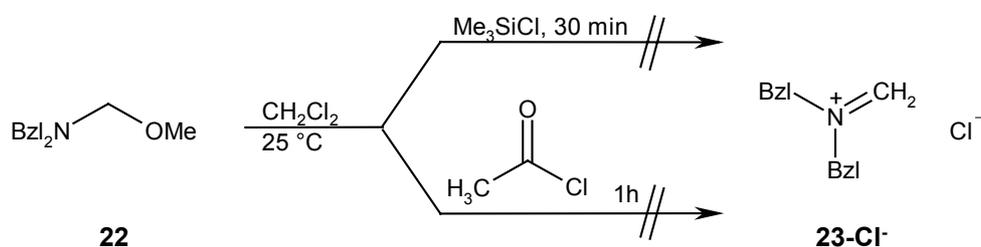
### Schema 2-2

Wie zu erkennen ist, verschlechtert sich die Ausbeute beim Verzicht auf Chlortrimethylsilan enorm. Die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan liefert das Salz **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  in 93 % isolierter Ausbeute. Beim Versuch ohne Chlortrimethylsilan erreicht man hingegen nur 45 % Umsatz. Das Zusammenwirken von Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid führt also zu einer nahezu quantitativen Bildung von **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$** .

Um die Löslichkeit der Salze zu erhöhen, wurde für Umsetzungen mit reaktionsträgen Alkenen (Abschnitt 3) oder kinetische Messungen (Abschnitt 5) Dibenzylmethylenammonium-trifluormethansulfonat (**23-TfO<sup>-</sup>**) eingesetzt, das sich analog den beschriebenen Verfahren aus den *N,O*-Acetalen durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester darstellen lässt.

Um zu überprüfen, wie wichtig die schwach nucleophile Umgebung für den Verlauf der En-Reaktion ist, wurden einige Alkine mit Dibenzylmethylenammonium-chlorid (**23-Cl<sup>-</sup>**) umgesetzt. Zur Darstellung von **23-Cl<sup>-</sup>** wurden die in Schema 2-3 gezeigten Verfahren eingesetzt. Während die Darstellung von Iminium-Chloriden aus *N,O*-Acetalen mit Trichlormethylsilan beschrieben ist,<sup>[40]</sup> gelang die entsprechende Reaktion mit Chlortrimethylsilan nicht.

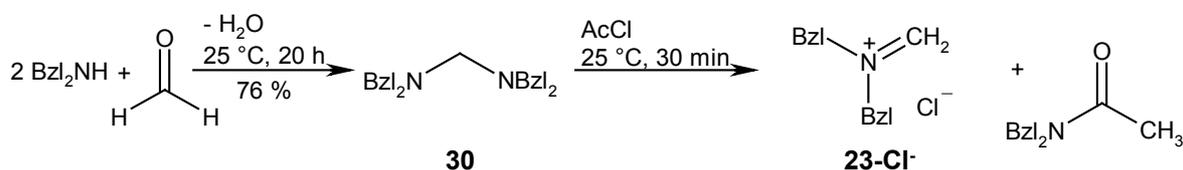
Auch die von *Böhme* beschriebene Spaltung von *N,O*-Acetalen mit Acylhalogeniden unter Ausbildung von Iminiumsalzen führte nicht zum gewünschten Reaktionsprodukt.<sup>[42]</sup>



### Schema 2-3

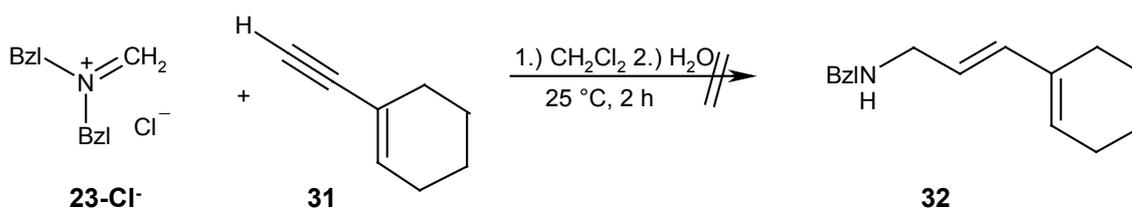
In beiden Fällen hat keine Ionisierung stattgefunden, da im Rückstand der Reaktionsmischung jeweils nur unzersetztes **22** nachgewiesen werden konnte.

In einer älteren Abhandlung von *Böhme* wird die Ionisierung mit Acetylchlorid ausgehend von Bis(dibenzylamino)methan (**30**) beschrieben.<sup>[43]</sup> Dem entsprechend wurde das Aminal **30** durch Umsetzung von Formaldehyd mit Dibenzylamin dargestellt und mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht (Schema 2-4).<sup>[44]</sup> Als Nebenprodukt entsteht dabei Essigsäuredibenzylamid.



#### Schema 2-4

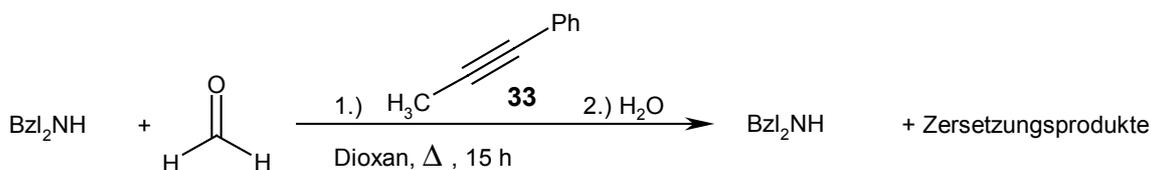
Auf die Isolierung des Iminiumsalses **23-Cl<sup>-</sup>** wurde verzichtet. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Ethinylcyclohexen (**31**) versetzt, ein Alkin, das sich in den im Folgenden besprochenen Untersuchungen als besonders reaktiv erwies (siehe Abschnitt 2.5.2).



#### Schema 2-5

Die Umsetzung gelang nicht; im Rückstand konnte das sekundäre Amin **32** nicht nachgewiesen werden (Schema 2-5). Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Versuchen hatte hier aber eindeutig die Ionisierung stattgefunden: Das Aminal **30** war nicht mehr nachzuweisen. Dagegen fand sich nach Hydrolyse im Rohprodukt neben dem Enin **31** ein 1 : 1-Gemisch von Essigsäuredibenzylamid als Nebenprodukt der Iminiumion-Bildung und Dibenzylamin als Hydrolyseprodukt des Iminium-Chlorids **23-Cl<sup>-</sup>**. Demzufolge hatte also eine Ionisierung stattgefunden, aber keine En-Reaktion mit dem Enin **31**.

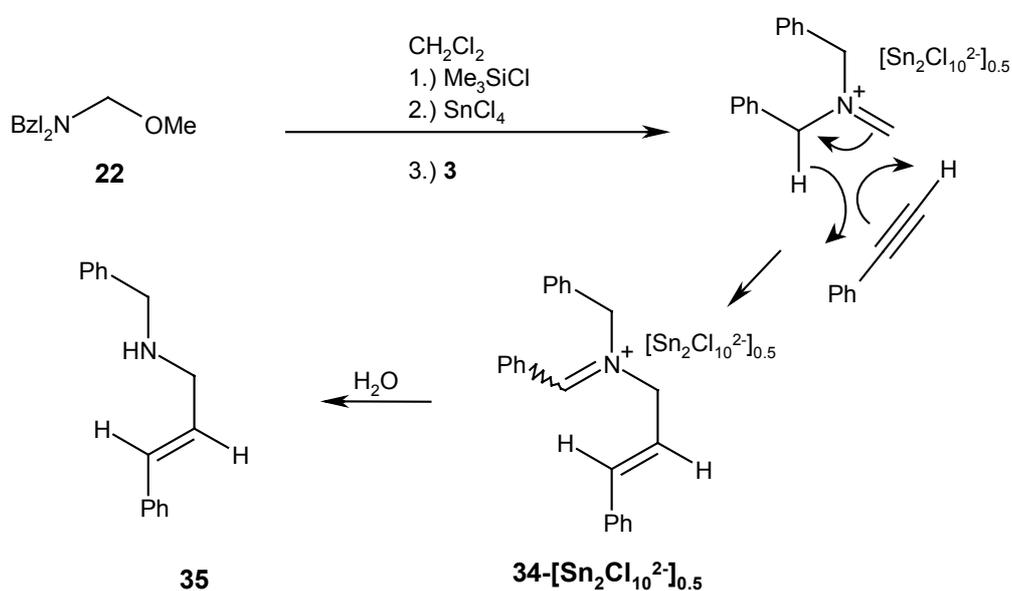
Ergänzend dazu wurde eine Umsetzung unter klassischen Mannich-Bedingungen<sup>[18]</sup> mit einem 1,2-disubstituierten Alkin durchgeführt. 1-Phenylpropin (**33**) wurde mit Dibenzylamin und Paraformaldehyd in Dioxan unter Rückfluss 15 Stunden erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung ließ sich im Rückstand kein Umsetzungsprodukt nachweisen (Schema 2-6).



#### Schema 2-6

In den NMR-Spektren des öligen Reaktionsproduktes ließ sich gesichert lediglich Dibenzylamin nachweisen. Daher konzentrierten sich die weiteren Optimierungsversuche auf den Einsatz von *N,N*-Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat (**23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) bzw. -trifluormethansulfonat (**23-TfO**<sup>-</sup>).

Dieses Verfahren soll am Beispiel der Reaktion von **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Phenylacetylen (**3**) erläutert werden (Tabelle 2-1). Die Reaktion führt in der vorstehend beschriebenen Weise zunächst zum Allylbenzyliden-ammoniumsalz **34**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ , welches durch nachfolgende Hydrolyse zum Allylamin **35** umgesetzt wird (Schema 2-7).



Schema 2-7

Tabelle 2-1: Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Phenylacetylen (**3**)

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Äquivalente <b>3</b>	Lösungsmittel	Ausbeute <b>35</b>
1	25	24 h	1	Dichlormethan	73 %
2	25	24 h	2	Dichlormethan	73 %
3	25	48 h	2	Dichlormethan	76 %
4	83	90 min	1	1,2-Dichlorethan	72 %
5	83	45 min	2	1,2-Dichlorethan	75 %

Bei allen Umsetzungen wurden die Reaktionsmischungen mindestens so lange gerührt, bis sich der schwerlösliche Iminiumsalz-Niederschlag aufgelöst hatte, was zwischen 45 min und 24 h dauerte. Die in Tabelle 2-1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils auf die Menge an **35**, die nach der Aufarbeitung und destillativen Reinigung erhalten wurden.

Wie die Ergebnisse in Tabelle 2-1 zeigen, konnte bereits mit einem Äquivalent **3** nach 24 h bei Raumtemperatur eine Ausbeute von 73 % erreicht werden, die durch Erhöhung des Nucleophilanteils (zwei Äquivalente **3**: 73 % Ausbeute) und der Reaktionszeit (48 h: 76 %) nicht mehr wesentlich verbessert werden konnte. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde durch den Wechsel des Lösungsmittels zu 1,2-Dichlorethan und Durchführung unter Rückflussbedingungen erreicht. Hier wurden die Ausbeuten zwar auch nicht wesentlich verbessert, die Reaktionszeit konnte aber verkürzt werden: Nach 45 min (75 % Ausbeute) bzw. 90 min (72 %) bei zwei bzw. einem Äquivalent Phenylacetylen (**3**) war das Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> jeweils in Lösung gegangen.

Im Vergleich zur Vorgehensweise in der Diplomarbeit wurden außerdem die Hydrolysebedingungen weiter verbessert. Durch Zugabe von verdünnter Natronlauge zu der nicht eingengten Reaktionsmischung wurden Ausbeuteverluste vermieden und die Bildung von Zersetzungsprodukten minimiert, die beim Abdestillieren des Lösungsmittels und Hydrolyse mit gesättigter Soda-Lösung aufgetreten waren.<sup>[41]</sup>

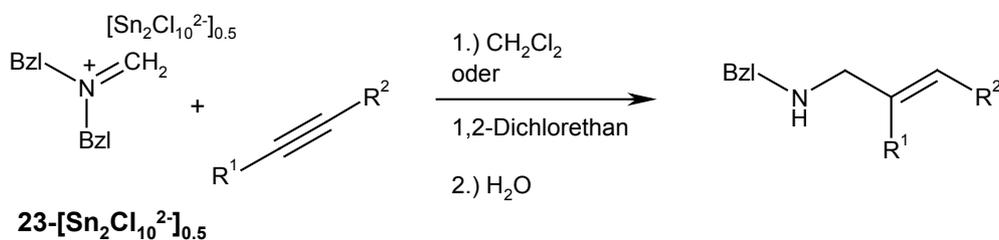
## 2.4 Umsetzung von *N,N*-Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit mono- und 1,2-disubstituierten Alkinen sowie Propargylethern

### 2.4.1 Reaktionsprodukte und Strukturzuordnung

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, wurden die Reaktionsbedingungen für die in Tabelle 2-1 geschilderten Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Alkinen optimiert. Meist wurden die Versuche dabei zunächst mit zwei Äquivalenten Alkin sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluss (83 °C) oder im Druckrohr (75 °C) durchgeführt. Wurden bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

ähnliche Ausbeuten erhalten, sind in Tabelle 2-1 die Bedingungen mit der kürzesten Reaktionszeit angegeben.

Tabelle 2-1: Umsetzungen von Dibenzylmethylammonium-pentachlorostannat **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0,5</sub> mit Alkinen



Alkin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Äq. Alkin	T /°C <sup>a)</sup>	Zeit	Ausbeute /%	Produkt
<b>3</b>	H	Ph	2	83	45 min	75	
<b>36</b>	H	Bu	2	75, p	8 h	71	
<b>33</b>	Me	Ph	2	83	90 min	83	
<b>40</b>	Et	Et	3	75, p	8 h	57	
<b>43</b>	SiMe <sub>3</sub>	Ph	1	25	3 h	76	
<b>46</b>	SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Me	2	25	5 d	keine Reaktion	
<b>47</b>	SiMe <sub>3</sub>	H	3	75, p	5 h	66	

<sup>a)</sup> Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75°C 1,2-Dichlorethan

Wie die Tabelle zeigt, konnten unterschiedliche Alkine umgesetzt und die Produkte in guten Ausbeuten isoliert werden. Die Umsetzungen unterschieden sich zum Teil erheblich in der benötigten Reaktionszeit. So lassen sich Phenylacetylen (**3**) und 1-Phenylpropin (**33**) innerhalb von 45 bzw. 90 min unter Rückfluss (83 °C) zu den Aminen **35** und **39** umsetzen, während mit 1-Hexin (**36**) und

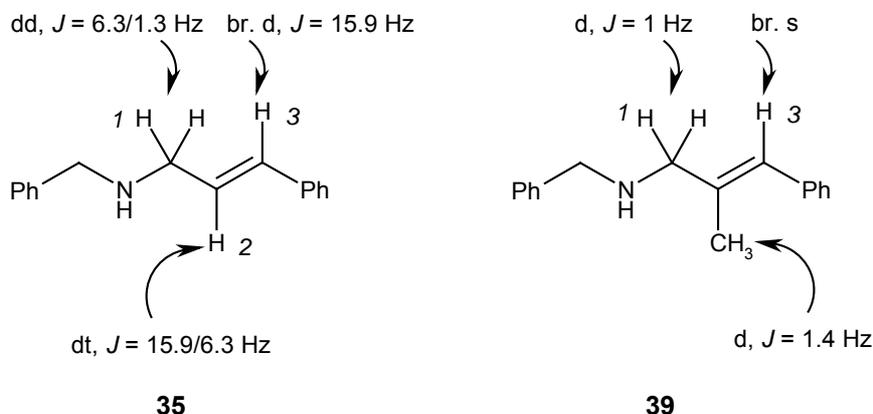
3-Hexin (**40**) acht Stunden Reaktionszeit bei 75 °C benötigt wurden, um die Verbindungen **38** bzw. **42** zu erhalten.

Mit diesen Ergebnissen wurde ein deutlicher Fortschritt gegenüber den früheren Beobachtungen mit Dialkylmethylenammonium-hexachloroantimonaten <sup>[35]</sup> bei Raumtemperatur erreicht. Wie von *Ofial* beschrieben, reagierten die Alkine **36**, **33**, **40** und **47** unter den dort geschilderten Bedingungen nicht.

Die Substitution der 1-Position des Alkins mit einer Trimethylsilylgruppe führt zu einer enormen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Während für die Umsetzung von Phenylacetylen (**3**) 45 min bei 83 °C benötigt wurden, reagiert Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) bereits bei Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>.

Trotz der Anwesenheit einer 1-Trimethylsilylgruppe konnte das Kohlensäurederivat **46** auch innerhalb von fünf Tagen bei Raumtemperatur nicht mit dem Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> umgesetzt werden. Trimethylsilylacetylen (**47**) musste für fünf Stunden bei 75 °C erhitzt werden, um das Amin **49** zu erhalten.

Die aus der Hydrolyse hervorgehenden Allylamine zeigen charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ([Abbildung 3](#)).



[Abbildung 3](#)    Allylische Kopplungen der Amine **35** und **39**

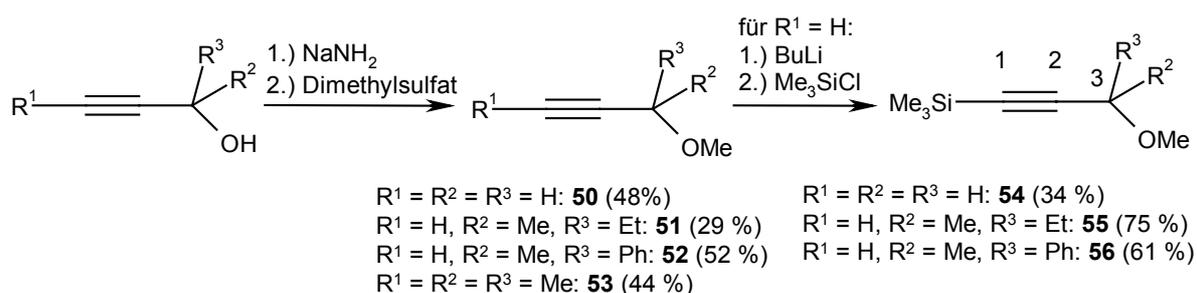
Wie zu erkennen ist, erfahren die Protonen der Methylengruppe an Position **1** jeweils allylische <sup>4</sup> $J$ -Kopplungen zum Proton an Position **3**. Die Kopplungskonstanten für diese Kopplungen betragen 1-1.4 Hz. Im Falle des Amins **35** verbirgt sich dieses Kopplungsmuster außerdem unter der <sup>3</sup> $J$ -Kopplung zu 2-H, was in einem Dublett von Dubletts resultiert.

Das Signal des Wasserstoffatoms 2-H ist durch die *trans*-Kopplung zu 3-H zu einem Dublett mit der entsprechend großen Kopplungskonstante von 15.9 Hz aufgespalten. Dieses Dublett spaltet außerdem mit einer Kopplungskonstante von 6.3 Hz (Kopplung zu 1-H) zum Triplet auf, so dass ein Dublett von Triplets resultiert.

Für  $\beta$ -H wäre nun eine Dublettstruktur ( $^3J = 15.9$  Hz) mit Triplett-Feinstruktur ( $^4J = 1.3$  Hz) zu erwarten: Aufgrund der kleinen allylischen Kopplungskonstante lässt sich diese Feinaufspaltung im 400 MHz-Spektrum jedoch nicht auflösen, so dass lediglich ein Dublett mit leicht verbreiterten Linien zu erkennen ist.

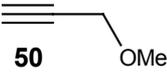
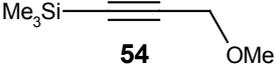
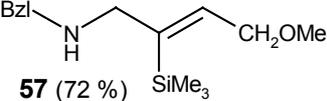
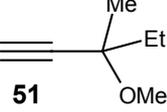
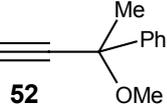
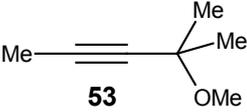
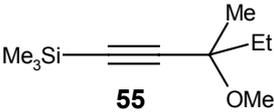
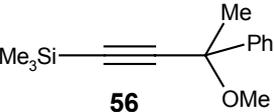
Vergleichbar dazu zeigt das Spektrum des Amins **39** für die Signale der  $\alpha$ -Protonen und der Methylgruppe Dubletts mit Kopplungskonstanten von 1 bzw. 1.4 Hz. Das Signal für  $\beta$ -H, welches dem gemäß zwei allylische Kopplungen erfährt, weist allerdings nicht die erwartete Feinstruktur auf, sondern erscheint lediglich als leicht verbreitertes Singulett.

Eine Synthesemethode ist nur dann vielseitig einsetzbar, wenn sie tolerant gegenüber funktionellen Gruppen ist. Daher wurden die Reaktionen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit verschiedenen Propargylmethylethern untersucht, die aus den kommerziell verfügbaren Propargylalkoholen leicht durch Methylierung zugänglich sind.<sup>[45]</sup> Um den beschleunigenden Effekt einer Silylgruppe an der 1-Position der Dreifachbindung auszunutzen, wurden einige Propargylether durch die Umsetzung mit Base und Chlortrimethylsilan an der Dreifachbindung silyliert (Schema 2-1).<sup>[46]</sup>



Schema 2-1

**Tabelle 2-2** Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Propargylmethylethern

Propargylmethylether	Äquivalente	T / °C <sup>a)</sup>	Rkt.-Zeit	Ergebnis
 <b>50</b>	2	25	5 d	keine Reaktion
	2	75, p	24 h	keine Reaktion
	4	75, p	24 h	keine Reaktion
	6	75, p	24 h	keine Reaktion
 <b>54</b>	2	25	24 h	keine Reaktion
	2	75, p	3 h	
 <b>57</b> (72 %)				
 <b>51</b>	2	75, p	24 h	Zersetzung
 <b>52</b>	2	83	2 h	Zersetzung
 <b>53</b>	2	83	2 h	Zersetzung
 <b>55</b>	2	75, p	4 h	Zersetzung
	2	83	30 min	
 <b>56</b>	2	83	2 h	Zersetzung

a) Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75°C 1,2-Dichlorethan

Wie die Angaben in **Tabelle 2-2** zeigen, ließen sich Propargylether nicht so glatt umsetzen wie die bereits besprochenen Alkine.

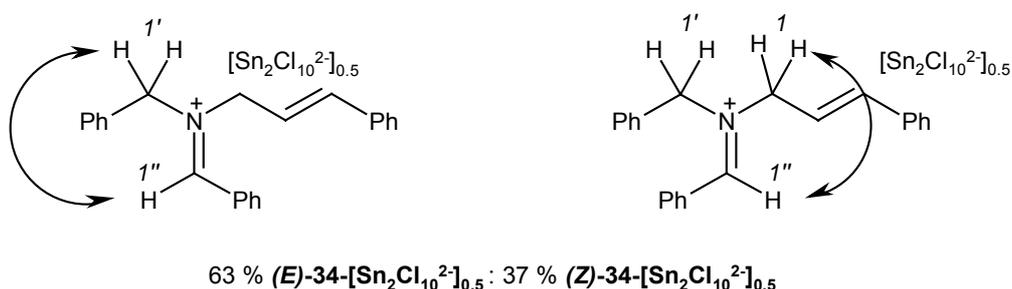
Die Versuchsbedingungen orientierten sich an den Umsetzungen, die mit reaktionsträgen Alkinen zum Erfolg geführt hatten (**Tabelle 2-1**). So wurden unterschiedliche Überschüsse des Propargylmethylethers (**50**) (2, 4 und 6 Äquivalente) jeweils im Druckrohr bei 75 °C 24 h mit dem Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> erhitzt. Aus den Reaktionsmischungen konnten jedoch nur das Edukt

**50** und Dibenzylamin isoliert werden. Die silylierte Verbindung **54** reagierte dagegen innerhalb von drei Stunden bei 75 °C mit 72 % Ausbeute zum Amin **57**.

Beim Erhitzen der tertiären Propargylether **51**, **52**, **53**, **55** und **56** mit  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  im Druckrohr (75 °C) oder unter Rückfluss (83 °C) löste sich das Iminiumsalz jeweils innerhalb der in [Tabelle 2-2](#) angegebenen Zeiten auf. Allerdings wurde bei diesen Ansätzen eine intensive Rotfärbung der Reaktionsmischungen beobachtet, die auch bei der Hydrolyse nicht mehr verschwand. Die eingesetzten Propargylether konnten in den Rückständen nicht mehr nachgewiesen werden, was den Schluss zulässt, dass sich die Edukte oder Produkte im Lauf der Reaktion zersetzten.

#### 2.4.2 (E)/(Z)-Isomere der Iminiumsalze

Bei der En-Reaktion von  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Alkinen entstehen die Benzylidenammoniumionen als (E)/(Z)-Isomerengemische bezüglich der CN-Doppelbindung. Deren Nachweis und ihre Unterscheidung mittels NMR-Spektroskopie soll am Beispiel der Reaktionsprodukte aus  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Phenylacetylen (**3**) illustriert werden ([Abbildung 4](#)).



[Abbildung 4](#) NO-Effekte der Iminiumionen **34**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen erkennt man zwei unterschiedliche Signale für das Proton  $1''\text{-H}$ , wobei das Signal für (Z)- $1''\text{-H}$  gegenüber (E)- $1''\text{-H}$  um 0.80 ppm tieffeldverschoben ist. Die Zuordnung der Signale zu den beiden Stereoisomeren gelingt mittels NOESY-Spektroskopie. Wie die Pfeile in [Abbildung 4](#) verdeutlichen, weisen die  $1''\text{-H}$ -Protonen der (E)-Verbindung einen NO-Effekt zu den Methylen-Protonen  $1'\text{-H}$  des Benzylsubstituenten auf. Diese lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Singulett eindeutig zuordnen.

Im Falle der (Z)-Isomere erkennt man im NOESY-Spektrum einen Cross-Peak zu den  $1\text{-H}$  Methylenprotonen der Allylgruppe, deren Signal aufgrund seiner chemischen Verschiebung und Feinaufspaltung ebenfalls zweifelsfrei zuzuordnen ist.

Aus den Integralverhältnis der beiden  $1''\text{-H}$ -Signale lässt sich schließlich das (E)/(Z)-Verhältnis ermitteln. Wie [Abbildung 4](#) zeigt, wird das (E)-Isomer bevorzugt gebildet. Wurde die Reaktionsmischung nach 90 min Reaktionszeit unter Rückflussbedingungen (83 °C) hydrolysiert,

wurde ein Isomerenverhältnis von 64 % (*E*) gegenüber 36 % (*Z*) ermittelt. Für einen Ansatz bei Raumtemperatur (24 h Reaktionszeit) wurden die Anteile 62 % (*E*) zu 38 % (*Z*) bestimmt.

Die (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse der Iminiumsalze sind also von den Bedingungen, unter denen die jeweilige Umsetzung stattfindet, weitgehend unabhängig. In [Tabelle 2-1](#) sind die chemischen <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der 1''-H-Atome sowie die gemittelten (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse verschiedener Benzylidenammoniumsalze angegeben. Da aus Untersuchungen von *Ofial* bekannt war, dass sich die (*E*)/(*Z*)-Isomere in deuteriertem Acetonitril ineinander umlagern können,<sup>[130]</sup> wurden die Lösungen der Iminiumsalze unmittelbar nach der Entnahme der Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

**Tabelle 2-1** (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse ausgesuchter Benzyliden-ammoniumsalze

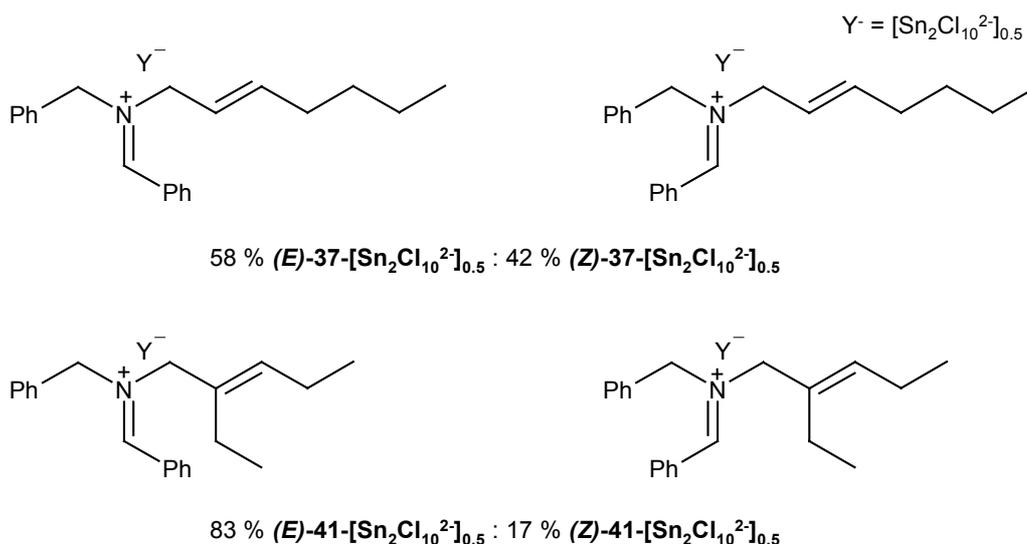
Alkin	Iminiumsalz	$\delta$ 1''-H ( <i>E</i> )	$\delta$ 1''-H ( <i>Z</i> )	Verhältnis ( <i>E</i> ): ( <i>Z</i> ) <sup>a)</sup>
Phenylacetylen ( <b>3</b> )	<b>34</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	9.23	9.31	63 : 37
Phenylacetylen ( <b>3</b> )	<b>34</b> -TfO <sup>-</sup>	9.23	9.27	49 : 51
1-Hexin ( <b>36</b> )	<b>37</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	9.19	9.23	58 : 42
3-Hexin ( <b>40</b> )	<b>41</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	9.27	9.16	83 : 17
TMS-phenylacetylen ( <b>43</b> )	<b>44</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	9.27	9.41	16 : 84 <sup>b)</sup>
TMS-phenylacetylen ( <b>43</b> )	<b>44</b> -TfO <sup>-</sup>	9.25	9.42	19 : 81
TMS-acetylen ( <b>47</b> )	<b>48</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	9.21	9.32	30 : 70

a) %-Anteile gemittelt aus den bei verschiedenen Ansätzen erhaltenen Werten.

b) Die (*E*)/(*Z*)-Konfiguration ist bei 2-silylsubstituierten Aminen wegen der höheren Priorität des Silylsubstituenten umgekehrt als bei allen anderen Aminen.

Wie die Daten in [Tabelle 2-1](#) zeigen, entstehen die (*E*)/(*Z*)-Isomere der Benzylidenammoniumsalze bei Umsetzungen mit monosubstituierten Alkinen zu annähernd gleichen Teilen. Werden jedoch 1,2-disubstituierte Alkine eingesetzt, wird das Isomer, bei dem Phenyl- und Benzylsubstituent *trans*-ständig sind, bevorzugt gebildet.

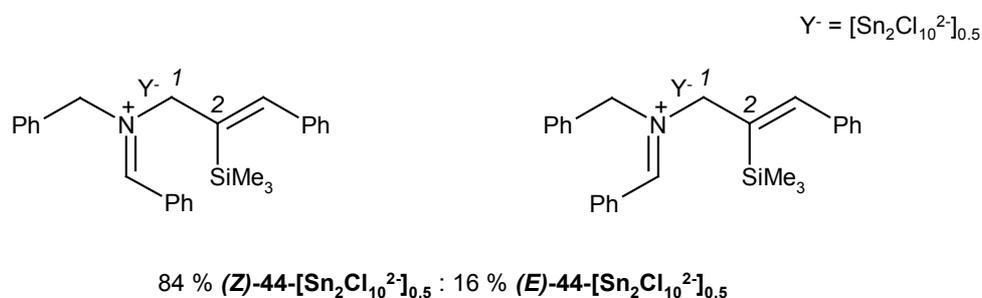
Dies wird beim Vergleich der Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 1- und 3-Hexin (**36** bzw. **40**) besonders deutlich. Die (*E*)/(*Z*)-Isomere der Salze **37**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> bzw. **41**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> zeigt [Abbildung 5](#).



**Abbildung 5** Isomerenverhältnisse der Iminiumionen **37**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$  und **41**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$

Das Isomerenverhältnis liegt bei **41**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$  zu 83 % deutlich auf der Seite des (*E*)-Isomers. Im Falle der Umsetzung mit dem monosubstituierten Alkin **36** entsteht das (*E*)-Isomer des Salzes **37**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$  hingegen nur zu 58 %.

Das zum Amin **45** führende Ion **44**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$ , das eine Trimethylsilylgruppe an C-2 trägt, weist ein Isomerenverhältnis von 84 % (*Z*) gegenüber 16 % (*E*) auf (**Abbildung 6**).



**Abbildung 6** Isomerenverhältnisse des Iminiumsalzes **44**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$

Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis der entstandenen Iminiumsalze **44**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$  ist dem des Salzes **41**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$  ähnlich. Im Falle des Iminiumsalzes **48**- $[Sn_2Cl_{10}^{2-}]_{0.5}$ , das ebenfalls eine Trimethylsilylgruppe an C-2 trägt, entsteht das Isomer, bei dem der Phenyl- und der Benzylsubstituent *trans*-ständig sind, ebenfalls bevorzugt (70 %, **Tabelle 2-1**).

Die (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse sind von den eingesetzten Anionen unabhängig (**Tabelle 2-1**). Die Triflate **34-TfO<sup>-</sup>** und **44-TfO<sup>-</sup>** wurden zur kinetischen Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der En-Reaktionen dargestellt (**Abschnitt 5**). Als (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse sind die Mittelwerte aller bei kinetischen Messungen bestimmten Werte angegeben. (**Abbildung 7**, **Abbildung 8**).

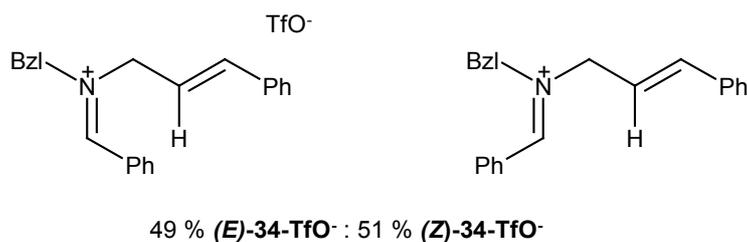


Abbildung 7 Isomerenverhältnisse des Iminiumsalzes **34-TfO**<sup>-</sup>

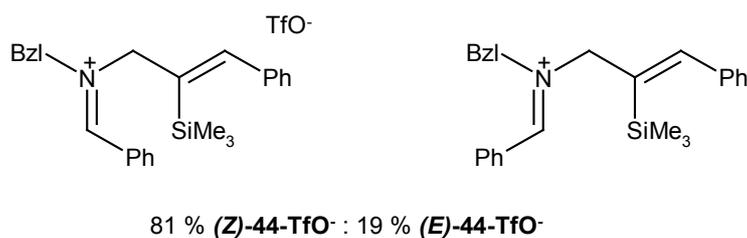


Abbildung 8 Isomerenverhältnisse des Iminiumsalzes **44-TfO**<sup>-</sup>

Die (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse der Iminiumsalze **34-TfO**<sup>-</sup> und **44-TfO**<sup>-</sup> entsprechen denen, die im Falle der Pentachlorostannate ermittelt wurden. Die Umsetzung mit dem monosubstituierten Phenylacetylen (**3**) führt zur Bildung eines 1 : 1-Gemisches der beiden möglichen Isomere. Wird die Doppelbindung zusätzlich mit einer Trimethylsilylgruppe substituiert, entsteht vermehrt (81 %) das Isomer, bei dem die Phenyl- und die Benzylgruppe *trans*-ständig sind ((*Z*)-**44-TfO**<sup>-</sup>).

### 2.4.3 Diskussion

Wie in Abbildung 2 (S. 20) dargestellt, trägt C-2 der Dreifachbindung im Übergangszustand der Iminium-En-Reaktion eine partielle positive Ladung. Diese kann durch Elektronendonatoren, beispielsweise Alkyl- oder Phenylreste, an dieser Position (C-2) stabilisiert werden. Eine weitere Stabilisierung des Übergangszustands und damit Beschleunigung der Reaktion kann durch Substitution der 1-Position mit einer Silylgruppe aufgrund des β-Effekts erreicht werden.

Die Stabilisierung durch den Phenylrest führt dazu, dass sich Phenylacetylen (**3**) innerhalb von 45 min unter Rückfluss (83 °C) mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 75 % Ausbeute zum Amin **35** umsetzen lässt. Mit 1-Hexin (**36**) hingegen wurde ein ähnlicher Wert (71 %) erst nach acht Stunden bei 75 °C beobachtet.

Es lässt sich also ein Zusammenhang zwischen der Fähigkeit eines Substituenten, eine positive Ladung zu stabilisieren, und der Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen.

Die Substitution der *1*-Position mit einer Trimethylsilylgruppe führt zu einer enormen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bereits ein Äquivalent Trimethylsilylphenylacetylen (**43**), das zwei stabilisierende Substituenten trägt, ergab nach drei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur das Amin **45** in 76 % Ausbeute. Die Silylsubstitution reichte im Falle der Umsetzung mit dem silylierten Kohlensäurederivat **46** allerdings nicht aus, um den destabilisierenden Effekt der elektronenziehenden Carbonatgruppe zu kompensieren. Auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnte hier keine Umsetzung beobachtet werden.

Aus den ähnlichen Reaktionsbedingungen, die für die Umsetzung von Trimethylsilylacetylen (**47**) und 1-Hexin (**36**) erforderlich sind, lässt sich folgern, dass der  $\alpha$ -stabilisierende Effekt einer Alkylgruppe und der  $\beta$ -stabilisierende Effekt einer Trimethylsilylgruppe im Übergangszustand dieser En-Reaktionen ungefähr gleich ist.

Die relativ trägen Acetylderivate 1-Phenylpropin (**33**), 1-Hexin (**36**), 3-Hexin (**40**) oder Trimethylsilyl-acetylen (**47**) konnten mit Dialkylmethylenammonium-hexachloroantimonaten <sup>[35]</sup> bei Raumtemperatur nicht zur Reaktion gebracht werden, so dass die Ergebnisse der Umsetzungen zu den Aminen **39**, **38**, **42** und **49** sehr zufriedenstellend sind.

Auch im Falle der Umsetzungen mit den Propargylethern **50** und **54** erwies sich das Konzept der Silylsubstitution als erfolgreich: Propargylmethylether (**50**) selbst ließ sich nicht umsetzen, die entsprechend silylierte Verbindung **54** reagierte dagegen bei 75 °C innerhalb von drei Stunden mit 72 % Ausbeute zum gewünschten Amin **57**. Die Silyl-Aktivierung reicht jedoch nicht aus, um die Reaktionsbedingungen so mild wählen zu können, dass En-Reaktionsprodukte aus **55** und **56** zugänglich sind.

Für eine Umsetzung bei Raumtemperatur sind die Propargylmethylether also nicht reaktiv genug, was auf die geringe Elektronendichte der Dreifachbindung und die damit geringe Stabilisierung der positiven Ladung im Übergangszustand zurück zu führen ist. Im Falle der tertiären Propargylether **51**, **52**, **53**, **55** und **56** ist außerdem ein großer sterischer Anspruch an der neu zu bildenden Doppelbindung anzunehmen. Betrachtet man dazu die Übergangszustände in Abbildung 2 (S. 20), so ist denkbar, dass ein sterisch anspruchsvoller Rest R<sup>2</sup> eine ausreichende Annäherung des Alkins an das Iminiumion erschwert.

Gegen eine Umsetzung bei erhöhten Temperaturen spricht allerdings die Rotfärbung und offensichtliche Zersetzung der Propargylether bei 75 oder 83 °C. Die tertiären Ether sind für diese Bedingungen offenbar nicht stabil genug, so dass es zur Zersetzung dieser Edukte kommt.

Die mit Hilfe der Übergangszustände in Abbildung 2 (S. 20) getroffenen Vorhersagen bezüglich der Stereochemie der Iminium-En-Reaktion stehen mit den neuen experimentellen Befunden in Einklang. Der intramolekulare Hydrid-Transfer führt dazu, dass die neue CC-Bindung stereoselektiv so gebildet

wird, dass die Substituenten der Dreifachbindung des  $\pi$ -Nucleophils im Produkt *cis* zueinander stehen. Dies wurde bei allen isolierten Allylaminen nachgewiesen.

Die Bildung von (*E*)/(*Z*)-Isomeren bezüglich der neuen CN-Doppelbindung lässt sich ebenfalls NMR-spektroskopisch nachweisen. Entsprechend der sterischen Wechselwirkung der beiden Benzylsubstituenten des Iminiumions entstehen dabei bevorzugt die Benzylidenammoniumsalze, in denen Benzyl- und Phenylsubstituent *trans*-ständig sind. Dieses Verhältnis wird noch größer, wenn 1,2-disubstituierte Alkine eingesetzt werden.

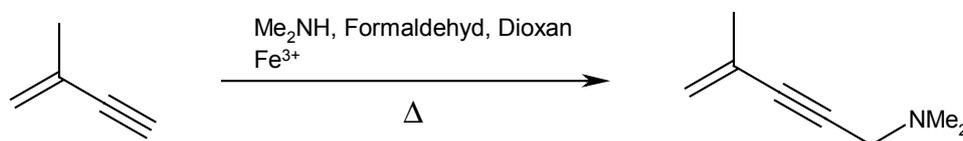
Allyllamine sind wichtige synthetische Bausteine der organischen Chemie. Sie lassen sich durch Funktionalisierung, Oxidation oder Reduktion der Doppelbindung zur Synthese vielfältiger Verbindungen, beispielsweise  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren oder Alkaloide, nutzen.<sup>[47]</sup>

Sekundäre Allyl-benzylamine wurden bislang meist mit klassischen Methoden dargestellt. So konnte beispielsweise die aus der Reaktion von Phenylacetylen (**3**) hervorgegangene Verbindung **35** durch die reduktive Aminierung von Zimtaldehyd dargestellt werden.<sup>[48]</sup> Auf einem ähnlichen Weg wurde *N*-Benzyl-*N*-(3-phenyl)propylenamin durch Bromierung, HBr-Eliminierung und anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid in das Amin **35** überführt.<sup>[49]</sup>

## 2.5 Umsetzungen mit konjugierten Eninen und Diels-Alder-Reaktionen

### 2.5.1 Einleitung

Wie bereits in [Abschnitt 2.1](#) erwähnt, begünstigen Vinyl-Substituenten die Aminomethylierungsreaktionen von Alkinen,<sup>[22]</sup> die allerdings oft durch den Zusatz von Übergangsmetallionen wie  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[50]</sup> oder  $\text{Fe}^{3+}$  katalysiert werden müssen.<sup>[51]</sup> Es gibt verschiedene Beispiele, in denen ein Enin mit einem Amin, Formaldehyd und Eisen(III)chlorid in Dioxan erhitzt wird. Dabei wird selektiv die Dreifachbindung aminomethyliert ([Schema 2-1](#)).

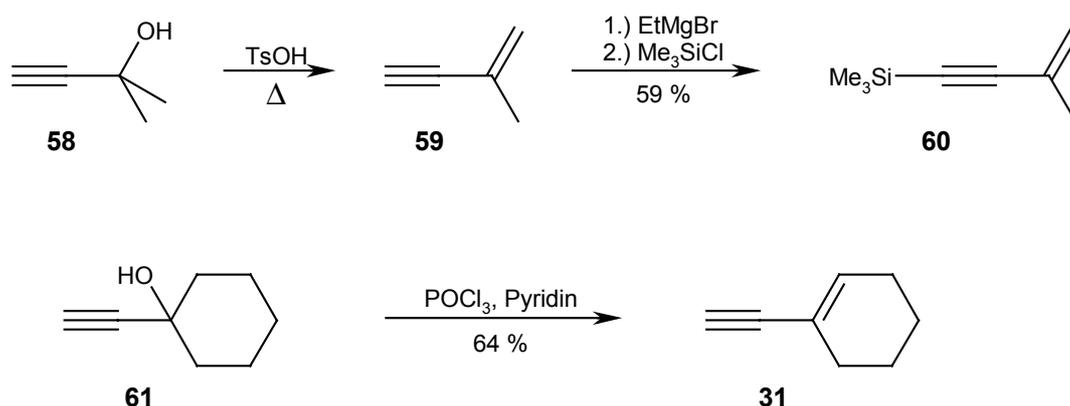


[Schema 2-1](#)

All diesen Umsetzungen ist gemein, dass sie meist unter sehr drastischen Bedingungen, also unter mehrstündigem Erhitzen, durchgeführt werden müssen.

Setzt man konjugierte Enine gemäss [Schema 2-9](#) (S. 20) mit Iminiumsalzen um, so erhält man konjugierte Dienylamine als Reaktionsprodukte.

Hierfür wurden drei verschiedene konjugierte Enine dargestellt.<sup>[52]</sup> Wie in [Schema 2-2](#) zu sehen, ging die Synthese immer von Propargylalkoholen aus, aus denen die Enine durch Wassereliminierung dargestellt wurden. Bei den gezeigten Propargylalkoholen ist diese Reaktion jeweils nur in einer Richtung möglich, so dass keine Isomere bezüglich der Doppelbindung entstehen können.



[Schema 2-2](#)

3-Methyl-1-butyn-3-ol (**58**) wurde nach einem literaturbekanntem Verfahren mit Toluolsulfonsäure erhitzt und das Produkt **59** direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert.<sup>[53]</sup>

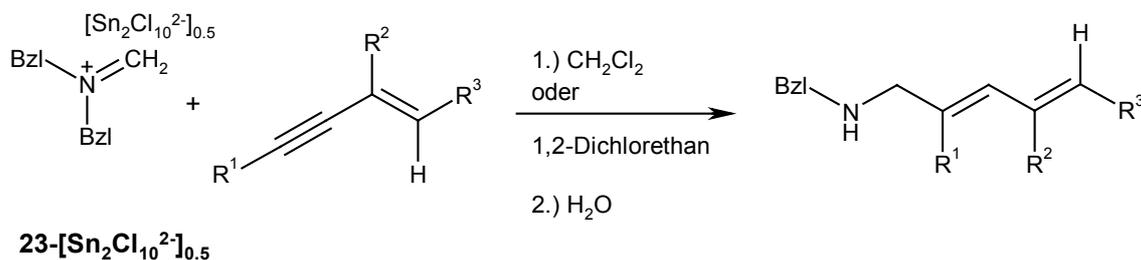
Durch Umsetzung von **59** mit einem Grignard-Reagens und Chlortrimethylsilan wurde das  $\pi$ -Nucleophil **60** dargestellt.<sup>[54]</sup>

In ähnlicher Weise konnte aus 1-Ethynyl-1-cyclohexanol (**61**) durch Umsetzung mit Phosphorylchlorid in Pyridin das Enin **31** in 64 % Ausbeute erhalten werden.<sup>[55]</sup>

### 2.5.2 Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannant mit konjugierten Eninen

Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit den konjugierten Eninen **59**, **60** und **31** wurden in ähnlicher Weise optimiert wie für die Beispiele in [Tabelle 2-1](#) (S. 26) beschrieben ([Tabelle 2-1](#)).

**Tabelle 2-1** Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-Pentachlorostannat ( $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) mit konjugierten Eninen



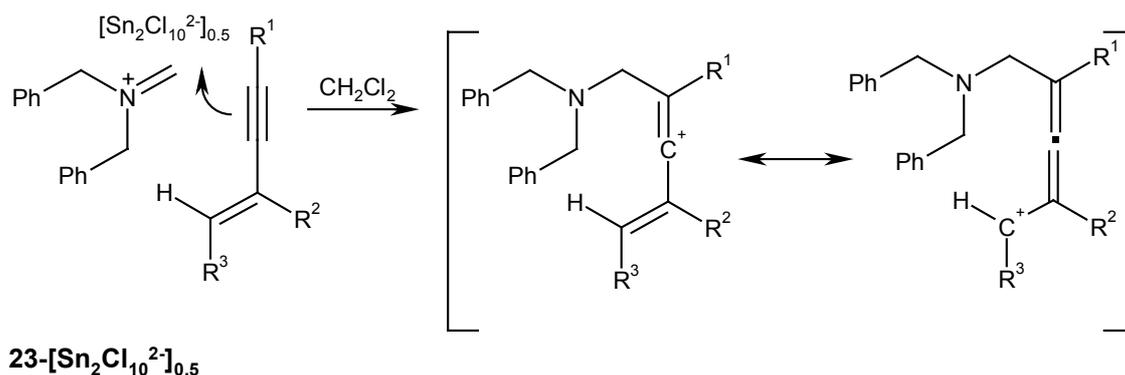
Enin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Äq. Enin	T / °C <sup>a)</sup>	Zeit	Ausbeute / %	Produkt
<b>59</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	2	83	2 h	68	
<b>60</b>	SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	1.5	25	20 h	86	
<b>31</b>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		2	25	30 min	72	

a) Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan

Wie Tabelle 2-1 zeigt, ließen sich die konjugierten Enine unter vergleichbaren Bedingungen und mit ähnlichen Ausbeuten wie die in Abschnitt 2.4.1 besprochenen Alkine umsetzen. Besonders erwähnenswert ist dabei wieder die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Silylierung der Dreifachbindung: Während die Reaktionsmischung mit dem unsilylierten Enin **59** erhitzt werden musste, um nach zwei Stunden das Amin **63** in 68 % Ausbeute zu erhalten, reagierte die silylierte Verbindung **60** bereits bei Raumtemperatur.

Von hohem präparativem Interesse ist die unerwartet schnelle Reaktion des cyclischen Enins **31**: Das Amin **32** ließ sich innerhalb von 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur in 72 % Ausbeute darstellen.

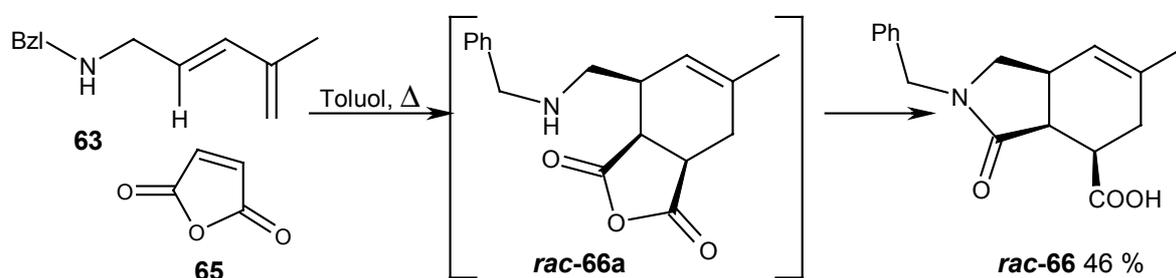
Im Gegensatz zu den Iminium-En-Reaktionen mit Alkinen können bei den Umsetzungen mit konjugierten Eninen mesomeriestabilisierte Vinylkationen als Zwischenstufen formuliert werden (Schema 2-1). Im Falle der Umsetzung mit dem cyclischen Enin **31** führt der aliphatische Substituent ( $R^3 \neq H$ ) zur Bildung eines sekundären Carbokations. Dieses ist im Vergleich zu den entsprechenden Zwischenstufen der Umsetzungen mit **59** bzw. **60** besser stabilisiert, so dass die Reaktion mit **31** beschleunigt wird.



Schema 2-1

### 2.5.3 Diels-Alder-Reaktionen

Die Dienylamine **63**, **64** und **32** wurden als Diene in Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid (**65**) und Maleinimid (**70**) eingesetzt. Bei der Umsetzung von **63** mit Maleinsäureanhydrid (**65**) sollte zunächst ein bicyclisches Anhydrid entstehen (Schema 2-1). Die Amino-Gruppe kann an der Anhydrid-Teilstruktur angreifen, so dass ein bicyclisches Lactam entsteht.



Schema 2-1

Zur Absicherung der Struktur von **66** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, die den Beweis erbrachte, dass es sich um einen Lactam-Bicyclus handelt (Abbildung 9), in dem die Wasserstoffatome an den Positionen 2, 3 und 7 alle auf derselben Seite des Bicyclus liegen. Dies lässt sich auf einen für die Diels-Alder-Reaktion typischen *endo*-Übergangszustand zurückführen.

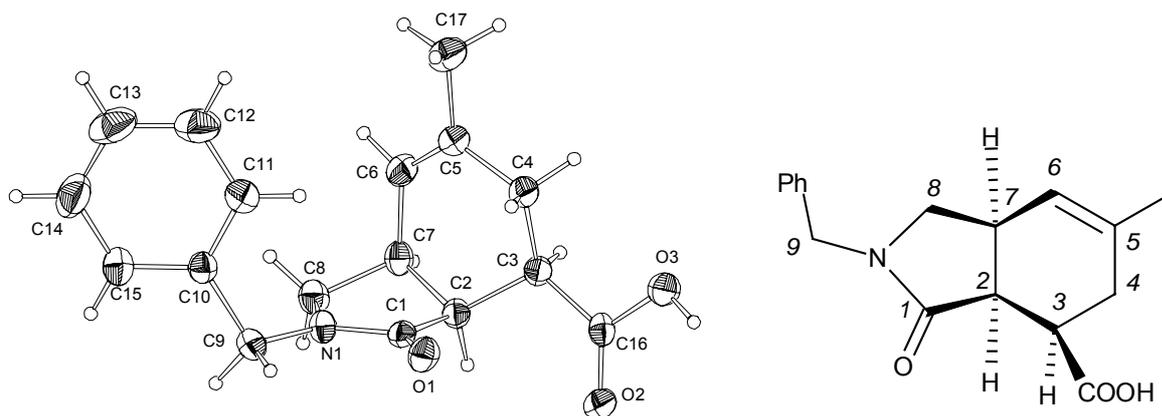


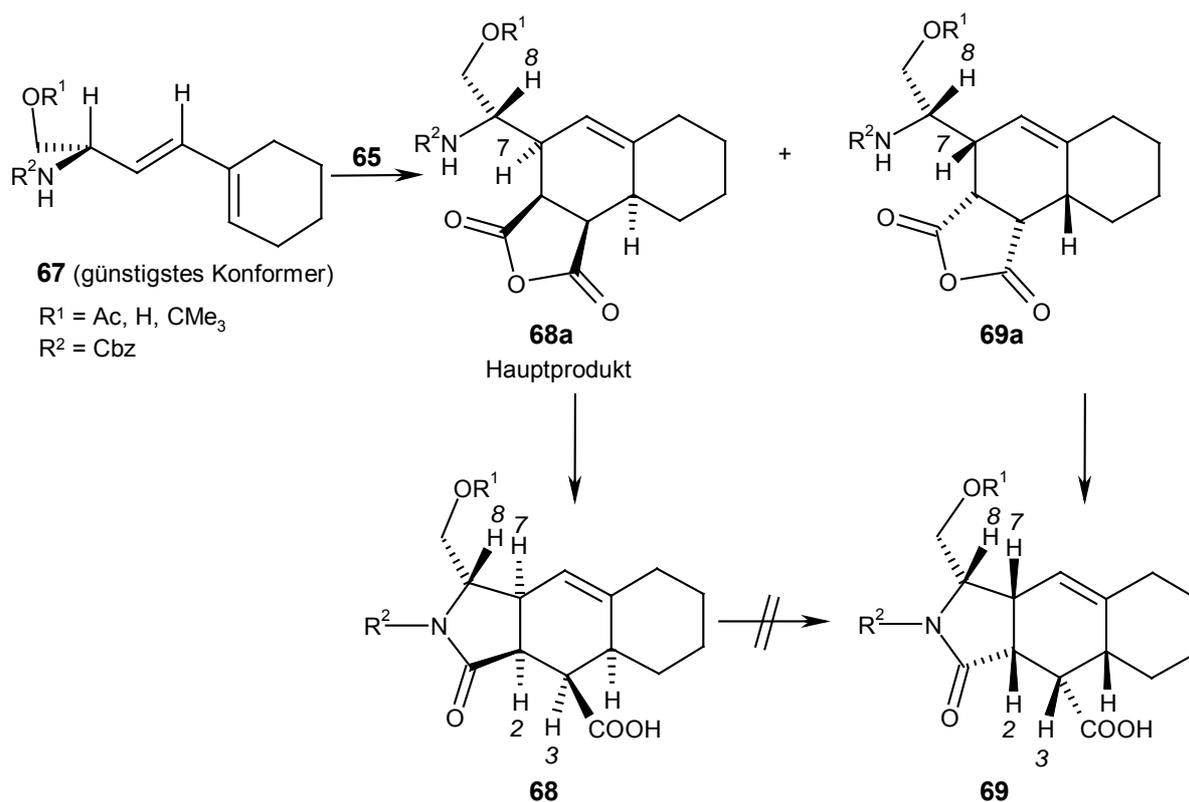
Abbildung 9 ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturdaten der Verbindung **66**<sup>3</sup>

Die geringe Ausbeute der Reaktion (46 %) ist vor allem auf Verluste bei der Kristallisation der Verbindung **66** zurück zu führen. Darüber hinaus wurden hier keine Versuche zur Optimierung der Versuchsbedingungen unternommen.

Ähnliche Untersuchungen zu Diels-Alder-Reaktionen mit nachfolgenden Lactam-Cyclisierungen wurden von *Crisp und Gebauer* durchgeführt.<sup>[56]</sup> Dort wurde untersucht, wie sich die sterischen Ansprüche einer homoallylischen Alkohol-Schutzgruppe und einer allylischen Aminogruppe auf die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid (**65**) auswirken (Schema 2-2).

Die Wasserstoffatome *3*, *2* und *7* in den Produkten **68a** und **69a** besitzen dieselbe stereochemische Beziehung zueinander wie in der Verbindung **66**. Auch hier bilden sich also *cis*-verknüpfte Ringe. Im Unterschied zu der Bildung von **66** können hier wegen des Chiralitätszentrums an Position *8* Diastereomere entstehen.

<sup>3</sup> Die Nummerierung der Atome in der ORTEP-Darstellung ergibt sich aus der Datenverarbeitung bei der Röntgenaufnahme.

Schema 2-2 <sup>[56]</sup>

Die Diastereomeren **68a** und **69a** unterscheiden sich durch die relative Konfiguration der Zentren 7 und 8. *Crisp und Gebauer* nehmen an, dass das in Schema 2-2 dargestellte Konformer von **67** das energetisch günstigste ist: Das Hauptprodukt **68a** entsteht dadurch, dass Maleinsäureanhydrid (**65**) von der der Alkoxygruppe gegenüberliegenden Seite des Diens angreift.<sup>[56]</sup>

Der Vorläufer des Dienylamins **67**, ein Allylamin, reagiert nicht mit Maleinsäureanhydrid (**65**) unter Bildung eines Amids. Dies legt den Schluss nahe, dass die Diels-Alder-Reaktion tatsächlich als erster Schritt stattfindet und sich die Amidbildung zu **68** bzw. **69** anschließend intramolekular vollzieht.

Interessant sind auch die in Abbildung 10 dargestellten Beobachtungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **66**. Die sichere Zuordnung aller Signale gelang mittels korrelierter <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOESY und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HETCOR Spektren.

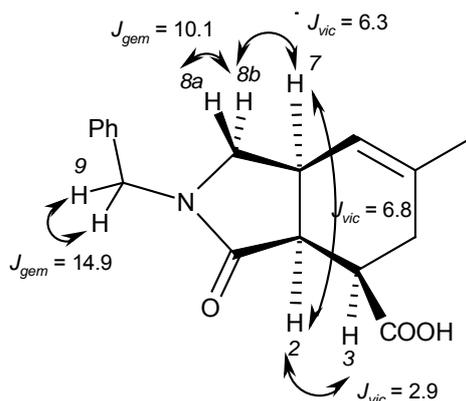


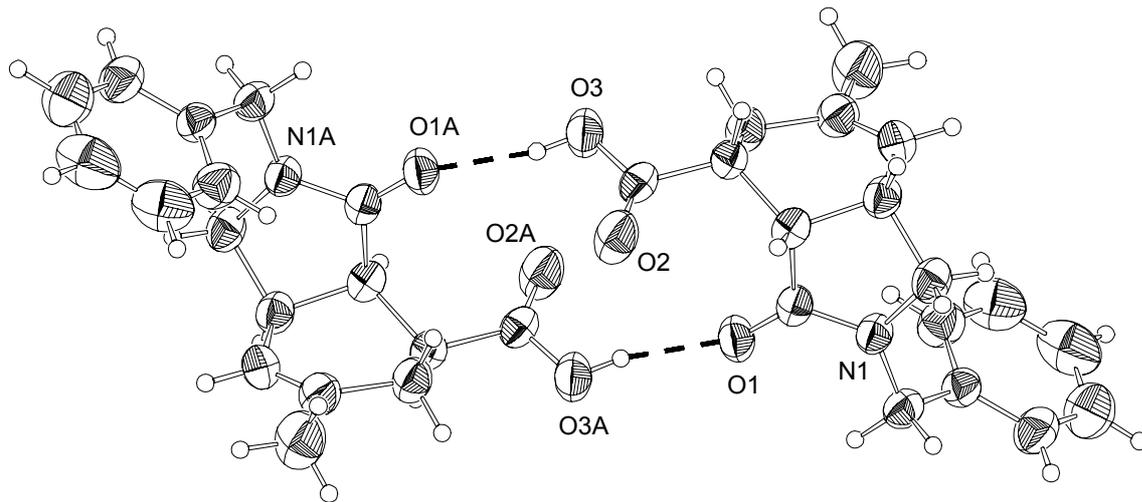
Abbildung 10 Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungen im Molekül **66**

Alle Methylengruppen des Moleküls sind diastereotope Zentren. Im Falle der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe (Position **9**) ist die Aufspaltung der diastereotopen Protonen besonders gut zu erkennen, denn die chemischen Verschiebungen der beiden Protonen unterscheiden sich um 0.28 ppm ( $\delta = 4.30$  und 4.58) und man beobachtet zwei Dubletts mit der geminalen Kopplungskonstante von 14.9 Hz.

Für die beiden Wasserstoffatome an Position **8** ist die Situation komplexer: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich zwei Signale, deren Verschiebungen sich um 0.62 ppm unterscheiden. Dabei zeigt nur eines dieser Signale ( $\delta = 3.53$ ) neben der geminalen Kopplung ( $J_{\text{gem}} = 10.1$ ) auch eine vicinale Kopplung zu **7**-H. Das zweite Signal für **8**-H ( $\delta = 2.91$ ) wird daher dem Atom **8a**-H zugeordnet: der Diederwinkel der Bindungen von **8a**-H und **7**-H zur CC-Bindung beträgt etwa  $90^\circ$ , was einer Kopplungskonstante von null entspricht, so dass dieses Signal als Dublett erscheint. Dagegen kann das Dublett von Dubletts bei  $\delta = 3.53$  **8b**-H zugeordnet werden, das neben besagter geminaler Kopplung eine vicinale 6.3 Hz-Kopplung zu **7**-H aufweist, was einem Diederwinkel von etwa  $30^\circ$  entspricht.<sup>[57]</sup> Die Zuordnung der beiden **8**-H-Signale gelingt außerdem mittels des  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrums: nur **8b**-H weist einen Cross-Peak zu **7**-H auf.

Das Signal des Wasserstoffatoms an Position **7** ist mit einem anderen Signal überlagert. Sehr gut sichtbar ist dagegen das Dublett von Dubletts für **2**-H ( $\delta = 3.31$ ) mit den Kopplungskonstanten 6.8 und 2.9 Hz. Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, dass die größere Kopplungskonstante von der Kopplung mit **7**-H herrühren muss, da nur hier ein Diederwinkel von etwa  $30^\circ$  erreicht werden kann. Der Diederwinkel zu **3**-H hingegen ist grösser als  $30^\circ$ , was sich wiederum in einer Verkleinerung der Kopplungskonstante auswirkt.<sup>[57]</sup>

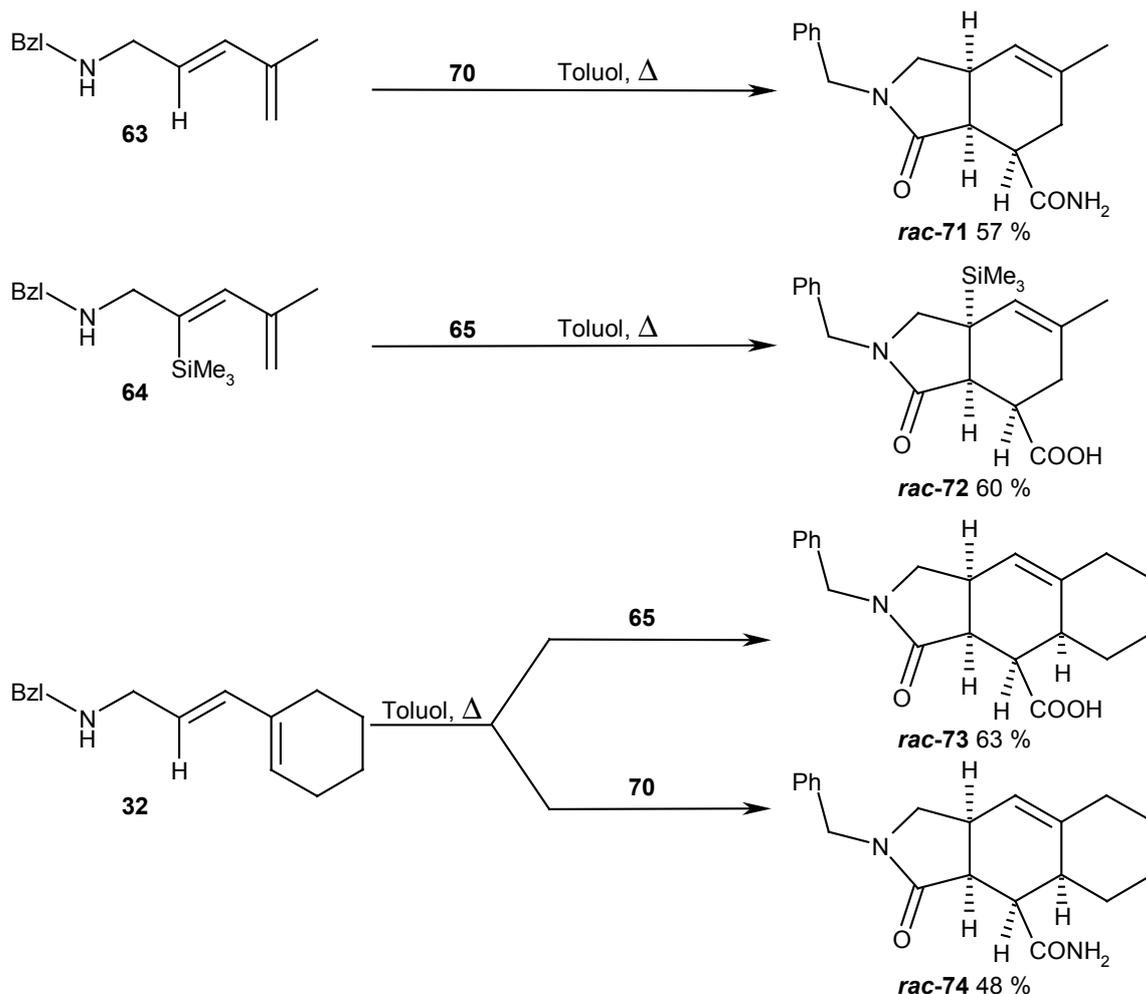
Das breite Signal des Carboxylprotons erscheint bei etwa  $\delta = 12.15$ . Diese selbst für Carboxylgruppen sehr starke Tieffeldverschiebung legt nahe, dass eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe des Lactams ausgebildet wird. Intermolekulare Wasserstoffbrücken dieser Art sind im Kristall zu beobachten. Einen Ausschnitt der Kristallstruktur zeigt [Abbildung 11](#).



**Abbildung 11** ORTEP-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall der Verbindung **66**

In den Produkten der Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinimid (**70**) sind ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen erkennbar. Auch diese Verbindungen cyclisieren zu Lactamen, so dass eine freie Amidgruppe resultiert. Die beiden  $\text{NH}_2$ -Protonen ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **71** zwei breite Signale mit den Verschiebungen  $\delta = 5.64$  und  $9.10$ . Die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung führt also zu einer Tieffeldverschiebung von  $3.46$  ppm gegenüber dem "freien" Wasserstoffatom.

Schema 2-3 gibt eine Übersicht über alle durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen und die dabei erhaltenen Strukturen.



Schema 2-3

Schema 2-3 ist zu entnehmen, dass alle Versuche zu ähnlichen Strukturen führen. Werden die Diels-Alder-Reaktionen mit dem cyclischen Amin **32** durchgeführt, erhält man entsprechende tricyclische Lactame.

Die Protonen aller Methylengruppen sind diastereotop. Die meisten Signale der cyclischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind stark überlagert, so dass die doppelten Signalsätze für diese Wasserstoffatome nicht sichtbar sind. Im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum sind allerdings für jedes Kohlenstoffsignal, das im  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektrum einer Methylengruppe zugeordnet werden kann, zwei Cross-Peaks zu Wasserstoffatomen erkennbar. Dies ist nur mit einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung für jedes dieser H-Atome zu erklären, was wiederum nur bei diastereotopen Protonen der Fall ist.

Die NMR-Spektren der einzelnen Verbindungen sind sich sehr ähnlich, zum Teil lassen sich auch allylische Kopplungen auflösen. So zeigt das Spektrum der Verbindung **73** zwei Cross-Peaks ausgehend von 3-H (Abbildung 12).

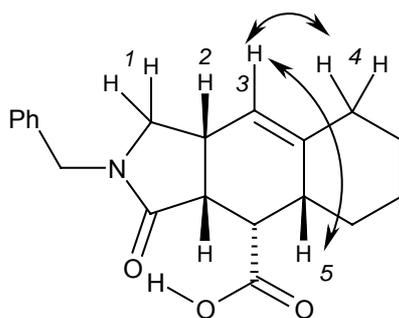


Abbildung 12 Allylische  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungen im Molekül **73**

Die Signale im COSY-Spektrum lassen sich zweifelsfrei auf allylische Kopplungen von  $3\text{-H}$  mit  $4\text{-H}$  bzw.  $5\text{-H}$  zurückführen. Da die einzelnen Signale überlagert sind, können in diesem Fall keine Kopplungskonstanten bestimmt werden.

Die Strukturen der Verbindungen **71** und **74** ließen sich ebenfalls per Röntgenstrukturanalyse beweisen, Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen diese Strukturen.

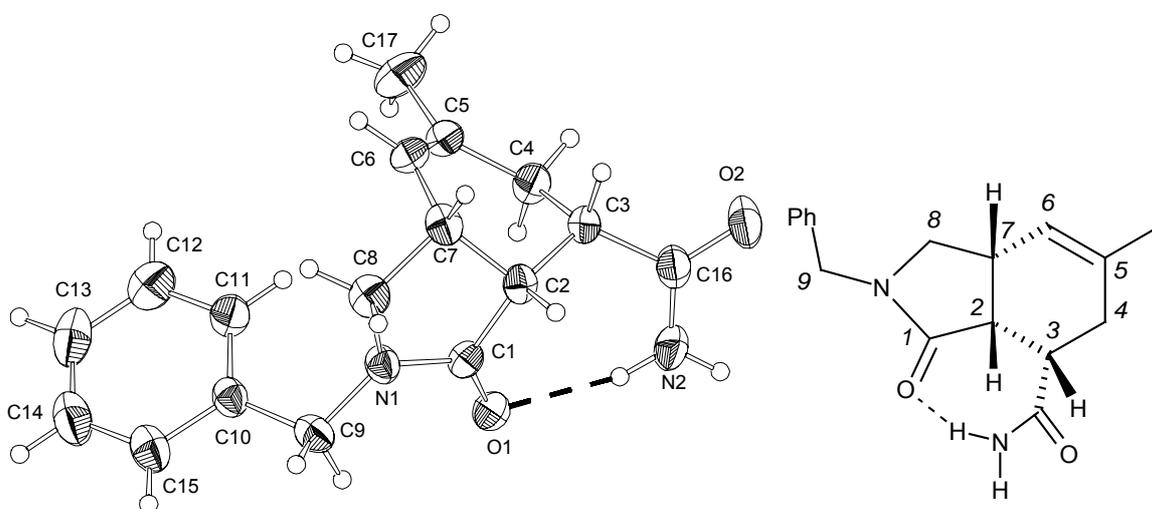
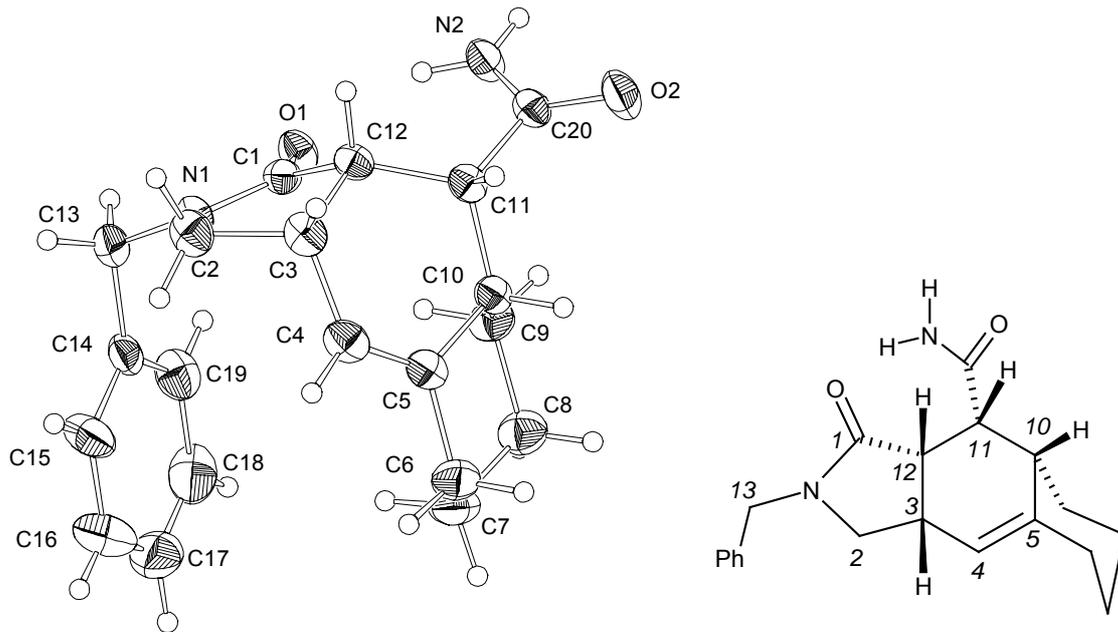


Abbildung 13 ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturdaten der Verbindung **71**<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Die Nummerierung der Atome in der ORTEP-Darstellung ergibt sich aus der Datenverarbeitung bei der Röntgenaufnahme.



**Abbildung 14** ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturdaten der Verbindung **74**<sup>5</sup>

Wie zu erkennen ist, wird der Eindruck einer schalenförmigen Struktur im Falle des tricyclischen Produktes **74** noch verstärkt, da hier die Protonen aller CH-Gruppen auf derselben Seite des mittleren Sechsrings liegen. Da alle Produkte analoge Stereochemie bezüglich der bei der Diels-Alder-Reaktion geknüpften Bindungen enthalten, kann für alle diese Reaktionen der *endo*-Übergangszustand angenommen werden.

Der im Zuge dieser Diels-Alder-Reaktionen entstandene Bicyclus, ein teilgesättigter Isoindolonring, findet sich in ähnlicher Weise in der Naturstoffklasse der Cytochalasane, Phomine und Zygosporine.<sup>[58]</sup> Diese umfangreiche Klasse stellt vor allem Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen dar, wobei manche Vertreter zytostatische Wirkung an Mikroorganismen gezeigt haben. Die meisten Vertreter dieser Gruppe tragen einen Benzylsubstituenten an C-3.<sup>[59]</sup> An das Isoindolongerüst ist ein Makrocyclus anneliert, der unterschiedliche Substituenten trägt. **Abbildung 15** zeigt drei typische Vertreter dieser Naturstoffklasse.

<sup>5</sup> Die Nummerierung der Atome in der ORTEP-Darstellung ergibt sich aus der Datenverarbeitung bei der Röntgenaufnahme.

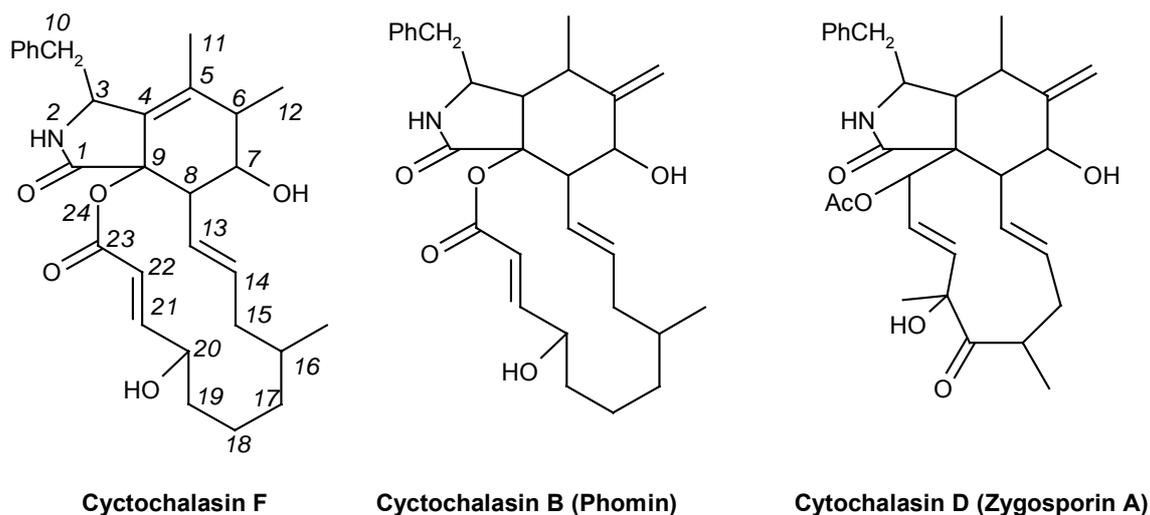


Abbildung 15 Cytochalasine

Es wurde über 3-isopropylsubstituierte Cytochalasane als neuartige Antitumorwirkstoffe berichtet.<sup>[60]</sup> Im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der AIDS-Therapie als HIV-1 Protease-Hemmer ist vor allem der Abbau bzw. Metabolismus dieser Verbindungen untersucht worden.<sup>[61]</sup>

Die Darstellung der Cytochalasane vollzieht sich meist auf dem Weg einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion. Dabei wird zunächst meist ein funktionalisierter Isoindolon-Bicyclus aufgebaut, an den anschließend der Makrocyclus angeknüpft wird.<sup>[62]</sup>

In den Isoindolon-Gerüsten der Cytochalasine (Abbildung 15) ist die Position 5 durch eine Methylgruppe substituiert. Da bei der inversen Iminium-En-Reaktion mit Alkinen bzw. Eninen auf diese Position ein Wasserstoff übertragen wird, sind an 5-Position substituierte Verbindungen auf diesem Weg nicht zugänglich.

Neben diesen Beispielen sind verschiedene Versuche, das Isoindolon-Gerüst selbst aufzubauen, beschrieben worden. Darunter finden sich ebenfalls sehr häufig intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen.<sup>[63]</sup>

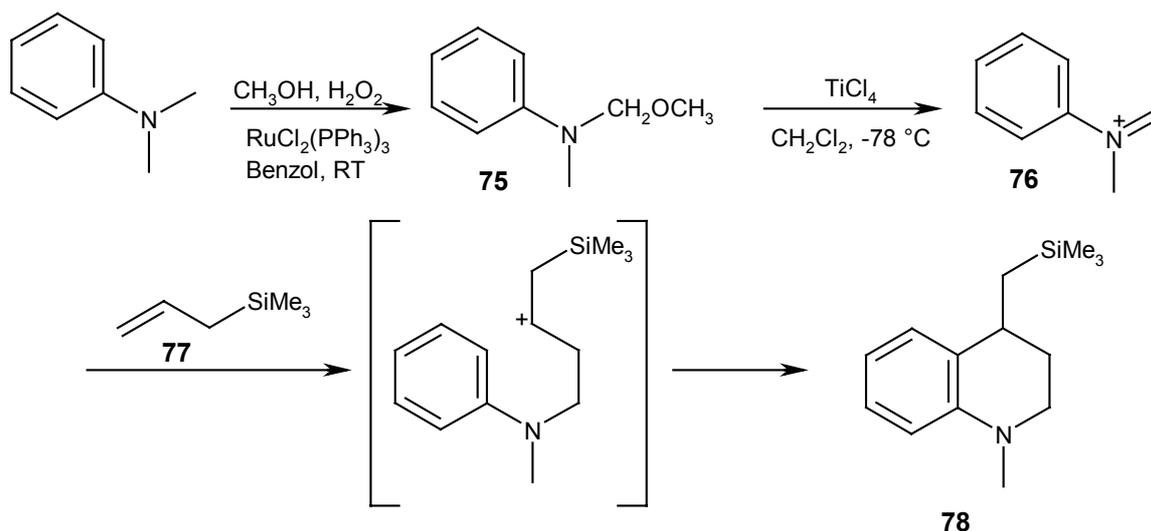
Eine Synthese des Bicyclus durch Diels-Alder-Reaktion und der Amidgruppe in einer Eintopfsynthese wie im Falle der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde nicht beschrieben.

### 3 Umsetzungen von Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit CC-Doppelbindungssystemen

#### 3.1 Aminomethylierungs- und En-Reaktionen von Iminiumionen mit CC-Doppelbindungssystemen: Literaturbefunde

Ähnlich wie unter [Abschnitt 2.1](#) für Reaktionen von Iminiumsalzen mit Alkinen beschrieben, gibt es in der Literatur viele Beispiele für Aminomethylierungsreaktionen von Alkenen. Die Doppelbindung bleibt hier allerdings meist nicht erhalten. Beispielsweise ergeben Silylenolether mit Iminiumsalzen analoge Produkte wie Carbonylverbindungen in den "klassischen" Mannich-Reaktionen.<sup>[17]</sup>

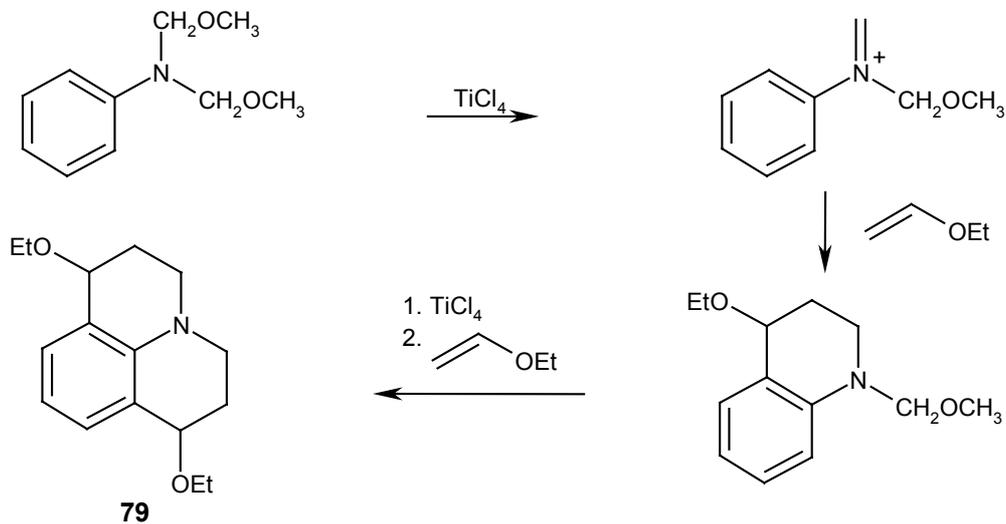
Als Vorläufer von Iminiumionen kommen vor allem die bereits diskutierten *N,O*-Acetale sekundärer Amine in Betracht. Die Umsetzung von *N,N*-Dimethylanilin mit einem Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid oder *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Rutheniumkatalysatoren führt ebenfalls zur Ausbildung von *N,O*-Acetalen **75**. Diese können durch den Zusatz von Lewis-Säure in die entsprechenden Methylenammoniumsalze umgesetzt und mit Allyltrimethylsilan (**77**) oder Enolethern zur Reaktion gebracht werden. Die bei der Addition von *N*-Phenyliminiumionen **76** an CC-Doppelbindungen entstehenden Carbeniumionen können unter den Reaktionsbedingungen cyclisieren, was einen Zugang zu Chinolinstrukturen **78** eröffnet ([Schema 3-1](#)).<sup>[64]</sup>



[Schema 3-1](#)

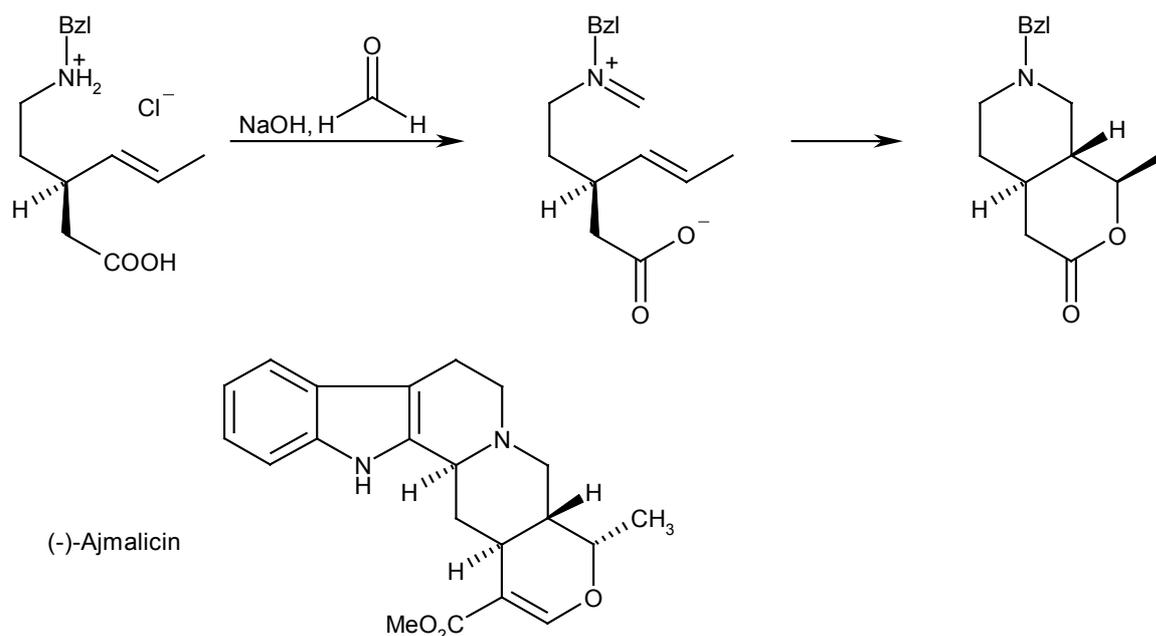
Hier lassen sich bevorzugt elektronenreiche Alkene einsetzen, neben den bereits erwähnten Nucleophilen auch Vinylether oder Enamine. Interessant sind auch Reaktionen mit cyclischen Dienen, die zu tricyclischen Produkten führen.

Einen ähnlichen Reaktionsweg, bei dem das eingesetzte *N,O*-Acetal durch anodische Oxidation von *N*-Methylanilinen in Gegenwart von Methanol dargestellt und anschließend mit Alkenen umgesetzt und cyclisiert wird, beschreibt Shono.<sup>[65]</sup> Durch die Wahl entsprechender Ausgangssubstanzen wird hier auch der Aufbau von Julolidylgerüsten **79** möglich (Schema 3-2).



Schema 3-2

Cyclisierungen mit ähnlichem Mechanismus können ebenfalls intramolekular durchgeführt werden. Ein Schlüsselschritt in der Synthese des Naturstoffs (-)-Ajmalicin besteht in einer Mannich-Biscyclisierung einer Carboxylatgruppe mit einer Doppelbindung, die mit einer  $\gamma$ -ständigen Methylenammoniumgruppe weiterreagiert. Auf diese Weise werden zwei Cyclen in einem Schritt geschlossen: Ein  $\delta$ -Lacton- sowie ein Piperidinring (Schema 3-3).



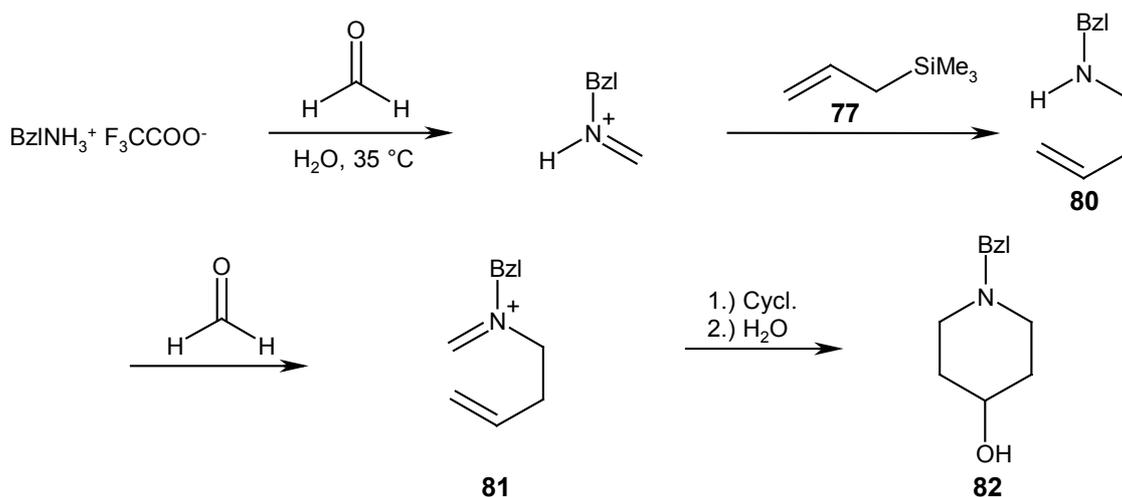
Schema 3-3

Die resultierenden Indolalkaloide zeigen vielseitige pharmakologische Eigenschaften.<sup>[66]</sup>

Auf ähnliche Weise lässt sich das pentacyclische Gerüst des Indolalkaloids Yohimbon durch intramolekulare Cyclisierung eines Iminiumsalzes mit einer Doppelbindungs-Teilstruktur aufbauen.<sup>[67]</sup>

Ähnliche Heterocyclendarstellungen, in deren Verlauf ein Imin durch die Zugabe von Lewis-Säure aktiviert wird und anschließend mit einer Doppelbindung cyclisiert, finden sich bei *Tietze*<sup>[68]</sup> und *Aubé*.<sup>[69]</sup>

Im Vergleich zu der oben beschriebenen Additionsreaktion eines Iminiumions an Allyltrimethylsilan (**77**)<sup>[64]</sup> existiert eine Reihe von Beispielen in der Literatur, die nach einem Additions-Desilylierungs-Mechanismus ablaufen. Dieser als S<sub>E</sub>2' bekannte Mechanismus dient beispielweise zur Synthese vielfältig substituierter Piperidine. Dabei entsteht bei der Reaktion eines Iminiumions mit **77** zunächst ein Homoallylamin **80**, das durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Formaldehyd wiederum ein Iminiumsalz **81** generiert. Wie Schema 3-4 zeigt, cyclisiert dieses schließlich zum Piperidin **82**.<sup>[70]</sup>



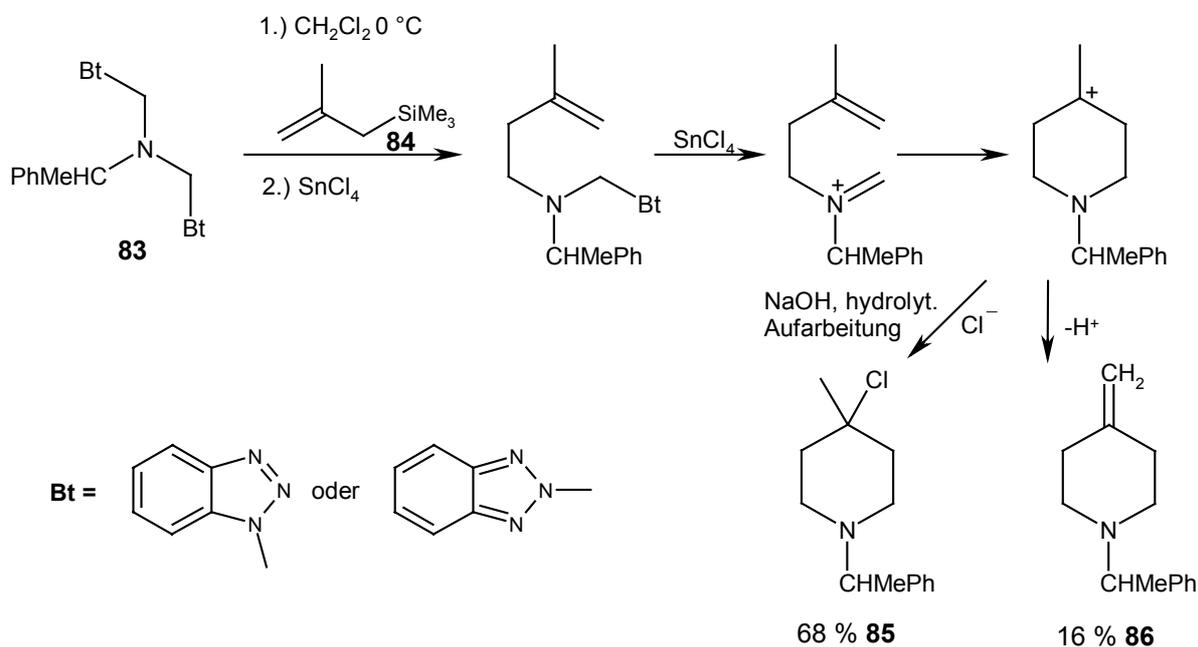
Schema 3-4

Die Methode wurde auch erfolgreich angewendet, um intramolekular *exo*-methylen-substituierte Heterocyclen verschiedener Größe oder polycyclische Systeme aufzubauen.<sup>[71]</sup>

Gemeinsam ist allen Verfahren, dass ein intermediär gebildetes Methylenammoniumion mit einer Doppelbindung reagiert, die dann unter Abspaltung einer geeigneten Fluchtgruppe in Allylstellung in ein Homoallylamin übergeht. Der Mechanismus ist ähnlich dem der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Cyclisierungen von Propargylsilanen.<sup>[30, 32]</sup>

*Katritzky* setzte (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) unter ähnlichen Bedingungen wie den in dieser Arbeit beschriebenen En-Reaktionen mit *N,N*-Bis-[(benzotriazol-1-yl)methyl]aminen **83** um. Diese lagern sich in Lösung zum Teil in die entsprechenden 2-substituierten Benzotriazole um, so dass ein Gleichgewicht beider Spezies vorliegt. Es wird zunächst in Dichlormethan mit Zinntetrachlorid zum

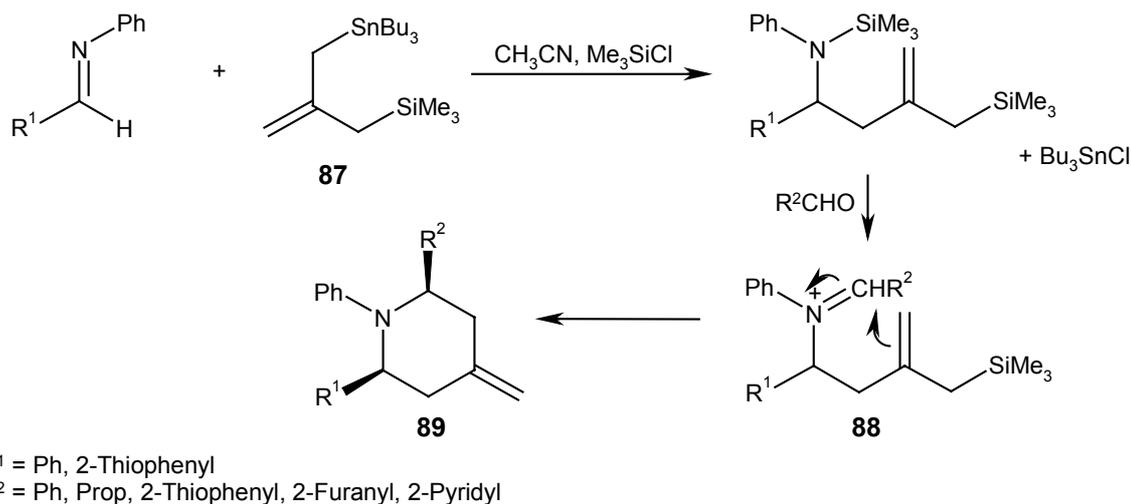
Methylenammoniumsalz ionisiert. Die Reaktion, die daraufhin mit **84** abläuft, entspricht hier dem  $S_E2'$ -Mechanismus: Dem Additions- und Desilylierungsschritt folgt eine Cyclisierung (Schema 3-5).<sup>[72]</sup>



#### Schema 3-5

Wie Schema 3-5 zu entnehmen ist, wird das cyclische Carbeniumion im Zuge der Aufarbeitung entweder von einem Chloridion abgefangen oder unter Abspaltung eines Protons in eine *exo*-Methylengruppe umgewandelt. Das Abfangprodukt **85** entsteht hier bevorzugt.

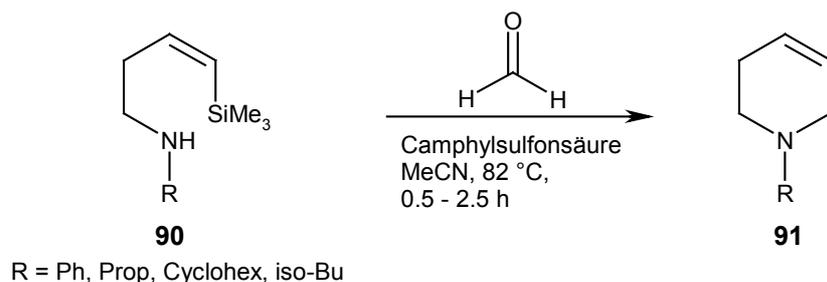
Neben den Allylsilanen finden als Nucleophile vor allem 3,3-Bis-(trimethylsilyl)propen<sup>[73]</sup>, Allylstannane<sup>[74]</sup> oder Allylgermane<sup>[75]</sup> Anwendung. Die unterschiedliche Reaktivität von Silyl- und Stannylresten kann dazu genutzt werden, aus silyl-stannyl-substituiertem Isobutylen **87** 2,6-disubstituierte 4-Methylenpiperidine **89** herzustellen.<sup>[76]</sup> Dabei wird zunächst unter Destannylierung eine Imino-Allyl-Addition durchgeführt und anschließend ein Iminiumion **88** generiert. Dieses cyclisiert mit der durch Allylinversion entstandenen Doppelbindung unter Desilylierung, wobei ein Piperidinring mit einer *exo*-ständigen Doppelbindung aufgebaut wird (Schema 3-6).



### Schema 3-6

Als interessante Iminiumion-Vorläufer finden sich auch aromatische Aminomethylazide. Ähnlich wie die diskutierten *N,O*-Acetale bilden diese unter Einwirkung von Lewis-Säure Methylenammoniumionen aus, die mit Allylstannanen in einer  $\text{S}_{\text{E}}2'$ -Reaktion reagieren bzw. ebenfalls zu Piperidinen cyclisieren.<sup>[77]</sup>

Ebenfalls unter Desilylierung verlaufen intramolekulare Cyclisierungen von Iminiumsalzen mit Vinylsilanen. Die silylierten Homoallylamine **90** werden dabei mit Formaldehyd und Säure behandelt, was zur Ausbildung eines Iminiumions führt. Dieses wird nachfolgend nucleophil von der Doppelbindung angegriffen. Die Bruttogleichung ist in Schema 3-7 gezeigt.<sup>[78]</sup>

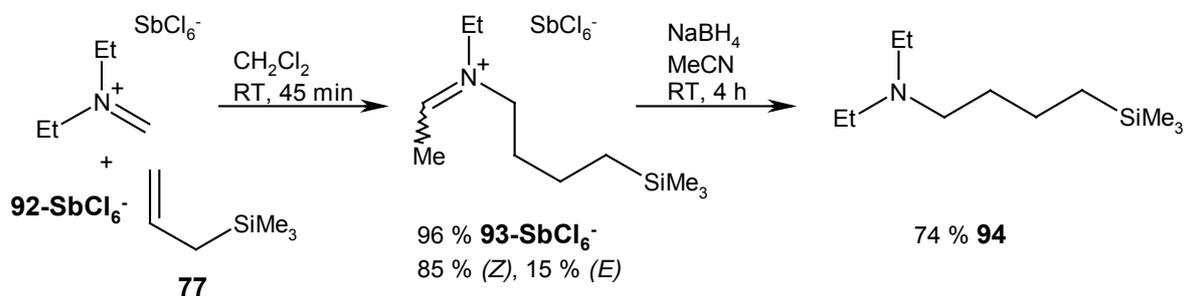


### Schema 3-7

Die Reaktion lässt sich mit verschiedenen Substituenten durchführen, wobei die Doppelbindung der resultierenden Tetrahydropyridine **91** immer in 3,4-Stellung steht.

Als *Ofial* die Reaktion von *N,N*-Dialkylmethylammoniumsalzen mit Allyltrimethylsilan (**77**) in Dichlormethan mit Hilfe kinetischer Messungen untersuchen wollte, erwartete er eine  $\text{S}_{\text{E}}2'$ -Reaktion, die unter Desilylierung zu tertiären Homoallylaminen führen sollte. Stattdessen beobachtete er aber das Produkt einer *En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf*. Wie Schema 3-8 zeigt, fungiert das Iminiumion wiederum als Enophil, das von der Doppelbindung des Allylsilans **77** nucleophil

angegriffen wird und unter Hydridübertragung in ein weiteres Iminiumion übergeht. Beispielsweise ließ sich *N,N*-Diethylmethylenammonium-hexachloroantimonat **92-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** mit **77** nahezu quantitativ zum En-Reaktionsprodukt **93-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** umsetzen.<sup>[79]</sup>

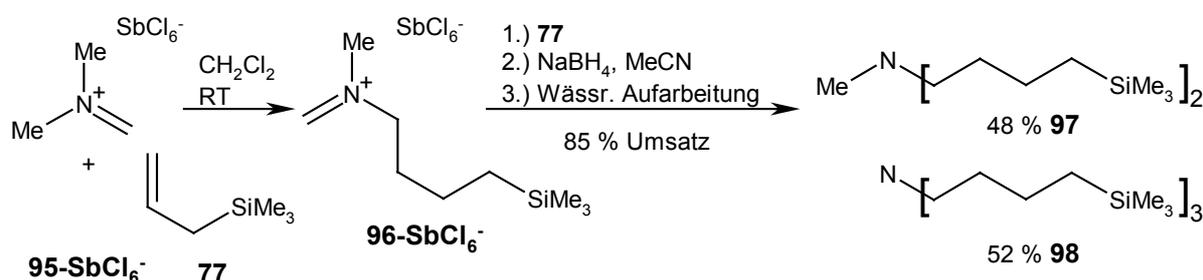


### Schema 3-8

Diese Reaktionssequenz wurde mit verschiedenen Iminiumsalzen beobachtet. Die als (*E*)/(*Z*)-Isomere entstandenen Produkte der En-Reaktion lassen sich durch Reaktion mit Natriumborhydrid in guten Ausbeuten zu tertiären Aminen wie **94** reduzieren.

*Katritzky* konnte ähnliche Produkte auch bei der Umsetzung von *N*-[(Benzotriazol-1-yl)methyl]aminen mit Allyltrimethylsilan (**77**) beobachten.<sup>[80]</sup>

Wird die Reaktion mit *N,N*-Dimethylmethylenammoniumsalzen (**95**) durchgeführt, entsteht im Zuge der Reaktion eine weitere aktive Methylengruppe, die mit einem oder zwei weiteren Molekülen **77** reagieren kann. Da das resultierende Methylenammoniumsalz **96-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** in Dichlormethan besser löslich ist als die Ausgangssubstanz, kann die Weiterreaktion auch durch einen Unterschuss an Nucleophil nicht verhindert werden. Wie Schema 3-9 zeigt, erhält man nach reduktiver Aufarbeitung ein Gemisch der beiden tertiären Amine **97** und **98**, die aus zwei- bzw. dreifacher Reaktion des Iminiumsalzes **95-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** mit dem Allylsilan **77** hervorgegangen sind.

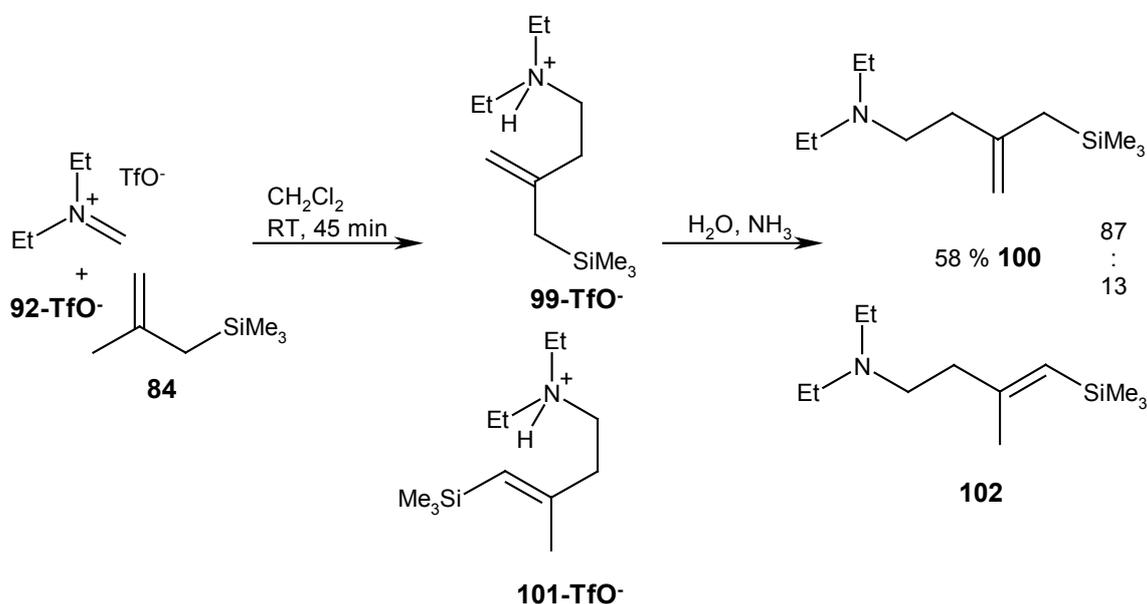


### Schema 3-9

Bei allen Reaktionen wurden die silylierten Amine als Hauptprodukte gefunden. Bei Verwendung von Iminium-Triflaten konnte jedoch auch ein geringer Anteil an Desilylierungsprodukten nachgewiesen werden, die im Zuge einer S<sub>E</sub>2'-Reaktion gebildet wurden.

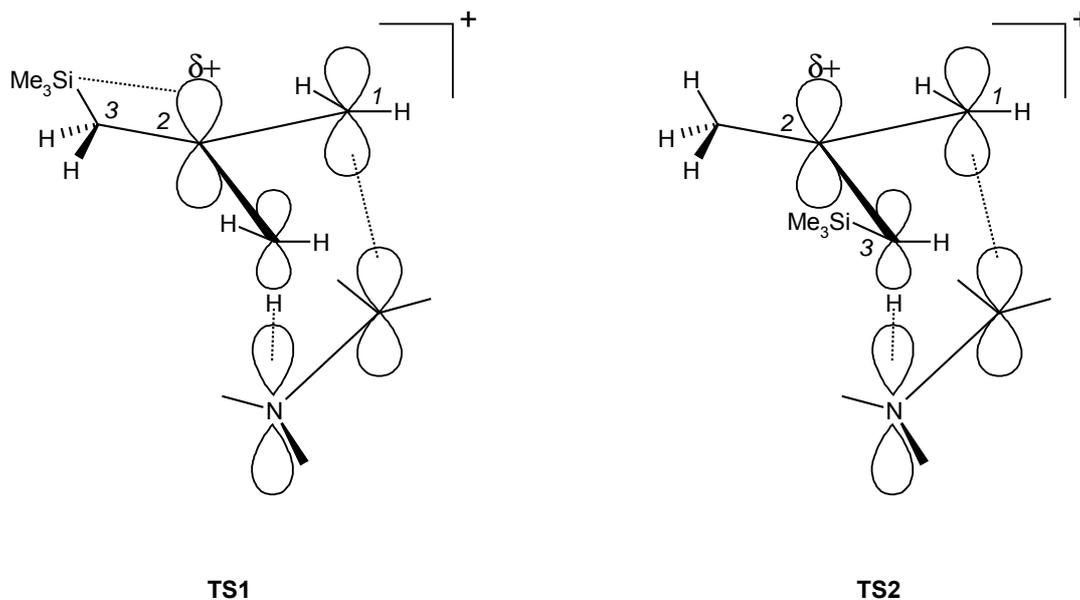
Die En-Reaktionsprodukte lassen auf einen ähnlichen Reaktionsverlauf schließen, wie das bereits im Falle der Reaktionen mit Alkinen in [Abschnitt 2.1](#) diskutiert wurde. Für ihre Entstehung lässt sich auch ein analoger Übergangszustand formulieren, wobei die gebildeten Iminiumsalze ebenfalls als (*E*)/(*Z*)-Isomere bezüglich der CN-Doppelbindung entstehen. Offenbar führt hier auch die Durchführung der Reaktion in einem inerten Lösungsmittel und mit schwach-nucleophilen Gegenionen zur Unterdrückung der  $S_E2'$ -Reaktion.

Wird die Reaktion in der besprochenen Weise mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) durchgeführt, kommt es allerdings zu einer anderen Reaktion. Das Silan fungiert nun als En und überträgt ein allylisches Wasserstoffatom auf das Stickstoffatom des Iminiumsalzes. Es handelt sich hier also um eine *En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf*; die elektronenarme Komponente (das Iminiumion) fungiert als Enophil, die elektronenreiche Komponente (das Nucleophil) als En. Das primäre Produkt dieser Reaktion ist ein quartäres Ammoniumsalz, das durch wässrige Aufarbeitung zum tertiären Amin umgesetzt werden kann. Wie [Schema 3-10](#) zeigt, entstehen bei der Umsetzung von *N,N*-Diethylmethylenammonium-Triflat (**92-TfO<sup>-</sup>**) mit **84** die Produkte **99-TfO<sup>-</sup>** und **101-TfO<sup>-</sup>**. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass im Nucleophil **84** zwei verschiedene allylische Protonen abstrahiert und übertragen werden können, was zur Bildung von Konstitutionsisomeren bezüglich der Doppelbindung führt.



[Schema 3-10](#)

Das Verhältnis der beiden Produkte lässt sich mit einem Blick auf den Übergangszustand erklären ([Abbildung 16](#)).

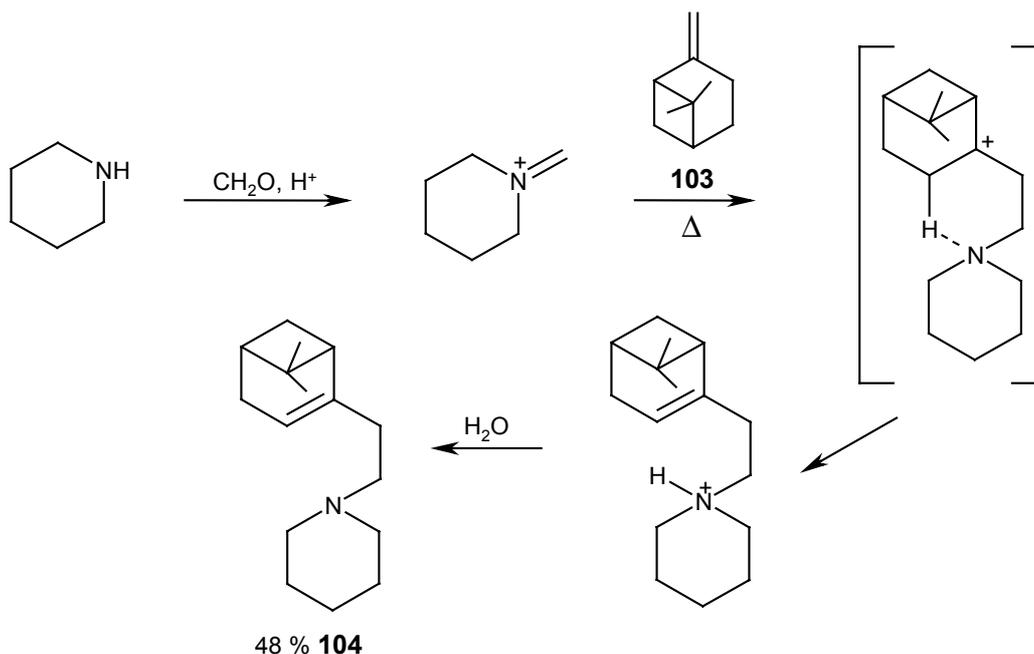


**Abbildung 16** Übergangszustände der En-Reaktion von (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) mit Iminiumionen

Ähnlich den in [Abschnitt 2.1](#) diskutierten Übergangszuständen für die Iminium-En-Reaktion mit Alkinen kommt es hier im Zuge eines konzertierten, nicht-synchronen Reaktionsverlaufs zur Ausbildung einer partiellen positiven Ladung an C-2. Diese Ladung kann durch die Silylgruppe über deren  $\beta$ -Effekt stabilisiert werden. Dafür ist die im Übergangszustand **TS1** mögliche Konformation geeigneter, da die stabilisierende Si-C-Hyperkonjugation wirksam werden kann. Im Übergangszustand **TS2** ist dagegen die hyperkonjugative Stabilisierung der positiven Ladung weniger leicht möglich, so dass der Reaktionsweg zum Vinylsilan weniger begünstigt ist. Wird die in **TS2** von [Abbildung 16](#) dargestellte Anordnung eingenommen, in der die sterische Spannung minimiert ist, entsteht das in [Schema 3-10](#) gezeigte (*E*)-Vinylsilan **102**.

In der Literatur wurden beide Varianten der En-Reaktion von Iminiumsalzen mit Alkenen bereits früher beschrieben, doch wurden derartige Produkte meistens nicht selektiv synthetisiert. Häufig wurden dabei "Mannich-Reaktionsmischungen" aus Aminen, Alkenen und Formaldehyd in saurer Lösung umgesetzt und vielfach Produktgemische erhalten.

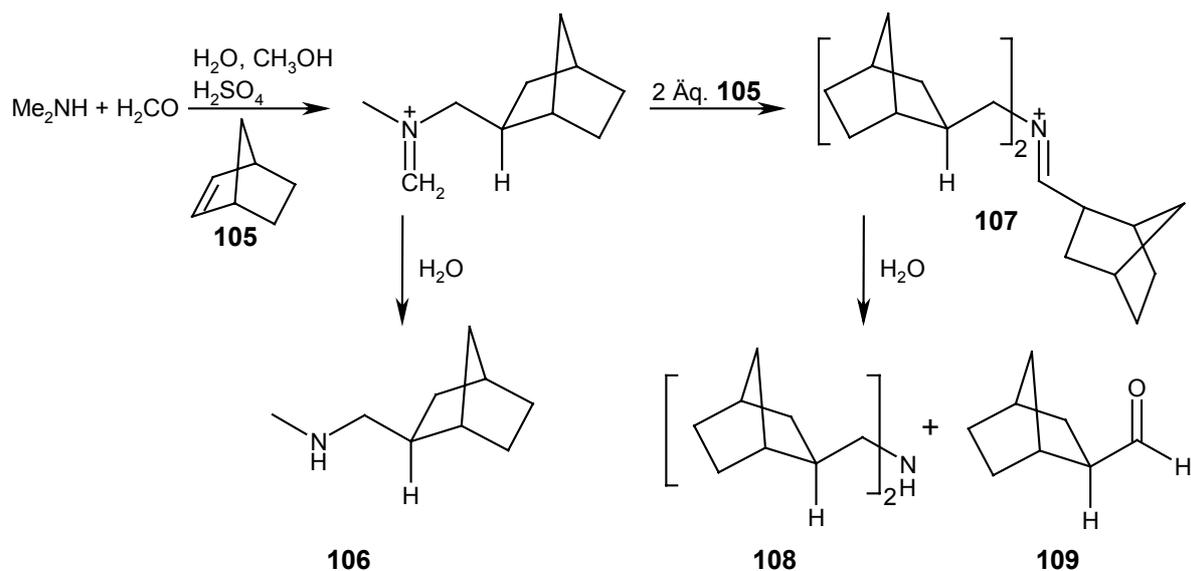
Wurden beispielsweise Piperidin, Formaldehyd und  $\beta$ -Pinen (**103**) in essigsaurer Lösung erhitzt, wurde ein ungesättigtes, aminomethyliertes Produkt **104** isoliert, das dem einer En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf entspricht ([Schema 3-11](#)).<sup>[81]</sup>



### Schema 3-11

In diesem Fall wurden weder Abfangprodukte der kationischen Zwischenstufe durch zugesetztes Acetat noch Umlagerungsprodukte beobachtet. Die Autoren gehen daher von einem cyclischen Übergangszustand aus, in dem die Addition des Alkens und die Wasserstoffübertragung simultan ablaufen.

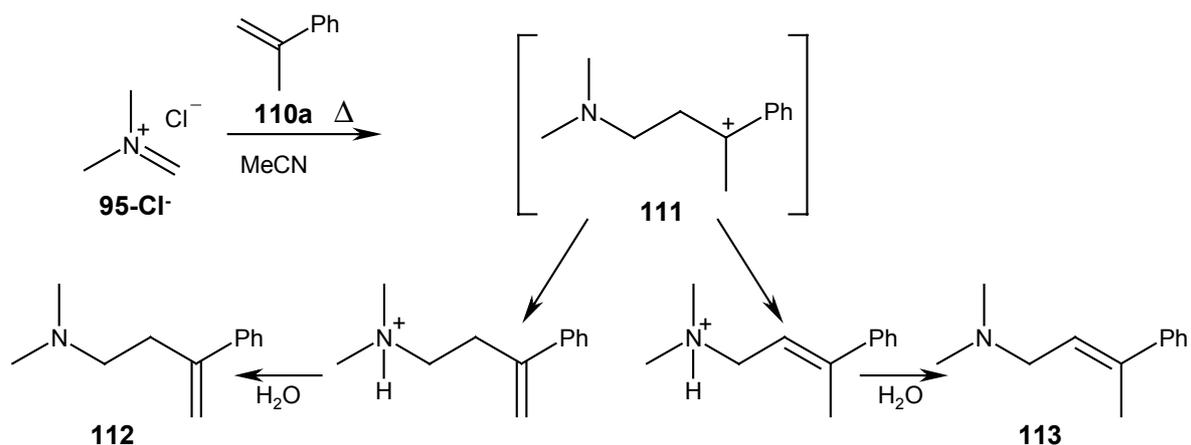
Die Gruppe um *Manninen* beobachtete ähnliche Produkte bei der Umsetzung von Dimethylamin, Formaldehyd und Norbornen (**105**) in essigsaurer Lösung.<sup>[82]</sup> Als Hauptprodukte wurden hier die En-Reaktionsprodukte **106** und **108** sowie der Aldehyd **109** beobachtet. Dabei wird ein stufenweiser Mechanismus angenommen: nach der Addition des Norbornens an ein Methylenammoniumsalz überträgt dieses ein Hydrid auf den Norbonylrest. Diese Hydridübertragung wurde mittels Isotopenmarkierung nachgewiesen. Die Produkte **108** und **109** entstanden bei der Hydrolyse des durch dreifache Addition gebildeten Iminiumsalzes **107** (Schema 3-12).



Schema 3-12

Bei einem Überschuss an Formaldehyd wurden die Amine **106** und **108** zusätzlich *Eschweiler-Clarke*-methyliert.<sup>[83]</sup>

*Böhme* erhielt bei der Umsetzung von Dimethyl-chlormethylamin und  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) zwei verschiedene ungesättigte tertiäre Amine. Deren Bildung wird durch eine gemeinsame carbokationische Zwischenstufe erklärt.<sup>[84]</sup> Nach Schema 3-13 entstand durch Addition des Iminiums **95-Cl<sup>-</sup>** an  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) zuerst ein tertiäres Carbeniumion **111**, aus dem sich durch Protonenverschiebung und Hydrolyse die Amine **112** und **113** im Verhältnis 8 : 2 bildeten.



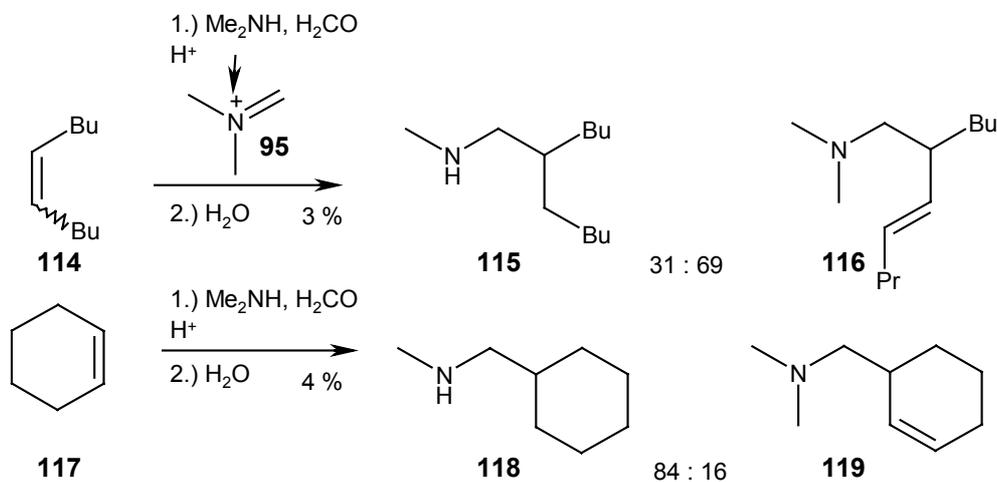
Schema 3-13

Die Bevorzugung des thermodynamisch ungünstigeren Hofmann-Produktes **112** wird mit der sterischen Umgebung des Carbeniumions **111** begründet. Die Durchführung der Umsetzungen in 1,2-Dichlorethan mit dem Tetrachloroaluminat **95-AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>**, was den Bedingungen der Iminium-En-

Reaktionen dieser Arbeit entspricht, führten zur Verringerung der Reaktionstemperaturen und zur Steigerung der Ausbeute.

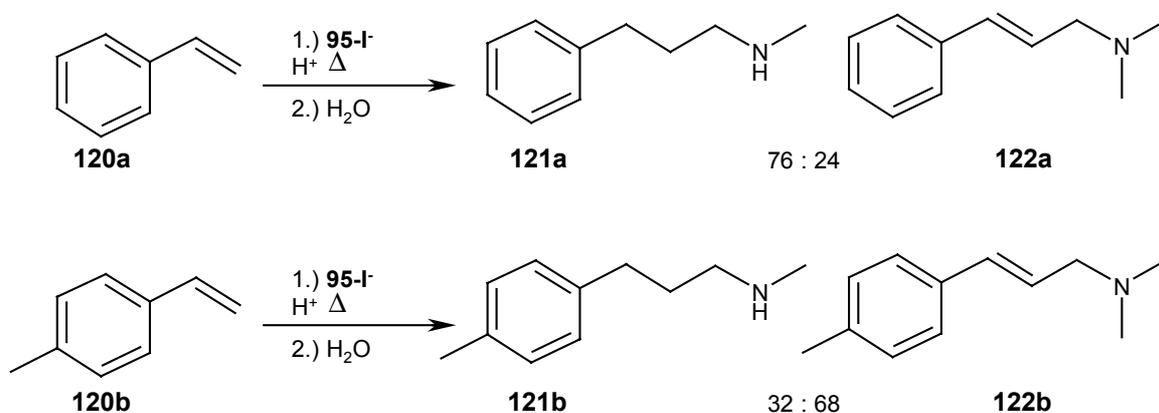
*Cohen* und *Onopchenko* fassen diese Literaturbefunde zusammen und deuten die Bildung der Amine **104** oder **112** durch En-Reaktionen.<sup>[85]</sup> Die Autoren gehen davon aus, dass Iminiumsalze die reaktiven Teilchen sind und setzten verschiedene Iminiumionen-Vorläufer sowie das Eschenmoser-Salz (**95-I<sup>-</sup>**) mit Alkenen um. Dabei werden Regeln für den Verlauf der Reaktionen abgeleitet.

Beispielweise lieferten die Umsetzungen von 5-Decen (**114**) und Cyclohexen (**117**) mit Dimethylamin und Formaldehyd Mischungen von gesättigten sekundären (**115** bzw. **118**) und ungesättigten tertiären (**116** bzw. **119**) Aminen (Schema 3-14), wobei die Umsätze mit 3 bzw. 4 % sehr schlecht sind.



Schema 3-14

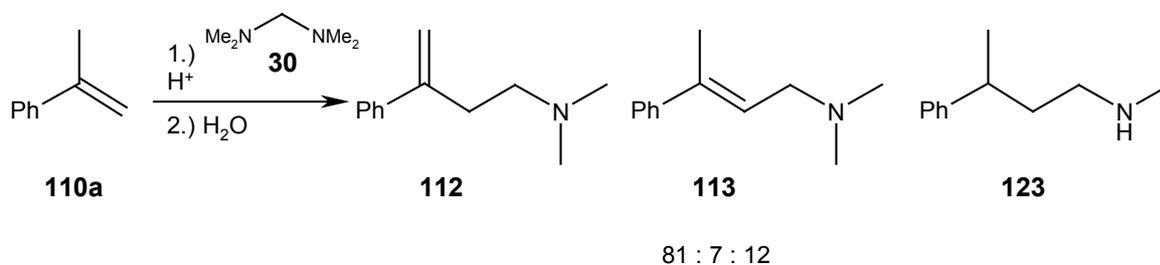
Die Umsetzung der Styrole **120a** und **120b** mit dem Eschenmoser-Salz **95-I<sup>-</sup>** führte zu unterschiedlichen Verhältnissen der Amine **121** und **122** (Schema 3-15).



Schema 3-15

Die Amine **122a** und **122b** entsprechen "klassischen" Mannich-Aminomethylierungsprodukten und entstehen auf einem stufenweisen Weg über ein Carbokation mit nachfolgender Protonenübertragung. Da dieses Benzylkation durch den *p*-Methylsubstituenten in **120b** besser stabilisiert ist, entsteht hier mehr tertiäres Amin als bei Umsetzung mit **120a**. Die Styrole besitzen keine allylischen Wasserstoffatome, so dass eine En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf nicht möglich ist. Die Entstehung der sekundären Amine **121a** und **121b** wird damit erklärt, dass ein Hydrid auf das intermediäre Carbeniumion übertragen wird. Dies wird als "Hydrid-Transfer-Mechanismus" bezeichnet und entspricht einer En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf.

Wurde  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) mit dem Iminiumionen-Vorläufer **30** in saurer Lösung umgesetzt, wurden drei Amine beobachtet (Schema 3-16).



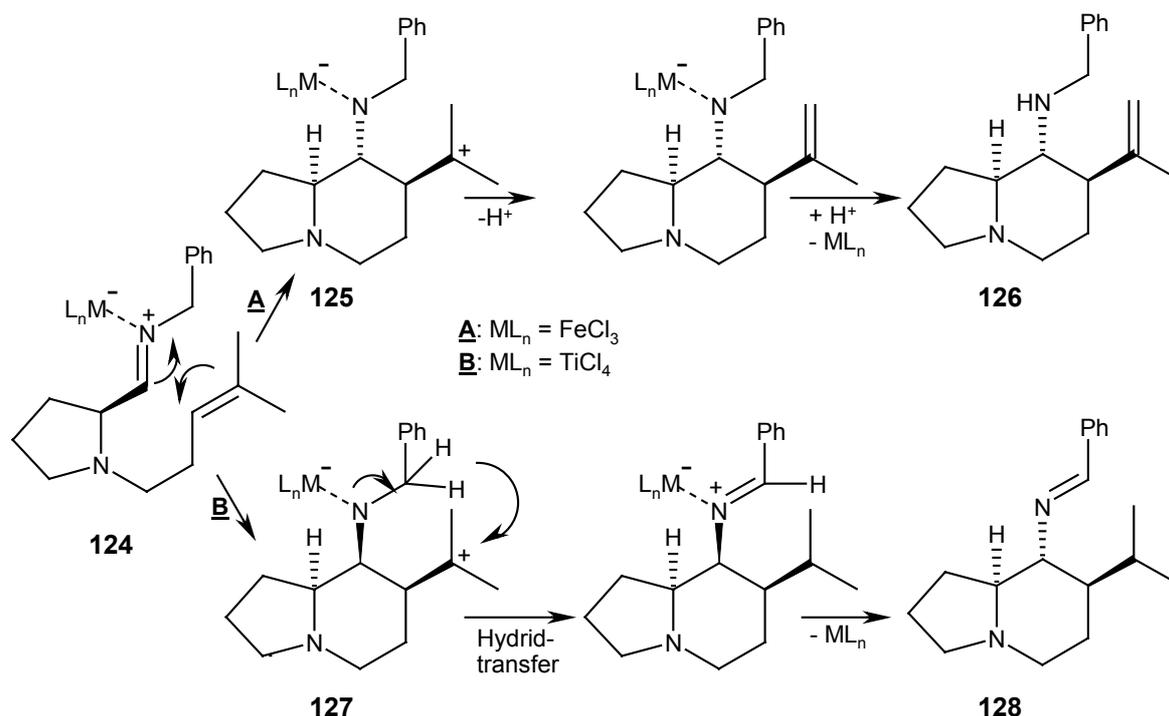
Schema 3-16

Es wurde nachgewiesen, dass **113** ein Umlagerungsprodukt von **112** ist, so dass die Verbindungen **112** und **123** als primäre Reaktionsprodukte betrachtet werden.

*Cohen* und *Onopchenko* halten fest, dass bessere Stabilisierungsmöglichkeiten eines intermediären Carbokations die Bildung von tertiären Aminen begünstigen, da diese in jedem Fall auf einem stufenweisen Weg gebildet werden können. Der Hydrid-Transfer-Mechanismus ist hingegen im Falle akzeptorsubstituierter Alkene begünstigt. Dies wird mit einem konzertierten Reaktionsverlauf (En-Reaktion) begründet, der die energetisch hoch liegende Carbokationen-Zwischenstufe vermeidet. Sterisch anspruchsvolle Umgebungen, die den Übergangszustand des konzertierten Prozesses verhindern, führen hingegen wieder zur Ausbildung tertiärer Amine.

Dies erklärt die Ergebnisse der Umsetzungen mit 5-Decen (**114**) und Cyclohexen (**117**): Beide Alkene sollten in gleicher Weise die positive Ladung im Übergangszustand stabilisieren können, dennoch reagiert Cyclohexen (**117**) mit den "tied-back" Substituenten bevorzugt zum sekundären Amin **118**. 5-Decen (**114**) dagegen liefert hauptsächlich das tertiäre Amin **116**, da hier der Übergangszustand der Hydrid-Transfer-Reaktion sterisch anspruchsvoller ist. Da die Konfiguration der Doppelbindung des 5-Decens (**114**) jedoch nicht spezifiziert wird, ist diese Argumentationskette unbefriedigend.

Daneben sei hier auf die in [Abschnitt 1](#) bereits erwähnten Imino-En-Reaktionen mit Alkenen verwiesen: Oftmals werden Imine durch den Zusatz von Lewis-Säuren aktiviert, wodurch intermediäre Iminium-Metall-Komplexe entstehen. Der Mechanismus dieser En-Reaktion wurde vor allem von *Laschat* intensiv untersucht.<sup>[86]</sup> Die intramolekulare Cyclisierung von Imin-Lewis-Säure-Komplexen mit Doppelbindungen führte zu Produkten unterschiedlicher Konstitution und Konfiguration. Diese Produkte werden als Imino-En-Reaktionsprodukte bezeichnet, wobei wiederum En-Reaktionen mit inversem und normalem Elektronenbedarf ablaufen. Zur Erklärung der Produktverhältnisse, die auch von der verwendeten Lewis-Säure abhängen, wird ein stufenweiser Mechanismus vorgeschlagen, der zwei unterschiedliche Wege beschreiten kann ([Schema 3-17](#)).



[Schema 3-17](#)

Wie [Schema 3-17](#) zu entnehmen ist, entstanden aus dem Lewis-Säure-Imin-Komplex **124** zunächst zwei diastereomere Carbeniumionen **125** und **127**. Für die unterschiedliche Stereoselektivität der Reaktionen werden die verschiedenen Komplexierungseigenschaften der Metallatome (Eisen bzw. Titan) verantwortlich gemacht. Im Verlauf des Weges **A** fungiert das tertiäre Carbeniumion **125** als Brønsted-Säure und überträgt ein Proton einer Methylgruppe auf den Stickstoff, so dass nach der Dekomplexierung das sekundäre Amin **126** zurückbleibt.

Liegen das Carbokation-Fragment und die benzylicchen Wasserstoffatome auf der gleichen Seite des Bicyclus **127** und damit nahe beieinander, kommt es zum Hydridtransfer (Weg **B**). Das resultierende Iminiumion geht schließlich unter Lewis-Säure-Abspaltung in ein neues Imin **128** über, das dem Produkt einer En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf entspricht.

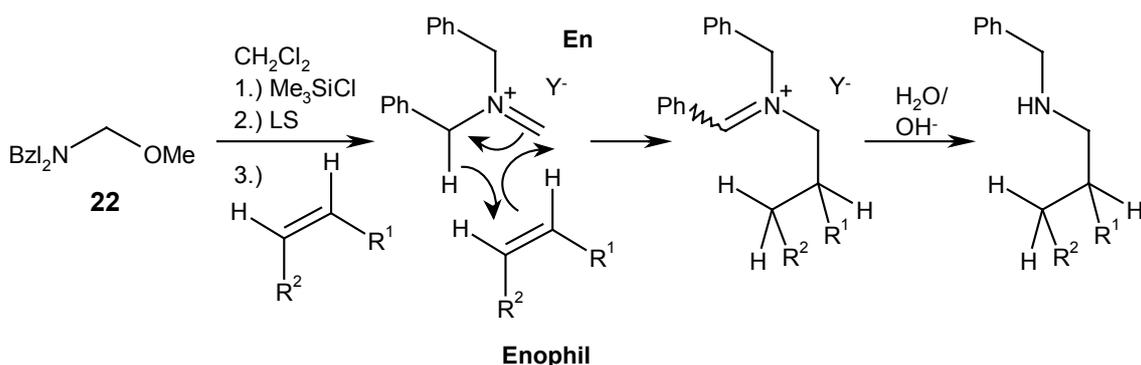
### 3.2 En-Reaktionen von Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit Alkenen und Allylsilanen

#### 3.2.1 Optimierung der Versuchsbedingungen und Methodik

Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob vorgefertigte Iminiumsalze mit Alkenen ebenso selektive En-Reaktionen eingehen wie mit Alkinen. Darüber hinaus soll das Verhältnis der beiden möglichen En-Reaktionen abhängig von der Struktur der eingesetzten  $\pi$ -Nucleophile untersucht werden.

Bei der Untersuchung wurde ähnlich vorgegangen wie unter [Abschnitt 2.3](#) für Alkine beschrieben. Verschiedene mono- und 1,2-disubstituierte Doppelbindungssysteme wurden mit *N,N*-Dibenzylmethylenammoniumsalzen **23-Y** zur Reaktion gebracht, eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Ausbeuten versucht, sowie das Verhältnis von En-Reaktionen mit normalem und inversem Elektronenbedarf bestimmt.

Der Ablauf der Reaktionen ist allgemein in [Schema 3-1](#) dargestellt. Meist wurde zunächst eine Suspension von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> (LS = Zinntetrachlorid) in Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan dargestellt und mit zwei Äquivalenten des Alkens versetzt. Die Reaktionsmischung wurde so lange bei Raumtemperatur bzw. unter Rückfluss gerührt, bis sich der Iminiumsalz-Niederschlag aufgelöst hatte. Anschließend wurde die Mischung basisch hydrolysiert. Die Reaktionszeiten und -temperaturen wurden optimiert, wobei im folgenden die Ansätze angegeben sind, die zur jeweils größten Ausbeute führten.**

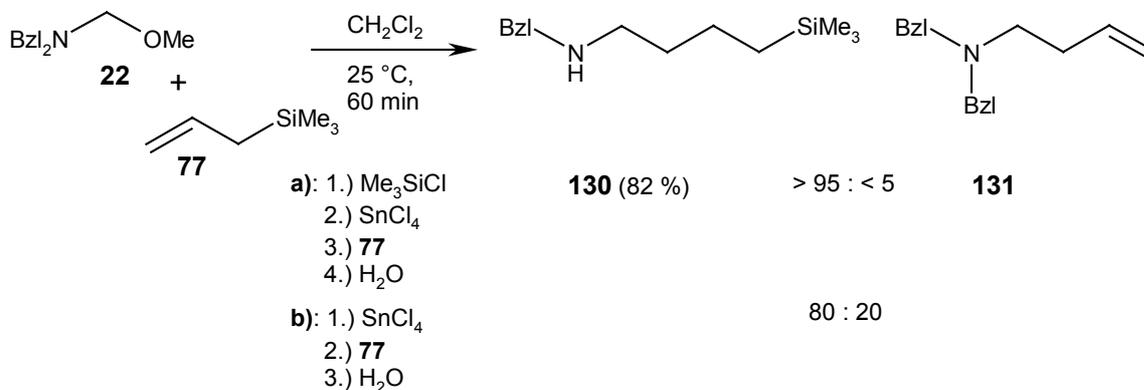


Schema 3-1

Da einige der eingesetzten Alkene flüchtig sind, wurden auch hier viele Umsetzungen im Druckgefäß durchgeführt.

Ähnlich wie unter [Abschnitt 2.2](#) für die Darstellung und Isolierung des Iminiumsalzes **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> beschrieben, wurde in einem Versuch auf den Einsatz von Chlortrimethylsilan verzichtet. Bei der Umsetzung von Allyltrimethylsilan (**77**) mit dem aus **22**, Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid präparierten Iminiumsalz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> entsteht das En-Reaktionsprodukt **130** in****

einer Ausbeute von 82 % mit mehr als 95 % Reinheit (Schema 3-2). Wird dagegen das *N,O*-Acetal **22** mit einem Äquivalent Zinntetrachlorid ohne Zusatz von Chlortrimethylsilan ionisiert, erhält man das En-Produkt **130** und das  $S_E2'$ -Produkt **131** im Verhältnis 80 : 20, was die Bedeutung des Ionisierungsverfahrens für den glatten Ablauf der En-Reaktion demonstriert.



Schema 3-2

Alle im folgenden diskutierten Umsetzungen mit Iminium-pentachlorostannaten wurden unter Einsatz von Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid durchgeführt.

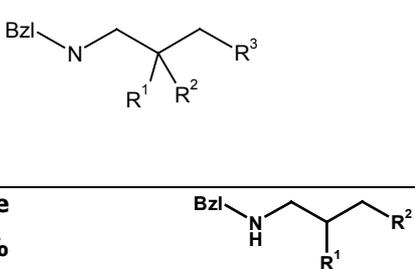
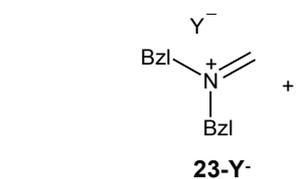
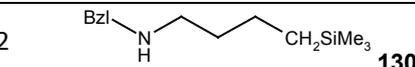
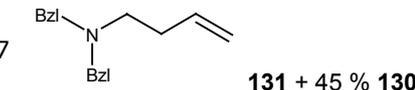
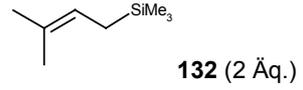
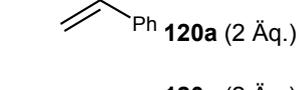
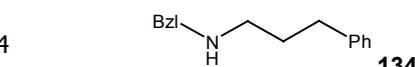
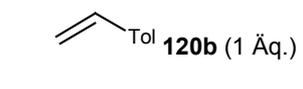
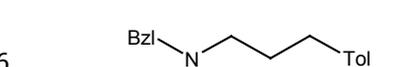
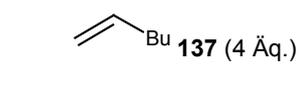
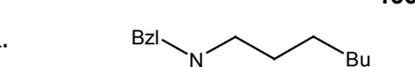
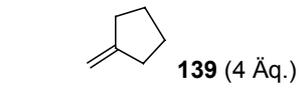
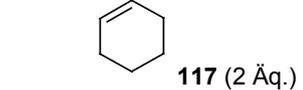
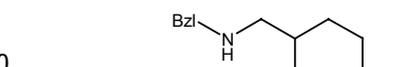
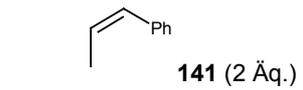
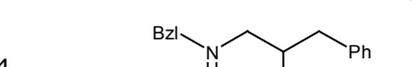
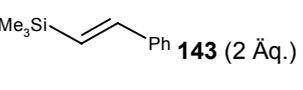
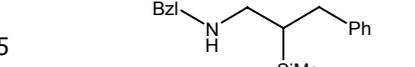
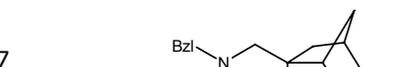
Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurde neben dem bereits erwähnten Pentachlorostannat  $\mathbf{23}-[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  auch das entsprechende Iminium-Triflat  $\mathbf{23-TfO}^-$  eingesetzt, das wegen seiner höheren Löslichkeit schneller mit Nucleophilen reagieren sollte. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass sich bei Verwendung eines gut löslichen Iminiumsalzes das Ende der Reaktion nicht mehr anhand der Auflösung der Iminiumsalz-Suspension erkennen lässt.

Dibenzylmethylenammonium-triflat ( $\mathbf{23-TfO}^-$ ) wird ähnlich wie  $\mathbf{23}-[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  aus dem *N,O*-Acetal **22** durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester dargestellt. Sowohl  $\mathbf{23-TfO}^-$  selbst als auch die im Zuge der En-Reaktion entstehenden Iminiumsalze sind sehr instabil und hygroskopisch, und es war nicht möglich,  $\mathbf{23-TfO}^-$  aus einer Dichlormethan-Lösung zu isolieren. Entsprechend gelang es nicht, die bei der En-Reaktion entstehenden Iminiumionen durch Abdestillieren des Dichlormethans als Triflate zu isolieren. Es konnte jeweils nur Zersetzung nachgewiesen werden. Wurde  $\mathbf{23-TfO}^-$  hingegen in Pentan dargestellt, fällt das Iminiumsalz in Form farbloser Kristalle aus, die unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert werden konnten.

### 3.2.2 Umsetzung von Dibenzylmethylammoniumsalzen mit CC-Doppelbindungssystemen: Reaktionsprodukte

Bei den Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0,5</sub> und **23**-TfO<sup>-</sup> mit verschiedenen Alkenen und Allylsilanen wurden bevorzugt Produkte von En-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf erhalten (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1 Umsetzungen von **23** mit CC-Doppelbindungssystemen

$\pi$ -Nucleophil	Y <sup>-</sup>	T	Zeit	Ausbeute	
		/°C <sup>a)</sup>		/%	
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	25	30 min	82	 <b>130</b>
<b>77</b> (2 Äq.)	TfO <sup>-</sup>	25	30 min	37	 <b>131</b> + 45 % <b>130</b>
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	83	48 h		komplexes Gemisch
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	83	1 h	84	 <b>134</b>
<b>120a</b> (2 Äq.)	TfO <sup>-</sup>	83	1 h	65	<b>134</b>
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	83	1 h	76	 <b>136</b>
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	25	4 d	k. R.	 <b>138</b>
<b>137</b> (4 Äq.)		75, p	6 h	79	
<b>137</b> (4 Äq.)	TfO <sup>-</sup>	75, p	6 h		komplexes Gemisch
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	75, p	3 d		komplexes Gemisch
<b>139</b> (4 Äq.)					
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	83	24 h	30	 <b>140</b>
<b>117</b> (2 Äq.)					
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	83	24 h	54	 <b>142</b>
<b>141</b> (2 Äq.)					
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	25	24 h	95	 <b>144</b>
<b>143</b> (2 Äq.)					
	[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0,5</sub>	25	2.5 h	97	 <b>145</b>
<b>105</b> (2 Äq.)					

<sup>a)</sup> Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75 °C 1,2-Dichlorethan

Wie Tabelle 3-1 zeigt, gelingt die Iminium-En-Reaktion mit verschiedenen Doppelbindungssystemen, wobei Benzylamine mit verschiedenen gesättigten Seitenketten entstehen. Vergleicht man die Daten in Tabelle 3-1 mit denen aus Tabelle 2-1 (S. 27), so fällt auf, dass meist schärfere Reaktionsbedingungen erforderlich waren als bei den entsprechenden Umsetzungen mit Alkinen.

Der Einsatz des besser löslichen Iminium-Triflats **23-TfO<sup>-</sup>** führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Während **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** mit Allyltrimethylsilan (**77**) ausschließlich das En-Produkt **130** lieferte, erhielt man bei der entsprechenden Reaktion mit **23-TfO<sup>-</sup>** neben 45 % **130** eine etwa gleiche große Menge des Desilylierungsproduktes **131** (37 %). Der Einsatz des Triflats **23-TfO<sup>-</sup>** führt also hier zu einem unselektiveren Reaktionsverlauf, was auf die erhöhte Nucleophilie des Anions im Vergleich zu dem Pentachlorostannat zurückzuführen ist.

Wurde das dimethylsubstituierte Allylsilan **132** (Prenylsilan) eingesetzt, konnte nach 48 h Reaktionszeit bei 83 °C kein einheitliches Produkt isoliert werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohproduktes konnte lediglich eine olefinische CH<sub>2</sub>-Gruppe (δ = 112.3) in Spuren nachgewiesen werden. Daneben zeigten sich aber vor allem Zersetzungsprodukte und Dibenzylamin. Eine Isolierung eines definierten Produktes aus diesem Gemisch war nicht möglich.

Für die Reaktion mit Styrol (**120a**) wurde das Iminiumion **23** ebenfalls mit verschiedenen Anionen eingesetzt. Sie verlief mit dem Pentachlorostannat **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** rascher als mit dem Triflat **23-TfO<sup>-</sup>**. Die beiden Iminiumsalze lieferten nach einer Stunde Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten Styrol (**120a**) in siedendem 1,2-Dichlorethan das Amin **134** in 84 % bzw. 65 % Ausbeute, wobei in letzterem Fall zusätzlich 18 % Dibenzylamin isoliert wurden, das durch Hydrolyse von nicht abreagiertem **23** entsteht.

Entsprechend den Umsetzungen mit **120a** liefert ein Äquivalent *p*-Methylstyrol (**120b**) innerhalb einer Stunde bei 83 °C das Benzylamin **136** mit 76 % Ausbeute.

Vier Äquivalente 1-Hexen (**137**) ergaben bei 75 °C mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** nach Hydrolyse das Amin **138** in 79 % Ausbeute. Bei Raumtemperatur führte eine ähnliche Umsetzung nach vier Tagen nicht zu einer Auflösung des Iminiumsalzes. Der entsprechende Ansatz mit **23-TfO<sup>-</sup>** reagierte in sechs Stunden bei 75 °C nicht. Im Rückstand der Reaktionsmischung konnte nur ein komplexes Gemisch beobachtet werden.

Die Mischung aus **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** und vier Äquivalenten Methylcyclopentan (**139**) wurde in 1,2-Dichlorethan drei Tage im Druckgefäß bei 75 °C erhitzt. Es wurde kein En-Reaktionsprodukt nachgewiesen. In den NMR-Spektren der Reaktionsmischung vor der Hydrolyse konnte neben Zersetzungsprodukten hauptsächlich das Iminiumsalz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** nachgewiesen werden. Als

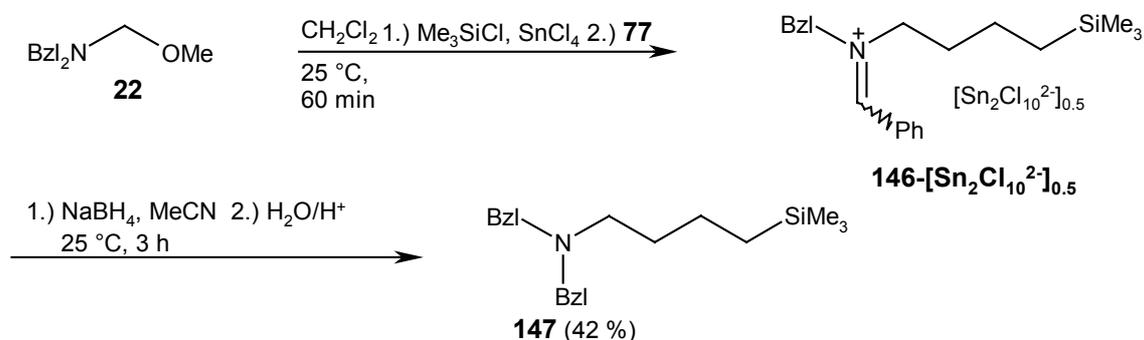
empfindlicher Indikator für den Ablauf einer En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf dient im Falle des Salzes **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> Benzaldehyd, der bei der Hydrolyse der Benzylidenammoniumsalze entsteht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal der Aldehydgruppe ist selbst dann in Spektren von unsauberen Rohprodukten sicher zu erkennen, wenn der Nachweis des Produktes selbst infolge von Überlagerungen mit Eduktsignalen schwer fällt. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohsubstanz der Umsetzung mit **139** ließ sich jedoch kein Benzaldehyd nachweisen.

Die Reaktionen mit Cyclohexen (**117**) und *cis*-1-Phenylpropen (**141**) verliefen sehr langsam. Im ersten Fall war es möglich, nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 83 °C das Amin **140** in 30 % Ausbeute zu erhalten. Das Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> hatte sich in dieser Zeit nicht vollständig aufgelöst, so dass vor der hydrolytischen Aufarbeitung das nicht umgesetzte Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> abfiltriert wurde. Im Falle des Phenylpropens (**141**) löste sich die Suspension zwar unter den gleichen Bedingungen nach 24 h Reaktionszeit auf; beim Abkühlen der Lösung bildete sich aber wieder ein Niederschlag, der vor der Hydrolyse abgetrennt wurde. Durch Reinigung des Hydrolyseproduktes erhielt man das Amin **142** in 54 % Ausbeute.

*trans*-β-Trimethylsilylstyrol (**143**) reagierte rascher als **141** mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> und lieferte nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur das Amin **67** analysenrein in 95 % Ausbeute.

Die Umsetzung mit dem gespannten Bicyclus Norbornen (**105**) verlief ebenfalls sehr rasch. Nach 2.5 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur ließ sich das Amin **145** in 97 % Ausbeute isolieren. Es wurde ausschließlich das in Tabelle 3-1 gezeigte *exo*-substituierte Norbornan **145** beobachtet.

Alternativ zur hydrolytischen Aufarbeitung wurde das aus **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> und **77** intermediär entstandene Iminiumsalz **146**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Natriumborhydrid in Acetonitril reduziert (Schema 3-1).



Schema 3-1

Das Amin **147** konnte auf diese Weise in 42 % Ausbeute dargestellt werden.

Doppelbindungssysteme mit einer Methylgruppe in 2-Position gehen mit dem Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> neben der En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf ebenfalls eine En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf ein. Im Falle des (2-Methylallyl)trimethylsilans (**84**) wird ausschließlich letztere Reaktion beobachtet (Schema 3-10).<sup>[79]</sup>

Das Verhältnis der beiden Reaktionen soll anhand verschiedener 2-methyl-substituierter Doppelbindungssysteme studiert werden.

**Tabelle 3-2** Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 2-methyl-substituierten CC-Doppelbindungssystemen

$\pi$ -Nucleophil	T / °C <sup>a)</sup>	Zeit	Ausbeute	Produktverhältnis
 <b>84</b>	25 (1 Äq)	30 min	62 % <b>148</b>	 <b>148</b>
	25 (1 Äq) <sup>b)</sup>	30 min	54 % <b>148</b>	
	25 (2 Äq.) <sup>c)</sup>	30 min	83 % <b>148</b>	
 <b>149</b>	75, p (2 Äq.)	15 h	22 % <b>150</b>	 <b>150</b>
			73 % <b>151</b> <sup>d)</sup>	
23 : 77				
 <b>152</b>	75, p (2 Äq.)	15 h	< 10 % <b>153</b>	 <b>153</b>
			63 % <b>154</b>	
12 : 88				
 <b>155</b>	83 (2 Äq.)	30 min		komplexes Gemisch

a) Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75 °C 1,2-Dichlorethan

b) Bei Verwendung des Iminium-Triflats **23-TfO**<sup>-</sup>

c) Darstellung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ohne Zusatz von Chlortrimethylsilan

d) Die Ausbeuten wurden aus dem Produktverhältnis berechnet

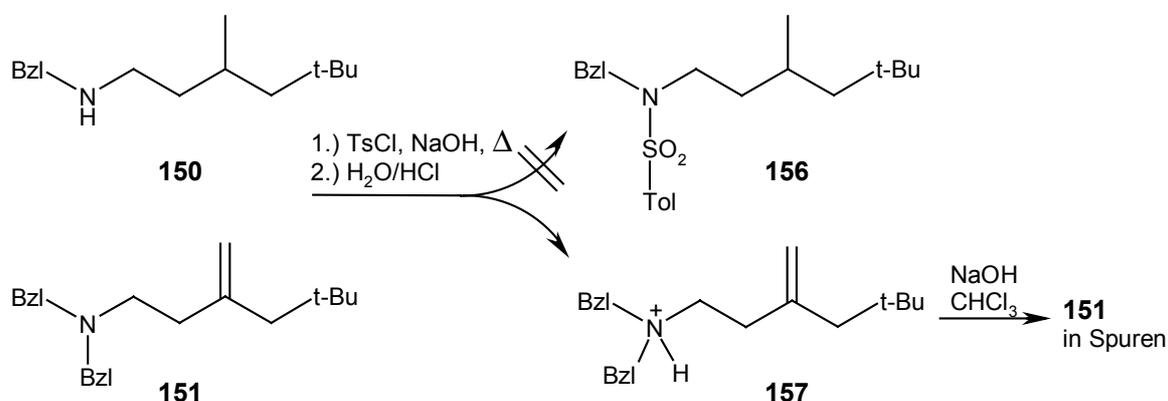
Wie bereits oben für die entsprechende Reaktion des Diethylmethylenammoniumions **92-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** erläutert,<sup>[79]</sup> reagiert (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> glatt zum tertiären Amin **148** ab (Tabelle 3-2). Bei Einsatz eines Äquivalents **84** konnte bereits nach 30 min Reaktionszeit bei

Raumtemperatur eine Ausbeute von 62 % erzielt werden. Es konnte kein weiteres Produkt nachgewiesen werden. Die analoge Reaktion mit dem Dibenzylmethylenammonium-Triflat (**23-TfO<sup>-</sup>**) liefert ebenfalls nur das tertiäre Amin **71** in 54 % Ausbeute.

Ähnlich wie in den von *Katritzky* beschriebenen Umsetzungen (Schema 3-5, S. 51) des Iminiumionenvorläufers *N,N*-Bis-[(benzotriazol-1-yl)methyl]amin **83** mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**)<sup>[72]</sup> wurde in einem Versuch der Iminiumvorläufer **22** mit Zinntetrachlorid ohne Zusatz von Chlortrimethylsilan mit zwei Äquivalenten **49** bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das En-Reaktionsprodukt **148** in reiner Form und 83 % Ausbeute erhalten werden. Es kommt also auch hier nicht zu einer S<sub>E</sub>2'-Reaktion. Die höhere Ausbeute an **148** im Vergleich zu dem oben diskutierten Versuch ist auf den Überschuss an Nucleophil **84** zurückzuführen.

Die Umsetzungen von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Diisobutylen (**149**) und 2-Methyl-2-buten (**152**) ergaben bei 75 °C in einer Druckapparatur in 15 h jeweils Gemische von tertiären und sekundären Aminen. Aus der Umsetzung mit **149** gingen dabei die Amine **150** und **151** im Verhältnis 23 : 77 hervor, die sich mittels Kugelrohrdestillation nicht trennen ließen.**

Eine Mischung von **150** und **151** wurde nach *Hinsberg* mit Toluolsulfonsäurechlorid umgesetzt.<sup>[87]</sup> Das sekundäre Amin **150** sollte dabei als Sulfonsäureamid **156** abgetrennt werden, während das tertiäre Amin **151** als Hydrochlorid **157** in der wässrigen Phase verbleiben sollte (Schema 3-2).



Schema 3-2

Die Darstellung bzw. der Nachweis des Sulfonamids **156** gelang nicht. In dem öligen Rückstand der Reaktion ließen sich lediglich Zersetzungsprodukte nachweisen. Das tertiäre Amin **151** konnte zumindest in Spuren aus der neutralisierten wässrigen Phase isoliert werden. Das Hydrochlorid **157** verblieb vermutlich aufgrund seiner großen unpolaren Substituenten größtenteils in der organischen Phase.

Die Umsetzung mit **152** lieferte die Amine **153** und **154** im Verhältnis 12 : 88. Die destillative Trennung ergab das Hauptprodukt **154** in 63 % Ausbeute.

(-)- $\alpha$ -Pinen (**155**) ließ sich nicht mit  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  umsetzen (Tabelle 3-2 unten). Das Iminiumsalz löste sich zwar innerhalb von 30 min bei 83 °C auf, im Rohprodukt ließen sich jedoch keine En-Reaktionsprodukte nachweisen. Außer Dibenzylamin als Hydrolyseprodukt von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  ließen sich keine reinen Verbindungen isolieren.

### 3.2.3 Strukturzuordnung

Werden die in Tabelle 3-1 beschriebenen Umsetzungen von **23** mit 1,2-disubstituierten Alkenen durchgeführt, entstehen sekundäre Amine mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom an Position 2. Die charakteristischen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sollen am Beispiel der Verbindung **142** erläutert werden. Die diastereotopen Protonen der Methylengruppen an den Positionen 1 und 3 erscheinen jeweils einzeln im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Mit Hilfe des  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ -Spektrums lassen sich die verschiedenen Kopplungskonstanten zuordnen. Jedes Signal der vier Wasserstoffatome der Positionen 1 und 3 wird durch eine geminale sowie eine  $^3J$ -Kopplung zu 2-H aufgespalten, so dass vier Dubletts von Dubletts resultieren (Abbildung 17). Dem Signal des Protons an Position 2 lassen sich diese Kopplungen nicht entnehmen, da es als breites Multiplett erscheint.

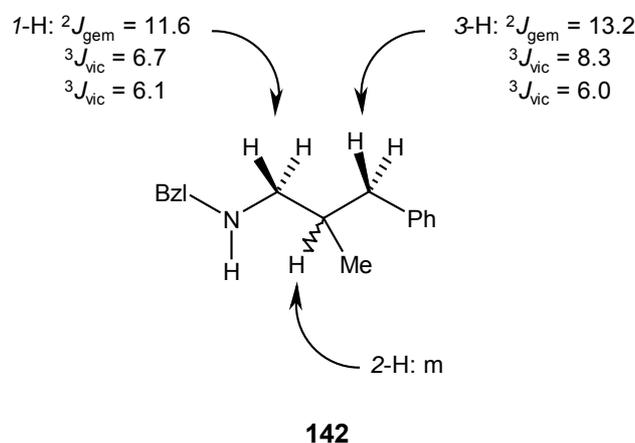


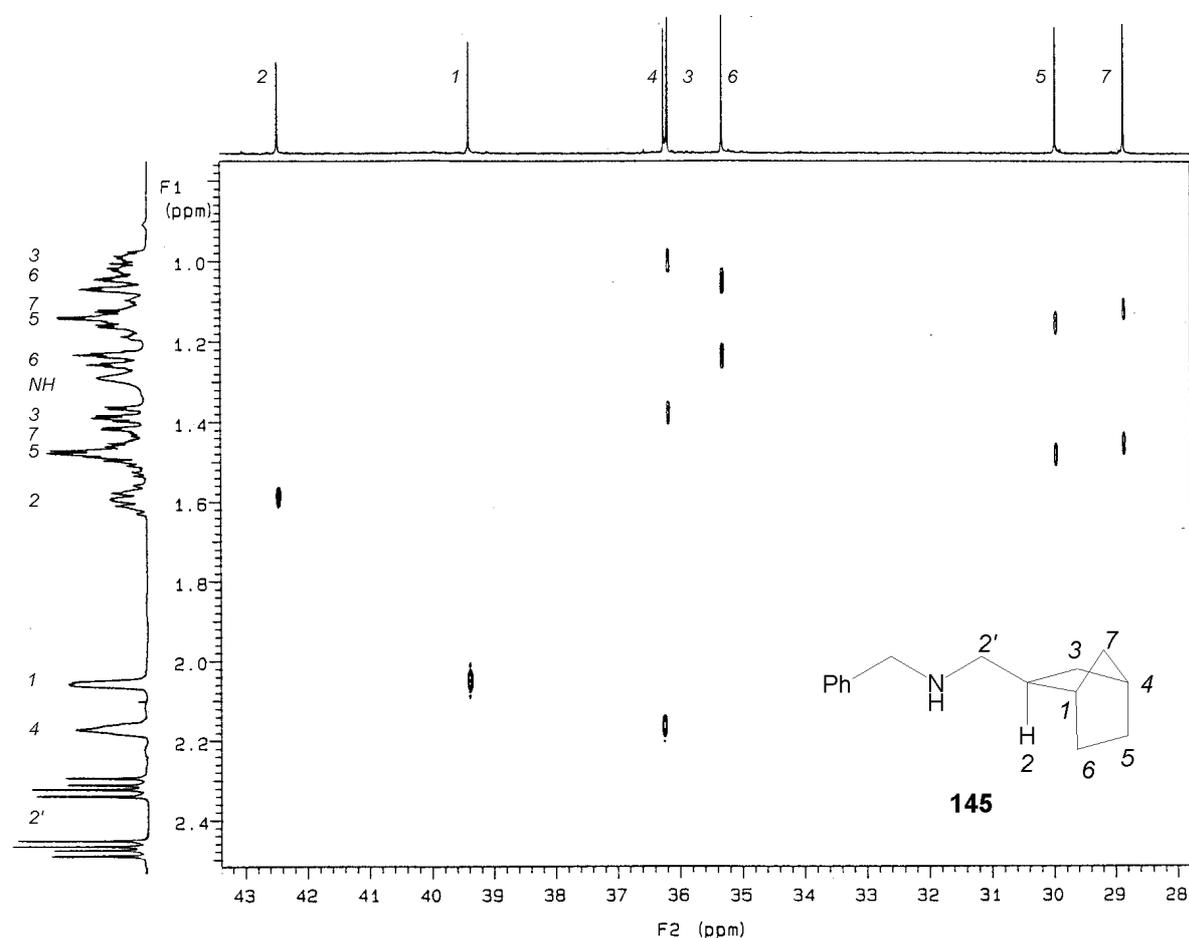
Abbildung 17 NMR-Kopplungen im Amin **142**

Auch im Amin **144**, das aus der En-Reaktion mit *trans*- $\beta$ -Trimethylsilyl-styrol (**143**) hervorgeht, liegt ein asymmetrisches Zentrum an Position 2 vor: Die Signale der diastereotopen Protonen der Methylengruppen 1 und 3 überlagern sich hier allerdings im 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, so dass keine sichere Zuordnung getroffen werden kann. Allerdings erkennt man im  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HETCOR}$ -Spektrum für das  $^{13}\text{C}$ -Triplet der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwei Cross-Peaks zu  $^1\text{H}$ -Signalen. Damit haben die

beiden H-Atome einer Methylengruppe unterschiedliche chemische Verschiebungen, entsprechend ihrem diastereotopen Charakter.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Produktes **145** sind sieben verschiedene Signale des Norbornylgerüsts zu erkennen. Dies kann auf das Produkt **145** zurückgeführt werden: Für das Gerüst des 7-substituierten Norbornans wären nur vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zu erwarten.

Die Protonen jeder  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Norbornyl-Substituenten unterschieden sich jeweils in ihrer chemischen Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dies ist in dem in [Abbildung 18](#) dargestellten Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum deutlich zu erkennen: Jedes Kohlenstoffsignal einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe weist je zwei Cross-Signale auf.



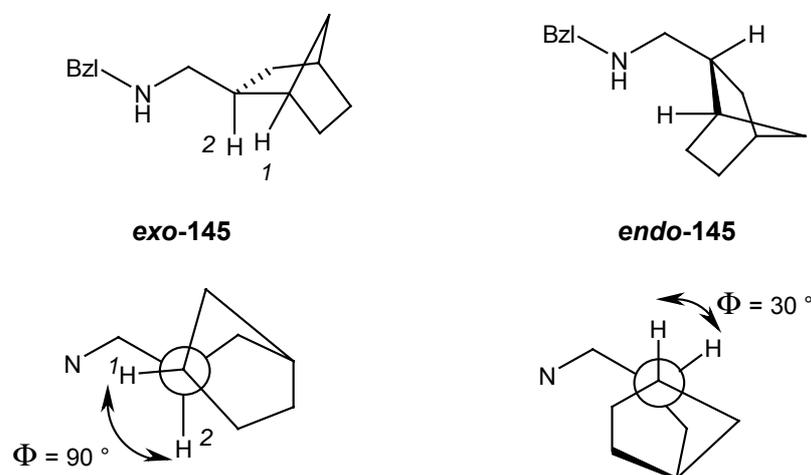
**Abbildung 18**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum von **145** (Ausschnitt)

Die Kopplungen der Protonen untereinander lassen sich nur teilweise direkt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennen: Da neben den vicinalen  $^3J$ -Kopplungen jedes Wasserstoffatom einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe zusätzlich eine geminale Kopplung aufweist, kommt es zu starken Überlagerungen im Spektrum. Daher lassen sich auch kaum Kopplungskonstanten bestimmen.

Die Analyse der korrelierten NMR-Spektren macht eine Zuordnung dennoch möglich: Mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektrums werden die Kohlenstoff-Signale  $\text{CH}$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet. Die

Multipletts bei  $\delta = 2.05$  und  $2.16$  stammen aufgrund ihrer Tieffeldverschiebung und geringen Aufspaltung von Brückenkopf-CH-Gruppen. Die Signale der 2'-Methylengruppe sind aufgrund ihrer Tieffeldverschiebung ( $\delta = 2.31, 2.46$ ) und der Aufspaltung (2 dd,  ${}^2J = 11.3$ ;  ${}^3J = 7.0$  bzw.  $8.1$ ) ebenfalls eindeutig zuzuordnen (das 2'- ${}^{13}\text{C}$ -Signal bei  $\delta = 55.04$  ist in [Abbildung 18](#) nicht abgebildet). Da das Multiplett bei  $\delta \approx 1.60$  (das nach der HETCOR-Analyse einer CH-Gruppe zugeordnet wird) im  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ -COSY Spektrum als einziges Multiplett mit dem 2'-H-Signal koppelt, kann es 2-H zugeordnet werden. Davon ausgehend lassen sich mit Hilfe der Kopplungen im COSY-Spektrum Abschnitte des Multipletts ( $\delta \approx 1.0 - 1.55$ ) einzelnen Protonen zuordnen.

Aus der  $1/2$ -Kopplung lässt sich auch die Konfiguration von Norbornanen bestimmen. In [Abbildung 19](#) sind für die zwei möglichen Konfigurationsisomere die Diederwinkel für die H-Atome an den Positionen 1 und 2 gezeigt.



[Abbildung 19](#) Mögliche Konfiguration desamins **145**

Da im  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum die Signale der beiden Kerne nicht korrelieren, lässt sich zweifelsfrei folgern, dass die *exo*-Konfiguration vorliegt, in der die beiden Bindungen 1-H und 2-H einen Diederwinkel von  $90^\circ$  einnehmen. Die *endo*-Verbindung ließe für diese beiden Kerne eine Kopplungskonstante von etwa 6 Hz erwarten, entsprechend einem Diederwinkel von  $30^\circ$ .<sup>[57]</sup>

Doppelbindungssysteme mit einer Methylgruppe in 2-Position reagieren mit dem Iminiumsalz **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  in einer En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf unter Bildung von **A** oder in einer En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf unter Bildung der tertiären Amine **B** ([Abbildung 20](#)). Mittels der Integralhöhen der in [Abbildung 20](#) gezeigten  ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale der Rohprodukte wurde dabei das Verhältnis an sekundärem und tertiärem Amin bestimmt.

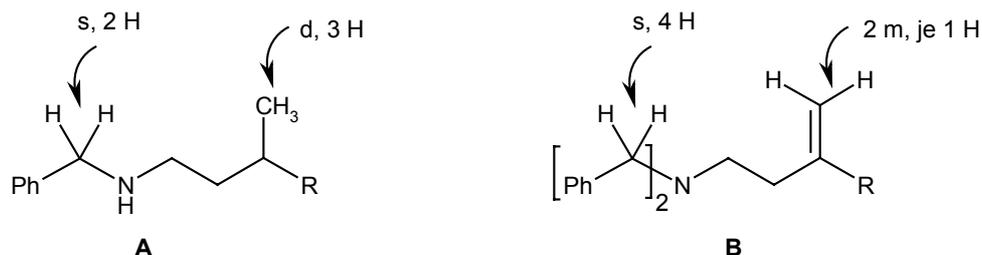


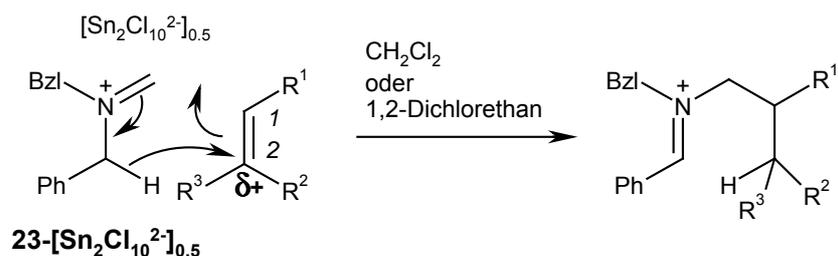
Abbildung 20  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zur Unterscheidung von sekundären und tertiären Aminen

Das Signal der benzylicke  $\text{CH}_2$ -Gruppe der sekundären Amine ist gegenüber dem der tertiären Amine meist um 0.2 ppm tieffeldverschoben. Beide Signale erscheinen als Singulett, so dass hier die Integralverhältnisse einfach ermittelt werden können. Besonders charakteristisch ist auch das Dublett der Methylgruppe der sekundären Amine, das bei etwa  $\delta = 0.9$  getrennt von den teilweise stark überlagerten übrigen aliphatischen Signalen sichtbar wird. Die olefinische Methylengruppe der tertiären Amine schließlich ergibt im NMR-Spektrum zwei Multipletts, die meist gegenüber ähnlichen Eduktensignalen hochfeldverschoben sind, so dass ein Vergleich mit den Eduktspektren ebenfalls Verwechslungen ausschließt. Beispielsweise sind die Signale der olefinischen Methylengruppe des Produktes **148**, das aus der En-Reaktion mit **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  und (2-Methylallyl)trimethylsilan **84** hervorgeht, um 0.15 bzw. 0.16 ppm gegenüber den entsprechenden Signalen des Eduktes **84** hochfeldverschoben ( $\delta_{\text{Produkt}} = 4.68, 4.72$ ;  $\delta_{\text{Edukt}} = 4.83, 4.88$ ).

### 3.2.4 Diskussion

Wie sich gezeigt hat, sind die notwendigen Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen der Iminiumsalze **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  bzw. **23-TfO<sup>-</sup>** mit Alkenen vergleichbar oder schärfer als für die entsprechenden Umsetzungen von Alkinen.

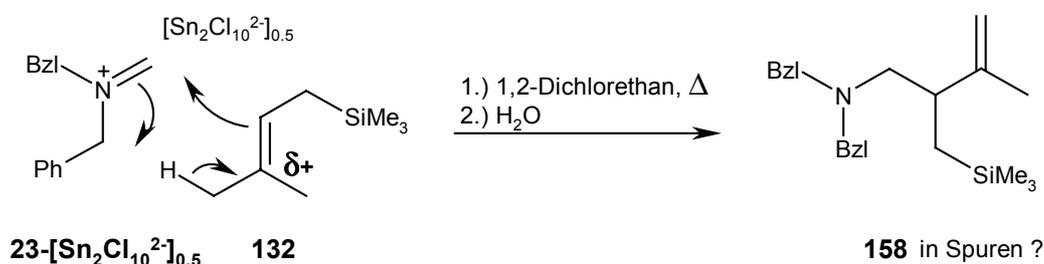
Die unterschiedlichen Reaktivitäten der CC-Doppelbindungssysteme lassen sich auf einen Übergangszustand zurückführen, der dem der Reaktion mit Alkinen entspricht. An Position 2 der Doppelbindung des  $\pi$ -Nucleophils entsteht eine partielle positive Ladung (Schema 3-1). Je besser die Stabilisierung dieser Ladung durch die Substituenten der Doppelbindung ist, desto größer ist die Geschwindigkeit der En-Reaktion.



Schema 3-1

Allyltrimethylsilan (**77**) beispielsweise zeichnet sich durch sehr hohe Reaktivität aus; das Amin **130** konnte bereits nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur in 82 % Ausbeute isoliert werden. Hier zeigt sich wieder der beschleunigende Einfluss des  $\beta$ -Silyl-Effektes, der sich stabilisierend auf die positive Partialladung im Übergangszustand auswirkt.

Das dimethylsubstituierte Allylsilan **132** (Prenylsilan) reagierte hingegen sehr langsam unter Bildung nicht-definierter Produkte mit  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ . Trotz der guten Stabilisierung der Silylgruppe verzögern hier offenbar andere Effekte die Reaktion. Es sind verschiedene Möglichkeiten dafür denkbar, wie **132** mit dem Iminiumion **23** reagieren kann. Die En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, nach der die Reaktion von  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Allyltrimethylsilan (**77**) erfolgt, ist hier durch die Methylgruppen sterisch gehindert. Ein Reaktionsverlauf nach Schema 3-2 ist denkbar, da hier die sterische Hinderung vermieden wird.



### Schema 3-2

Es ist zu erkennen, dass auf diesem Wege die Silylgruppe den Übergangszustand nicht durch den  $\beta$ -Effekt stabilisieren kann, da sich die positive Partialladung nun in  $\gamma$ -Position zur Silylgruppe befindet. Damit entfällt der beschleunigende Effekt, der bei allen silylierten Verbindungen bisher beobachtet werden konnte. Stattdessen stehen zwei  $\alpha$ -Methylgruppen für die Stabilisierung zur Verfügung. Da Isobutylen und Allyltrimethylsilan (**77**) eine ähnliche Reaktivität gegenüber Carbeniumionen zeigen,<sup>[88]</sup> kann man folgern, dass der elektrophile Angriff auf den tertiären Kohlenstoff des Prenylsilans **132** nur wenig gegenüber dem Angriff auf den sekundären  $sp^2$ -Kohlenstoff bevorzugt ist. Im Rohprodukt dieser Umsetzung konnte Verbindung **158** zwar nicht eindeutig nachgewiesen werden, doch könnte das Auftreten einer olefinischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = 112.3$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als Indiz für seine Bildung angesehen werden.

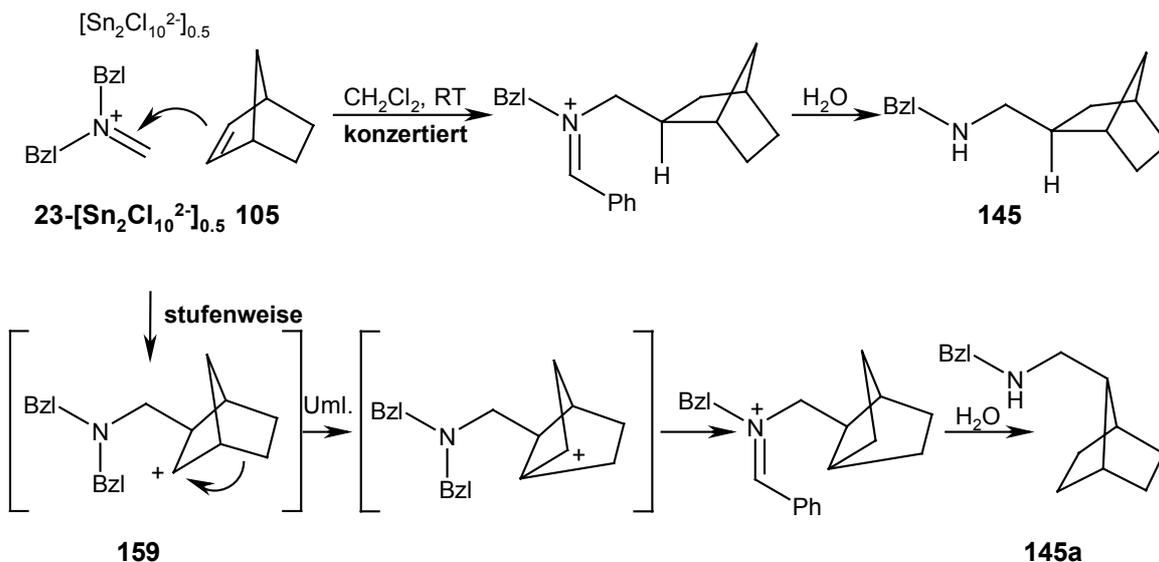
1-Hexen (**137**) reagiert langsamer mit  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  als Styrol (**120a**), weil der Phenylrest besser in der Lage ist als der Butylrest, die positive Partialladung im Übergangszustand zu stabilisieren. Der noch stärkere Elektronenschub des *p*-Tolylrestes wirkt sich dagegen nur wenig aus, so dass *p*-Methylstyrol (**120b**) unter ähnlichen Bedingungen zu dem Amin **136** reagiert wie Styrol zu **134**.

Die geringe Reaktivität des Methylene-cyclopentans (**139**) mit  $23\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  ist zunächst verwunderlich, da der cyclische aliphatische Substituent sehr gut in der Lage sein sollte, die positive Partialladung zu stabilisieren. Offenbar ist aber die sterische Hinderung am disubstituierten Kohlenstoff der Doppelbindung zu groß, um in der En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf das Hydrid aufzunehmen. Aus dem komplexen Produktgemisch ließ sich keine Einzelkomponente isolieren, so dass der bevorzugte Reaktionsweg unklar bleibt.

Cyclohexen (**117**) und 1-Phenylpropen (**141**) reagieren langsamer als 1-Hexen (**137**) bzw. Styrol (**120a**), woraus hervorgeht, dass 1,2-disubstituierte Alkene weniger reaktiv sind als endständige Alkene. Vermutlich ist dies nur auf den veränderten sterischen Anspruch dieser Alkene zurückzuführen. Bemerkenswert ist die hohe Reaktivität von  $\beta$ -*trans*-Trimethylsilylstyrol (**143**), das im Gegensatz zu Styrol (**120a**) bereits bei Raumtemperatur reagiert. Benzhydrylkationen reagieren mit Styrol (**120a**) rascher als mit **143**.<sup>[89]</sup> Möglicherweise verlaufen die hier beobachteten En-Reaktionen über späte Übergangszustände, in denen der stabilisierende Effekt der Silylgruppe in  $\beta$ -Position stärker zum Tragen kommt.

Norbornen (**105**) zeichnet sich ebenfalls durch eine hohe Reaktivität aus. Dies lässt sich zum einen auf die Verringerung der Ringspannung im Übergangszustand zurückführen. Zum anderen wurde von *Huisgen* ein Faktor "x" eingeführt, der für die Unterschiede der Reaktivität von Norbornen im Vergleich zu anderen gespannten Bicyclen ebenso wie für den meist bevorzugten *exo*-Angriff derartiger Ringsysteme in Additions- und Cycloadditionsreaktionen verantwortlich gemacht wird.<sup>[90]</sup> Zunächst wurden unsymmetrische Orbitalausdehnungen für diese Effekte verantwortlich gemacht; *Houk* konnte jedoch zeigen, dass der Faktor "x" auf bevorzugte Konformationen zurückzuführen ist: Die Alkylgruppe eines allylischen Systems (z. B. die Methylgruppe in Propen) orientiert sich dabei so, dass ein Wasserstoffatom ekliptisch zum benachbarten CH-Substituenten und gestaffelt zur neu ausgebildeten Bindung steht. In acyclischen Systemen wird diese Konformation beim Angriff des Reaktionspartners bevorzugt eingenommen, in starren bicyclischen Systemen ist sie bei einem *exo*-Angriff durch die Geometrie bereits vorgegeben, so dass eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie resultiert.<sup>[91]</sup>

Die ausschließliche Bildung des Amins **145** ist darüber hinaus von mechanistischem Interesse. Bei einem stufenweisen Reaktionsverlauf wäre durch die Umlagerung des intermediären Norbornylkations ein zusätzliches Reaktionsprodukt **145a** zu erwarten (Schema 3-3).



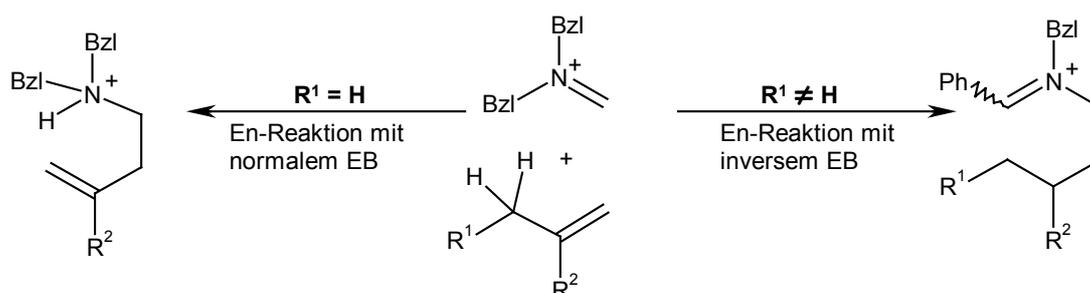
Schema 3-3

Da bei Umsetzungen des Norbornens (**105**) mit anderen Carbokationen ausschließlich 7-substituierte Norbornane isoliert wurden,<sup>[92]</sup> ist ein Verlauf über die Zwischenstufe **159** sehr unwahrscheinlich, und man kann auf einen konzertierten Mechanismus schließen.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für selektive *exo*-Aminomethylierungsreaktionen an Norbornen (**105**). Zirconocen-Imin-Komplexe aus Zirconocendichlorid und *N*-Methylanilin reagieren mit **105** unter Insertion der Doppelbindung, was zu *N*-(2-Norbornylmethyl)anilin führt. Über die *endo/exo*-Selektivität dieser Reaktion wird allerdings keine Aussage gemacht.<sup>[93]</sup>

Daneben finden sich Reduktionen von Norbornyl-nitrilen<sup>[94]</sup> oder Norbornenyl-carbonsäureamiden<sup>[95]</sup> und -iminen.<sup>[96]</sup> Über die einfache, selektive *exo*-Aminomethylierung von Norbornen, die mit sehr guten Ausbeuten durchzuführen ist, wird hingegen nicht berichtet. Die Ergebnisse dieser Arbeit können einen neuartigen Zugang zu diesem Gebiet ermöglichen.

Wie die Ergebnisse in [Tabelle 3-1](#) und [Tabelle 3-2](#) zeigen, wird die En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf nur bei 2-*methy*substituierten Alkenen beobachtet ([Schema 3-4](#)), obwohl theoretisch auch andere Alkene interne allylische Wasserstoffatome übertragen können.



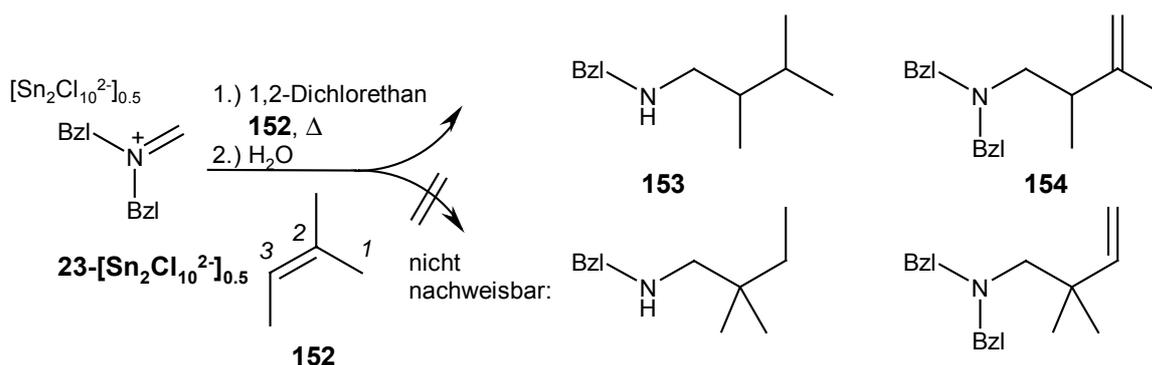
Schema 3-4

Da bei En-Reaktionen im allgemeinen die Abstraktionstendenz des allylischen Wasserstoffatoms in der Reihe primär > sekundär > tertiär abnimmt,<sup>[1]</sup> kann im Falle  $R^1 = H$  ein primärer Wasserstoff sehr schnell übertragen werden. Muss jedoch ein sekundäres allylisches H-Atom abstrahiert werden ( $R^1 \neq H$ ), ist offenbar der alternative Reaktionsweg der En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf schneller, so dass es hier zur Hydridübertragung vom Iminiumsalz auf das Alken kommt.

Die in Tabelle 3-2 beschriebenen Verhältnisse von sekundärem zu tertiärem Amin zeigen die Bevorzugung der En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf. Das Nucleophil verhält sich als elektronenreiches *En*, das Iminiumsalz als elektronenarmes *Enophil*. Im Falle der Umsetzung mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) kann durch den  $\beta$ -Effekt der Silylgruppe ein intermediäres Carbeniumion besonders gut stabilisiert werden (Abbildung 16, S. 55), so dass möglicherweise in einer stufenweisen En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf nur das tertiäre Amin **148** entsteht.

Im Falle der 2-Methylalkene **149** und **152** entstehen im Gegensatz zur Umsetzung mit **84** jeweils die Produkte beider En-Reaktionen. Obwohl auch hier die En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf, die zu den Aminen **151** bzw. **154** führt, bevorzugt abläuft, lassen sich jeweils Anteile der sekundären Amine **150** bzw. **153** nachweisen. Der Überschuss an tertiärem Amin **154** im Reaktionsprodukt der Umsetzung mit **152** ist außerdem größer (82 % **154** gegenüber 77 % **151**) als bei der Umsetzung mit **149**.

Der elektrophile Angriff auf das  $\pi$ -Nucleophil **152** ist an den beiden Positionen 2 und 3 denkbar (Schema 3-5). Elektronische wie sterische Effekte sind dafür verantwortlich, dass die beobachteten Reaktionsprodukte **153** und **154** ausschließlich über den elektrophilen Angriff an Position 3 hervorgehen (Markownikoff-Orientierung).



Schema 3-5

Das  $\pi$ -Nucleophil (-)- $\alpha$ -Pinen (**155**) ist sterisch vermutlich zu anspruchsvoll, um eine En-Reaktion mit dem Iminiumsalz **23** ( $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) einzugehen.

Die Ergebnisse entsprechen den von *Cohen* postulierten Regeln, nach denen verzweigte  $\pi$ -Nucleophile, die ein tertiäres Carbeniumion bilden können, zu tertiären Aminen reagieren.<sup>[85]</sup> Es entstehen die Produkte einer En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf. Wie bei *Cohen* werden allerdings bei den Umsetzungen mit **149** und **152** zu einem geringen Teil auch die sekundären Amine **150** und **153** über einen "Hydrid-Transfer-Mechanismus" gebildet, der einer En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf entspricht.

Dass bei anderen Alkenen, die über allylische Wasserstoffatome verfügen (z. B. Hexen (**137**)) keine Produkte einer En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf beobachtet wurden, lässt sich also damit erklären, dass hier nur sekundäre und damit weniger gut stabilisierte Carbeniumionen gebildet werden können. Bei der konzertierten En-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf wird die Bildung der energetisch hoch liegenden Zwischenstufe vermieden.

Dass bei den Umsetzungen in dieser Arbeit mit Styrol (**120a**) und *p*-Methylstyrol (**120b**) im Gegensatz zur Literatur keine ungesättigten tertiären Amine wie **122a** und **122b** (Schema 3-15, S. 58) erhalten wurden, liegt in den Reaktionsbedingungen begründet: Die Abwesenheit von Säuren bzw. die unpolare Umgebung verlangsamten die Reaktion über Carbeniumion-Zwischenstufen. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch die oben diskutierten En-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf, die mit besserer Stabilisierung eines derartigen Intermediats begünstigt wurden, zumindest zum Teil konzertiert verlaufen.

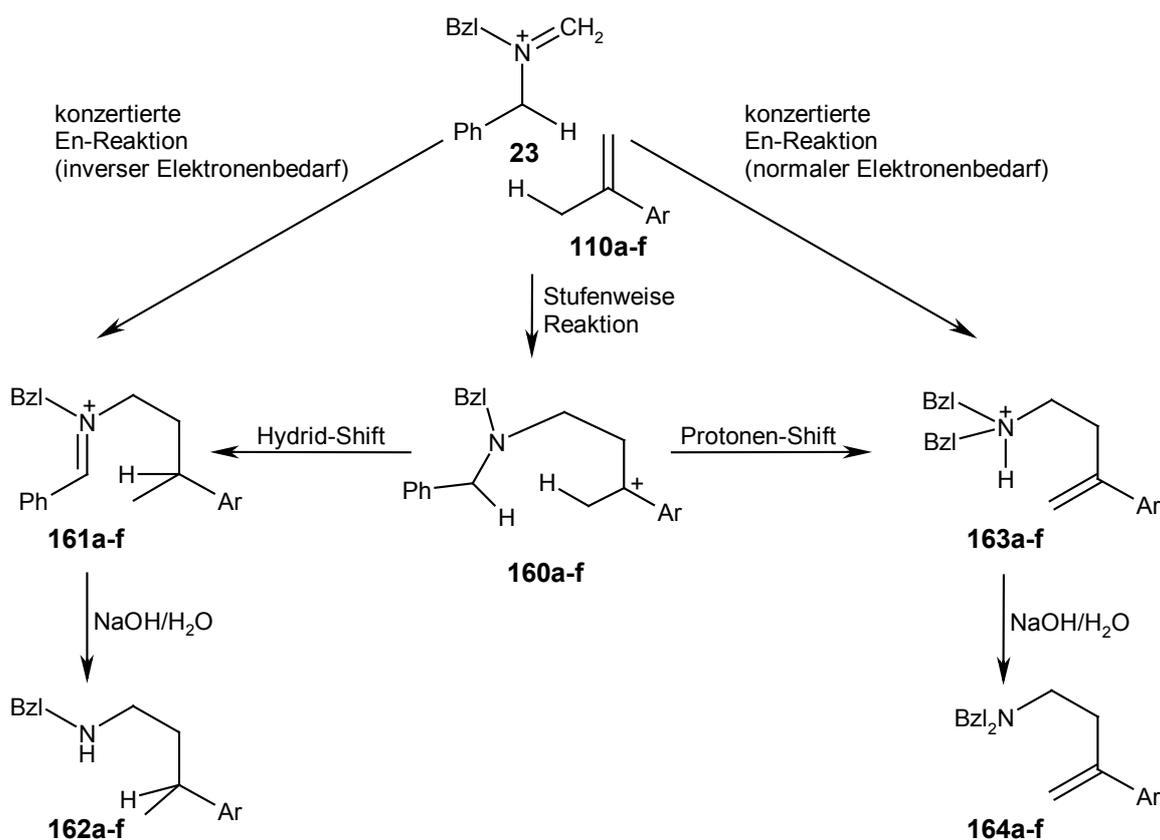
Sekundäre Benzylamine, beispielsweise die Verbindungen **121a** und **138** wurden bislang durch die Reduktion von Benzyliden-*N*-alkylaminen mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid beschrieben.<sup>[97]</sup> Ferner wurde über die tuberkulostatische Wirkung derartiger Verbindungen berichtet.<sup>[98]</sup> Das in dieser Arbeit vorgestellte Produkt **130** der En-Reaktion mit Allyltrimethylsilan (**77**) wurde auf dem Weg einer Hydroaminomethylierung bereits dargestellt. In dem Verfahren wurde **77** mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Benzylamin unter Rhodium-Katalyse zu **130** umgesetzt, wobei hier Nebenprodukte auftraten.<sup>[99]</sup> Styrol (**120a**) und  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) konnten auf die gleiche Weise umgesetzt werden.<sup>[100]</sup>

## 4 En-Reaktionen mit $\alpha$ -Methylstyrolen

### 4.1 Mechanistische Überlegungen

Werden in der Iminium-En-Reaktion 2-methylsubstituierte Alkene eingesetzt, können zwei Reaktionswege eingeschlagen werden: die En-Reaktion mit inversem und mit normalem Elektronenbedarf. Aus dem Verhältnis der bei der Hydrolyse aus den Iminiumsalzen gebildeten sekundären und tertiären Amine kann auf den Anteil beider Reaktionstypen geschlossen werden.

Neben den konzertierten Mechanismen ist für die En-Reaktion auch ein stufenweiser Mechanismus denkbar, bei dem nach dem nucleophilen Angriff der Doppelbindung zunächst eine Carbokationen-Zwischenstufe **160** ausgebildet wird. Diese kann durch eine nachfolgende Hydrid-Übertragung ein neues Iminiumion **161** oder durch Protonen-Shift ein quartäres Ammoniumion **163** ausbilden, wie in Schema 4-1 für die Reaktion mit  $\alpha$ -Methylstyrolen **110** gezeigt.

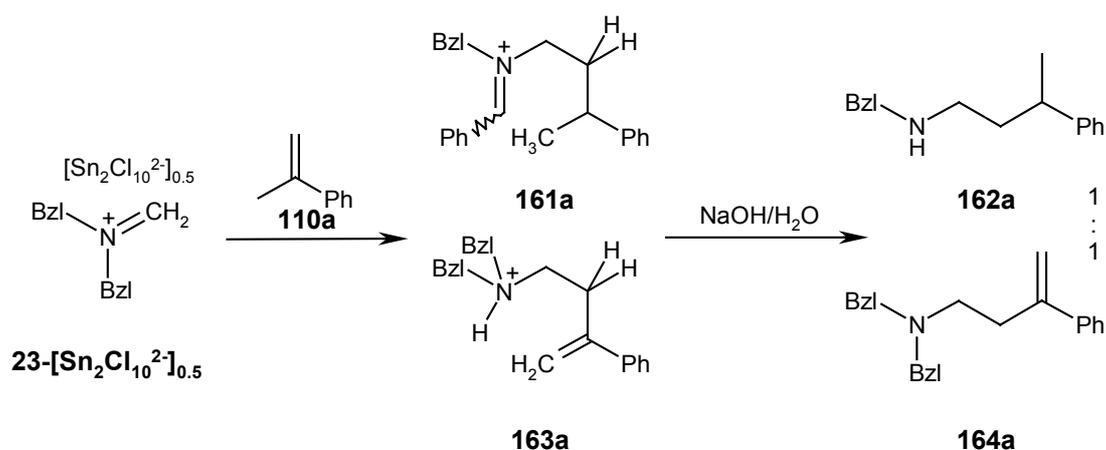


Schema 4-1

Die Ausbildung der Zwischenstufe **160** ist zu erwarten, wenn Ar ein starker Elektronendonator ist. Falls Ar die positive Ladung nicht gut zu stabilisieren vermag, wird **160** umgangen, indem die Reaktion in

einen konzertierten Mechanismus ausweicht. Die Ergebnisse in [Abschnitt 3](#) mit 2-methylsubstituierten Alkenen haben bereits gezeigt, dass die Stabilisierung einer positiven Ladung in einer eventuell auftretenden Zwischenstufe zur bevorzugten Bildung tertiärer Amine führt. Im Falle des Allylsilans **84** entsteht aufgrund des  $\beta$ -Silyleffektes sogar ausschließlich das tertiäre Amin **148**.

Zur systematischen Untersuchung, ob und wie sich die Elektronendichte am Rest Ar auf die Produktverhältnisse auswirkt, wurde das  $\alpha$ -Methylstyrolsystem gewählt. Dieses System scheint besonders geeignet, da die Umsetzung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) ein 1:1-Gemisch der beiden Produkte **162a** und **164a** liefert ([Schema 4-2](#)).



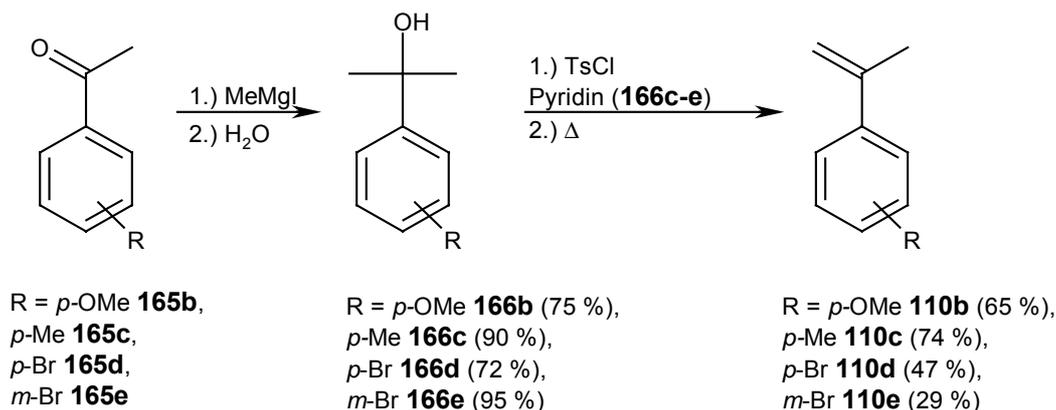
[Schema 4-2](#)

Es soll untersucht werden, welchen Einfluss *p*-Methoxy-, *p*-Methyl-, *p*- und *m*-Brom- sowie *p*-Nitro-Gruppen auf dieses Produktverhältnis haben. Ein weiterer experimenteller Ansatz zur Aufklärung des Mechanismus geht von  $\alpha$ -Methylstyrol mit deuterierter Methyl- und Methylengruppe aus.

Im folgenden werden die Darstellung der substituierten  $\alpha$ -Methylstyrole sowie ihre Umsetzungen mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> geschildert.

#### 4.2 Darstellung unterschiedlich substituierter $\alpha$ -Methylstyrole

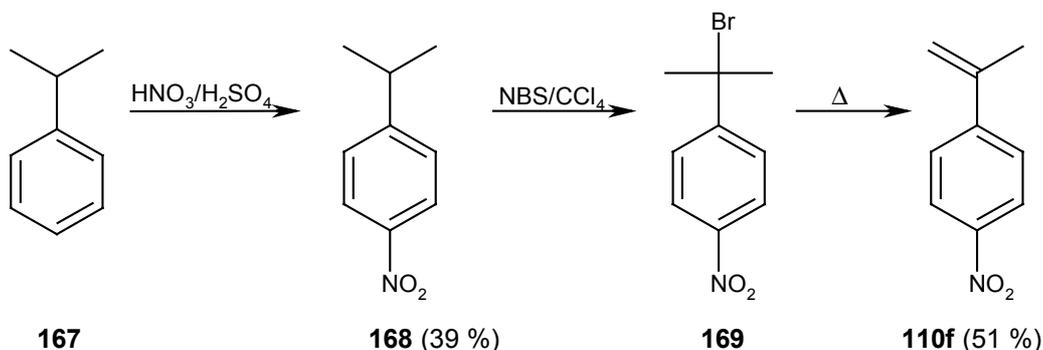
Es wurden *p*-Methoxy- (**110b**), *p*-Methyl- (**110c**), *p*- (**110d**) und *m*-Brom- (**110e**), sowie *p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**) nach Literaturvorschriften dargestellt. Hierbei hat sich im Falle der ersten vier Verbindungen der Aufbau der Seitenkette über eine Grignard-Reaktion aus den entsprechenden substituierten Acetophenonen (**165b-e**) bewährt, wobei die tertiären Alkohole **166d-e** entstehen ([Schema 4-1](#)).<sup>[101]</sup>



#### Schema 4-1

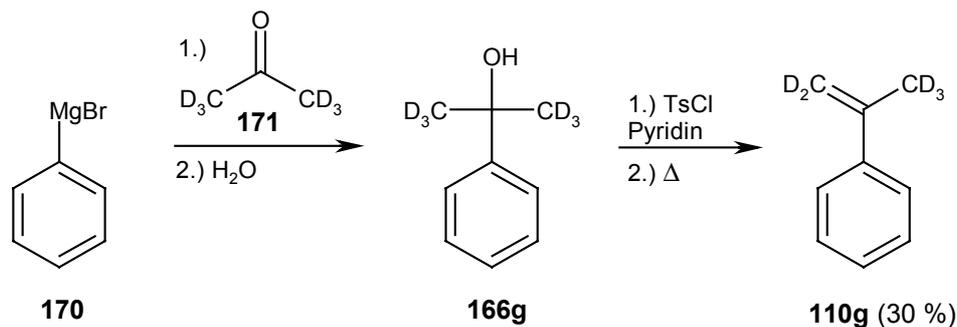
Die nachfolgende baseninduzierte Eliminierung der entsprechenden Toluolsulfonsäureester stellte sich als weitaus selektiver heraus als die Eliminierung unter sauren Bedingungen, die zu großen Anteilen Umlagerungs- oder Dimerisierungsprodukte ergibt.<sup>[102]</sup> Im Falle des *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrols **110b** erfolgt die Eliminierung bereits mit guter Ausbeute bei der Vakuumdestillation des entsprechenden Alkohols **166b**.

Aus *p*-Nitrocumol (**168**), welches durch Nitrierung von Cumol (**167**) zugänglich ist,<sup>[103]</sup> lässt sich durch radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid *p*-Nitrocumylbromid (**169**) darstellen. Die HBr-Eliminierung zu *p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**) erfolgt auch hier bereits bei der Vakuumdestillation des Zwischenproduktes **169**. Dieser Syntheseweg (Schema 4-2) ist ebenfalls literaturbekannt.<sup>[104]</sup>



#### Schema 4-2

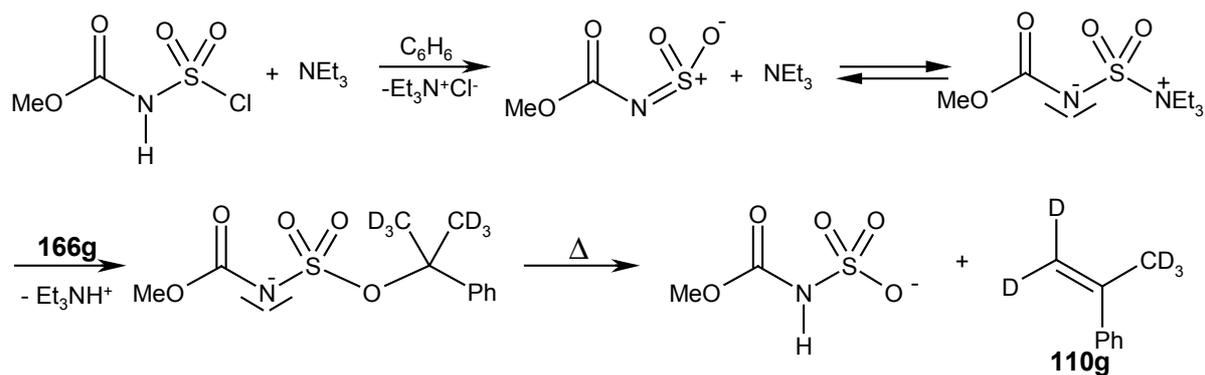
$D_5$ - $\alpha$ -Methylstyrol (**110g**) wird entsprechend der oben diskutierten Methode ebenfalls aus dem tertiären Alkohol **166g** dargestellt. Diesen erhält man aus der Grignard-Reaktion von Phenylmagnesiumbromid (**170**) mit Hexadeuteroacetone (**171**) (Schema 4-3). Auf diese Weise werden alle Deuterium-Atome in einem Schritt eingeführt.<sup>[105]</sup>



Schema 4-3

Auch hier hat sich die basische Eliminierung des entsprechenden Toluolsulfonsäureesters bewährt. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass zur Vermeidung eines H/D-Austausches jeglicher Kontakt mit Säure im Verlauf der Synthese ausgeschlossen wird. Überschüssiges Pyridin wird bei der Aufarbeitung daher nicht wie üblich mit Salzsäure als Pyridiniumhydrochlorid ausgeschüttelt, sondern destillativ abgetrennt. Die mit 30 % verhältnismäßig schlechte Ausbeute ist auf Probleme bei der Phasentrennung zurückzuführen, die bei saurer Aufarbeitung nicht auftraten. In einem ähnlichen Versuch wurde  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) über den Toluolsulfonsäureester in 60 % Gesamtausbeute dargestellt, wobei die Aufarbeitung im sauren Milieu durchgeführt wurde. Die aufwändige destillative Abtrennung von Pyridin führt hier ebenfalls zu Ausbeuteverlusten.

An anderer Stelle wird über Darstellung des deuterierten  $\alpha$ -Methylstyrols **110g** mit Hilfe eines (Carbomethoxy-sulfamat)triethylammonium-ylids berichtet (Schema 4-4).<sup>[106]</sup> Diese Methode wurde jedoch aufgrund des präparativen Aufwands nicht angewandt.



Schema 4-4

### 4.3 En-Reaktionen mit unterschiedlich substituierten $\alpha$ -Methylstyrolen: Reaktionsbedingungen und Produktverhältnisse

Um den in [Schema 4-1](#) angesprochenen Substituenteneffekt im  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) auf das Verhältnis von normaler und inverser En-Reaktion beurteilen zu können, wurde zuerst am Grundkörper die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von den Reaktionsbedingungen untersucht.

Wie [Tabelle 4-1](#) zeigt, lässt sich das Produktverhältnis der Amine **162a** und **164a** ([Schema 4-2](#)) durch die Variation der Reaktionsbedingungen nicht wesentlich beeinflussen: Beide Amine verbleiben im Destillations-Rückstand zu annähernd gleichen Teilen. Sie lassen sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gut voneinander unterscheiden. Dabei kam das bereits in [Abschnitt 3.2.3](#) erläuterte Verfahren zur Anwendung, nach dem die Integralhöhen ausgewählter Signale verglichen wurden.

[Tabelle 4-1](#) Umsetzungen von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**)

Äquiv. <b>110a</b>	Lösungsmittel	T / °C	Zeit	Umsatz / %	Verhältnis <b>162a</b> : <b>164a</b>
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	17 h	> 95	47 : 53
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	15 h	> 95	50 : 50
1	(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	83	1 h	> 95	42 : 58
2	(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	83	45 min	> 90	45 : 55

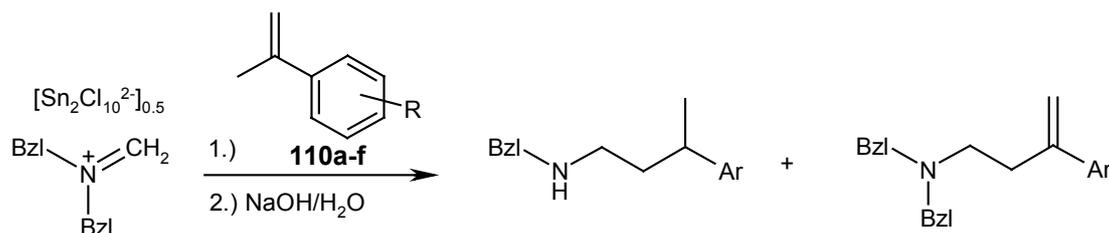
Destillativ lässt sich die Mischung der Produkte nicht trennen. Mehrere Versuche der fraktionierten Destillation führten immer nur zu einem Gemisch beider Amine.

Mit Hilfe einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid konnte das tertiäre Amin **164a** in 23 % Ausbeute abgetrennt und zur Charakterisierung gereinigt werden, was im Falle des sekundärenamins **162a** nicht gelang. Eine Trennung nach Hinsberg, ähnlich wie unter [Abschnitt 3.2.2](#) beschrieben, war ebenfalls erfolglos.

Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf das Verhältnis von normaler En-Reaktion zu der mit inversem Elektronenbedarf wurde das Iminiumsalz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen und mit einem Äquivalent der  $\alpha$ -Methylstyrole **110a-f** versetzt. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Acetonitril verwendet.

Da die Umsetzungen bei Raumtemperatur meist sehr langsam abliefen, wurden die Versuche im allgemeinen in 1,2-Dichlorethan unter Rückflussbedingungen durchgeführt ([Tabelle 4-2](#)). Das Verhältnis der Produkte **162a-f** bzw. **164a-f** wurde durch den Vergleich der Integralwerte bestimmter Signale der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohsubstanzen bestimmt. Die Isolierung einzelner Amine half dabei, die Signale der Mischungen jeweils den strukturverwandten Aminen **162a-f** oder **164a-f** zuzuordnen.

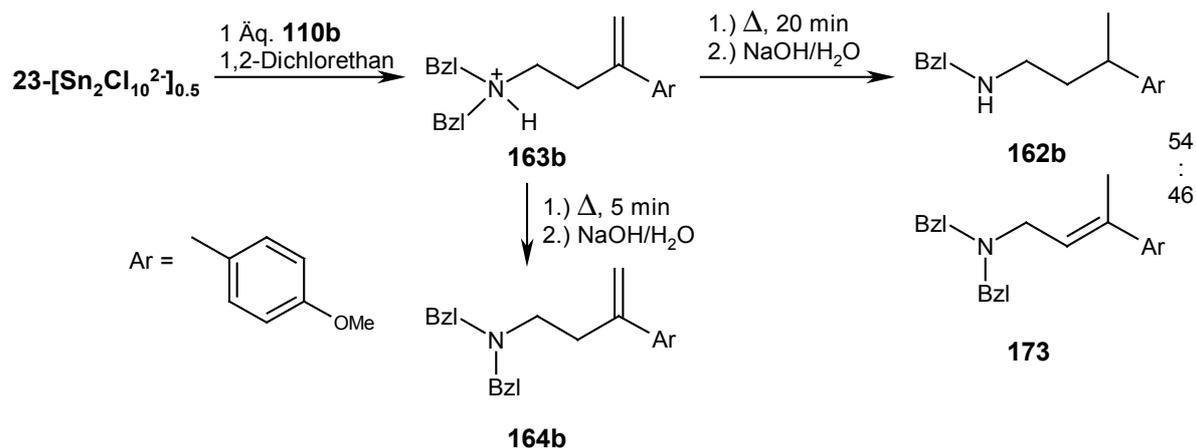
Tabelle 4-2 Produktverhältnisse der Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit  $\alpha$ -Methylstyrolen **110** in Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan



<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>				<b>162a-f</b>	<b>164a-f</b>	
<b>110</b>	R	Äq. <b>110</b>	T / °C <sup>a)</sup>	Reaktionszeit	Umsatz / %	Verhältnis <b>162</b> : <b>164</b>
<b>110b</b>	<i>p</i> -OMe	2	25	20 min	> 95	<10 : >90
		1	83	5 min	> 95	<10 : >90
		1	83	20 min	> 95	54 <b>162b</b> : 46 <b>173</b>
<b>110c</b>	<i>p</i> -Me	1	83	20 min	> 95	32 : 68
<b>110a</b>	<i>p</i> -H	1	83	30 min	95	43 : 57
<b>110d</b>	<i>p</i> -Br	1	83	1 h	88	40 : 60
		1	83	4 h	88	42 : 58
<b>110e</b>	<i>m</i> -Br	2	83	30 min	60	37 : 63
		2	83	3 h	83	38 : 62
<b>110f</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	2	83	24 h	33	ca. 50 : 50
		2	75, <i>p</i>	16 h	67	49 : 51

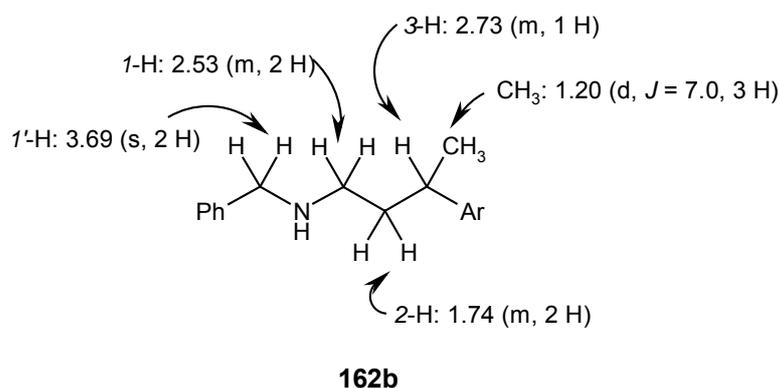
<sup>a)</sup> Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan; 83 bzw. 75 °C 1,2-Dichlormethan

Die Umsetzung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit zwei Äquivalenten *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur ergab nach 20 min Reaktionszeit das tertiäre Amin **164b** als Hauptprodukt. Daneben wurden Spuren von Benzaldehyd im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes nachgewiesen, der durch Hydrolyse des intermediären Benzylidenammoniumions **161b** entstand. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt. Auf diese Weise kann **164b** in 75 % Ausbeute leicht verunreinigt abgetrennt werden. Unter Rückflussbedingungen in 1,2-Dichlorethan bei 83 °C lief diese Reaktion innerhalb von fünf Minuten quantitativ ab, und nach Hydrolyse wurde ebenfalls nahezu ausschließlich das tertiäre Amin **164b** beobachtet. Wurde die Reaktionsmischung jedoch 20 min erhitzt, färbte sie sich im Gegensatz zu den anderen Umsetzungen intensiv violett, wobei die Farbe bei nachfolgender Hydrolyse wieder verschwand. Die Analyse des Rohproduktes ergab eine Mischung aus dem sekundären Amin **162b** und dem tertiären Amin **173** mit interner Doppelbindung (Schema 4-1).



#### Schema 4-1

Beide Produkte entstehen zu annähernd gleichen Teilen. Die Absicherung der Strukturen gelang mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ([Abbildung 21](#), [Abbildung 22](#)).



#### Abbildung 21 Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindung **162b**

Das sekundäre Amin **162b** konnte destillativ in 46 % Ausbeute leicht verunreinigt erhalten werden. Es zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Kopplungsmuster, die denen der Verbindung **162a** sehr ähnlich sind. So lässt sich das Dublett bei  $\delta = 1.20$  den Protonen der Methylgruppe zuordnen. Die Protonen an den Positionen 1, 2 und 3 erscheinen im Spektrum als Multipletts, können aber aufgrund ihrer Integralhöhen und chemischen Verschiebungen zugeordnet werden. Ebenso sind im korrelierten <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-Spektrum Cross-Peaks zwischen 1- und 2-H, 2- und 3-H sowie 3-H und CH<sub>3</sub> nachzuweisen. Dass es sich um ein sekundäres Amin handelt, wird schließlich durch die Integralhöhe der benzylichen Protonensignale nachgewiesen, die 2 H entspricht. Im Massenspektrum lässt sich **162b** ebenfalls eindeutig nachweisen.

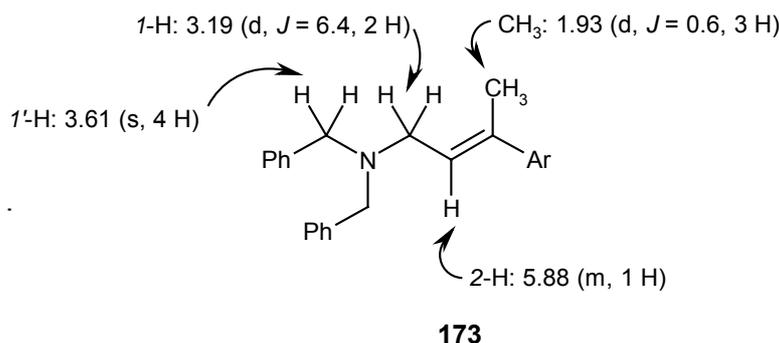


Abbildung 22 Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindung **173**

Die Signale des tertiärenamins **173** wurden durch den Vergleich des Spektrums von **162b** mit einem Rohspektrum des Gemisches **162b/173** ermittelt. Hier erscheint die Methylgruppe bei  $\delta = 1.93$  als Dublett mit einer allylischen Kopplungskonstante von 1.2 Hz. Dies und das Signal eines einzelnen Protons im olefinischen Bereich ( $\delta = 5.88$ ) deuten auf eine interne Doppelbindung hin. Das Signal von 2-H ist durch die zusätzliche Kopplung zu 1-H zum Multipllett aufgespalten, wobei ein Triplet mit Quartett-Feinstruktur zu erwarten wäre. Ein Singulett bei  $\delta = 3.61$  mit einer Integralhöhe von 4 H ( $1'\text{-H}$ ) belegt die Struktur eines Dibenzylamins.

Ein Versuch mit  $\alpha,\rho$ -Dimethylstyrol (**110c**) lieferte unter den "Standardbedingungen" (ein Äquivalent Nucleophil, Reaktion in 1,2-Dichlormethan bei 83 °C) nach 20 min Reaktionszeit die beiden Amine **162c** und **164c** im Verhältnis 32 : 68. Das Iminiumsalz **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  war nach etwa 10 min in Lösung gegangen. In diesem Fall konnte keine dem Schema 4-1 entsprechende Umlagerung nachgewiesen werden, so dass auf kinetische Produktkontrolle geschlossen wurde.

Unsubstituiertes  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) reagierte bei 83 °C innerhalb von 30 min. Im Rückstand der hydrolysierten Reaktionsmischung fanden sich die Amine **162a** und **164a** im Verhältnis 43 : 57 wieder. Der Versuch unter Standardbedingungen führte hier also zum gleichen Ergebnis wie die eingangs diskutierten Ansätze (Tabelle 4-1).

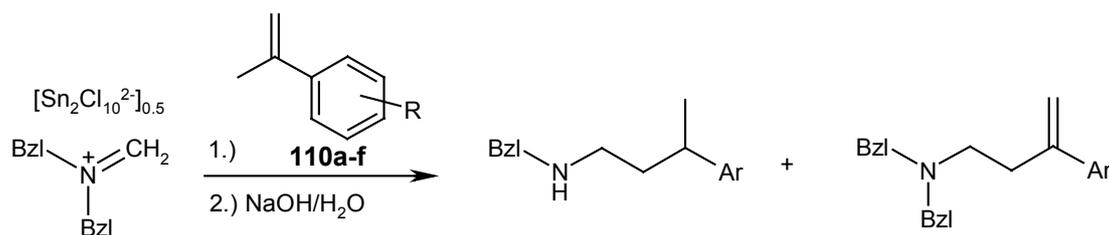
Die Umsetzung mit  $\rho$ -Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110d**) ist etwas langsamer und liefert nach einer Stunde Reaktionszeit im Rohprodukt die beiden Amine **162d** und **164d** im Verhältnis 40 : 60. Dieses Verhältnis änderte sich bei vier Stunden Reaktionszeit kaum (42 : 58). Das Gemisch konnte durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden. Um eine Protonierung der Amine zu verhindern, wurde die Trennung auf Kieselgel mit einem Laufmittel durchgeführt, das durch den Zusatz von 1 % Triethylamin basisch gemacht wurde. Auf diesem Wege konnte das Amin **164d** in 22 % Ausbeute isoliert werden. In einer späteren Fraktion wurde **162d** abgetrennt, das nach darauffolgender Kugelrohrdestillation in 14 % Ausbeute analysenrein vorlag.

Bei der Reaktion mit *m*-Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110e**) in 1,2-Dichlorethan hatte sich das Iminiumsalz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** nach 30 min Reaktionszeit zwar aufgelöst, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes konnten aber große Anteile an nicht umgesetztem **110e** und Dibenzylamin nachgewiesen werden (60 % Umsatz). Die beiden Amine **162e** und **164e** entstanden hier im Verhältnis 37 : 63. Wurde die Reaktionszeit auf 3 h verlängert, konnte der Umsatz auf 83 % gesteigert werden. Das Verhältnis der Produkte **162e** und **164e** veränderte sich hingegen kaum.

Wurden zwei Äquivalente *p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**) mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** unter Rückfluss (83 °C) in 1,2-Dichlorethan umgesetzt, löste sich die Iminiumsalz-Suspension innerhalb von 24 h auf. Nach Hydrolyse wurden im Rückstand nur geringe Anteile (Umsatz 33 %) der Amine **162f** und **164f** zu gleichen Teilen nachgewiesen. Die Durchführung der Reaktion bei 75 °C im Druckrohr führte zu einer Umsatzsteigerung auf 67 %, das Produktverhältnis blieb hingegen unverändert. Dass es trotz der geringen Umsätze dennoch zu einer Auflösung des Iminiumsalzes **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** kam, liegt vermutlich an der erhöhten Polarität des Mediums durch die Zugabe des nitrierten Aromaten **110f**.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Produktverteilung zu studieren, wurde je eine Versuchsreihe in Acetonitril bei Raumtemperatur und unter Rückfluss durchgeführt. Das Iminiumsalz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** ist in diesem Medium gut löslich, so dass das Ende der Reaktion nicht an der Auflösung des Niederschlags erkannt werden kann. Die in [Tabelle 4-3](#) aufgeführten Reaktionszeiten orientieren sich daher an denen, die zuvor bei den chlorierten Lösungsmitteln ermittelt wurden. Die Aufarbeitung musste hier geringfügig geändert werden: Da Acetonitril gut mit Wasser mischbar ist, wurden die hydrolysierten Reaktionsmischungen mit Toluol extrahiert.

**Tabelle 4-3** Produktverhältnisse der Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit einem Äquivalent an  $\alpha$ -Methylstyrolen **110** in Acetonitril



$\alpha$ -Methylstyrol	R	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Verhältnis 162 : 164
<b>110b</b>	<i>p</i> -OMe	25	20 min	> 95	<5 : >95
		81	5 min	> 95	12 : 88
		81	20 min	> 95	17 : 83
<b>110c</b>	<i>p</i> -Me	25	20 min	80	34 : 66
		25	24 h	> 95	38 : 62
		81	20 min	> 95	32 : 68
<b>110a</b>	<i>p</i> -H	25	20 min	24	(45 : 55)
		25	24 h	> 95	50 : 50
		25	4 d	> 95	52 : 48
		81	30 min	90	41 : 59
<b>110d</b>	<i>p</i> -Br	81	1 h	71	48 : 52
		81	4 h	> 95	47 : 53
<b>110e</b>	<i>m</i> -Br	25	30 min	< 5	kein Produkt
		81	4 h	< 5	kein Produkt
<b>110f</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	81	4 h	7 %	(50 % : 50 %)

Die Produktverhältnisse in **Tabelle 4-3** entsprechen im Wesentlichen den Ergebnissen, die in Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan erhalten wurden. *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) reagierte bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min vollständig mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>, wobei wiederum hauptsächlich das tertiäre Amin **164b** erhalten wurde und nur Spuren des Amins **162b** nachgewiesen werden konnten. Die Umsetzung bei 81 °C lieferte als Hauptprodukt ebenfalls das tertiäre Amin **164b**. Das sekundäre Amin **162b** konnte auch hier in Spuren nachgewiesen werden (12 %). Da dieser Anteil nach 20 min Reaktionszeit nur auf 17 % angestiegen war, kann man folgern, dass die Umwandlung **163b**  $\rightleftharpoons$  **161b** in Acetonitril deutlich langsamer ist als in 1,2-Dichlormethan. Das Produkt **173** mit interner Doppelbindung konnte in den in Acetonitril erhaltenen Produktgemischen nicht nachgewiesen werden.

Der Umsatz der Reaktion mit  $\alpha,p$ -Dimethylstyrol (**110c**) lag nach 20 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur nur bei 80 %. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h ließ sich aber auch diese Umsetzung quantitativ durchführen. Der Anteil des tertiären Amins **162c** im Produktgemisch überwog dabei jeweils gegenüber dem des Amins **164c**. Wurde die Umsetzung bei 81 °C durchgeführt, lief sie innerhalb von 20 min quantitativ ab, wobei das Produktverhältnis **162c** : **164c** konstant blieb.

Die Reaktion mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) wurde bei drei verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Wurde die Mischung schon nach 20 min hydrolysiert und aufgearbeitet, konnten zwar beide Produkte **162a** und **164a** im Verhältnis 45: 55 nachgewiesen werden, der Umsatz war mit 24 % aber sehr gering. Aus der Tatsache, dass das Produktverhältnis **162a** : **164a** dasselbe blieb, als der Umsatz durch Verlängerung der Reaktionszeit auf über 95 % stieg, lässt sich folgern, dass eine wechselseitige Umwandlung **161a**  $\rightleftharpoons$  **163a** (Schema 4-2) unter den Reaktionsbedingungen nicht erfolgt. Dies gilt ebenfalls für Umsetzungen bei 81 °C.

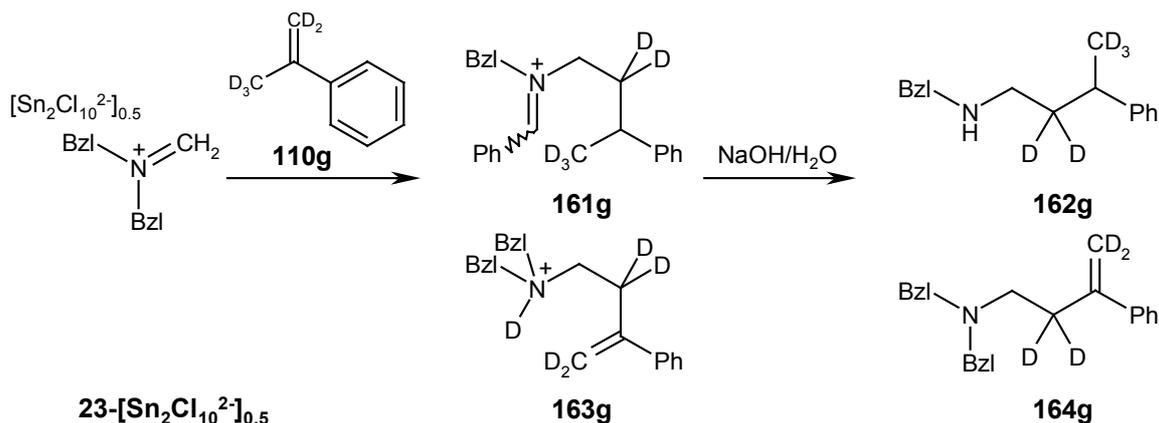
*p*-Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110d**) konnte bei 81 °C innerhalb einer Stunde ebenfalls zu einem Gemisch der beiden Amine **161d** und **163d** umgesetzt werden, wobei ein quantitativer Umsatz erst nach vier Stunden Reaktionszeit erreicht wurde.

Bei dem Ansatz von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** mit *m*-Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110e**) konnte bei Raumtemperatur auch nach vier Stunden keines der Produkte **162e**, **164e** nachgewiesen werden. Hier konnten lediglich Spuren von Benzaldehyd nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Erfahrungen wurden keine weiteren Versuche mit elektronenarmen Nucleophilen bei Raumtemperatur durchgeführt.

*p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**) reagierte innerhalb von vier Stunden bei 81 °C nicht vollständig mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Rohspektrum konnten Spuren beider Amine **162f** und **164f** zu gleichen Teilen nachgewiesen werden, der Umsatz war mit 7 % aber sehr gering.

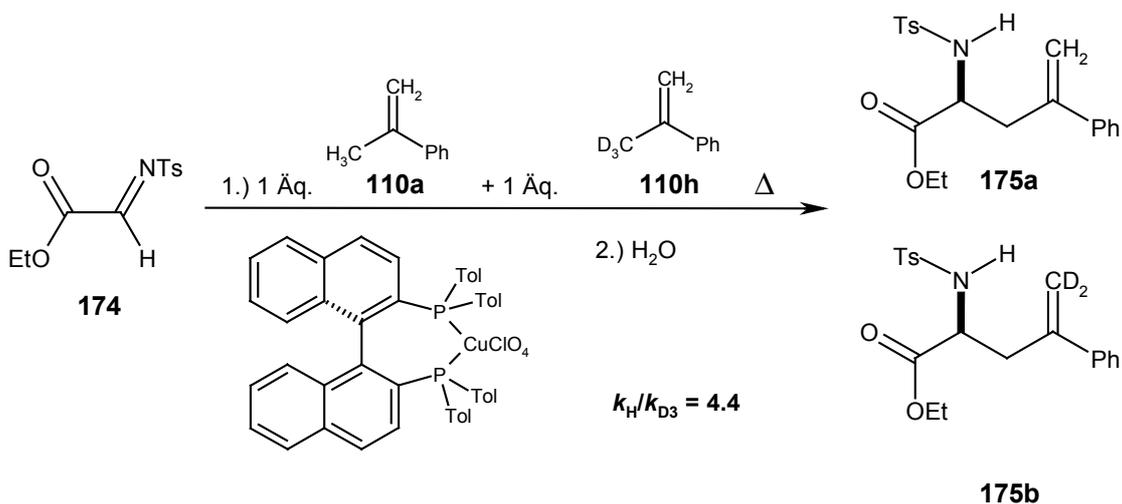
#### 4.4 Kinetischer Isotopeneffekt der Reaktion von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit D<sub>5</sub>- $\alpha$ -Methylstyrol ?

Wie Schema 4-1 zeigt, wird nur bei der En-Reaktion, die zur Ausbildung des Ammoniumions **163g** führt, eine C-D-Bindung gebrochen, während dies bei der Ausbildung des Iminiumions **161g** nicht der Fall ist. Aus dem Einfluss der Isotopenmarkierung auf das Produktverhältnis **162g** : **164g** sollten Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktionen möglich sein.



Schema 4-1

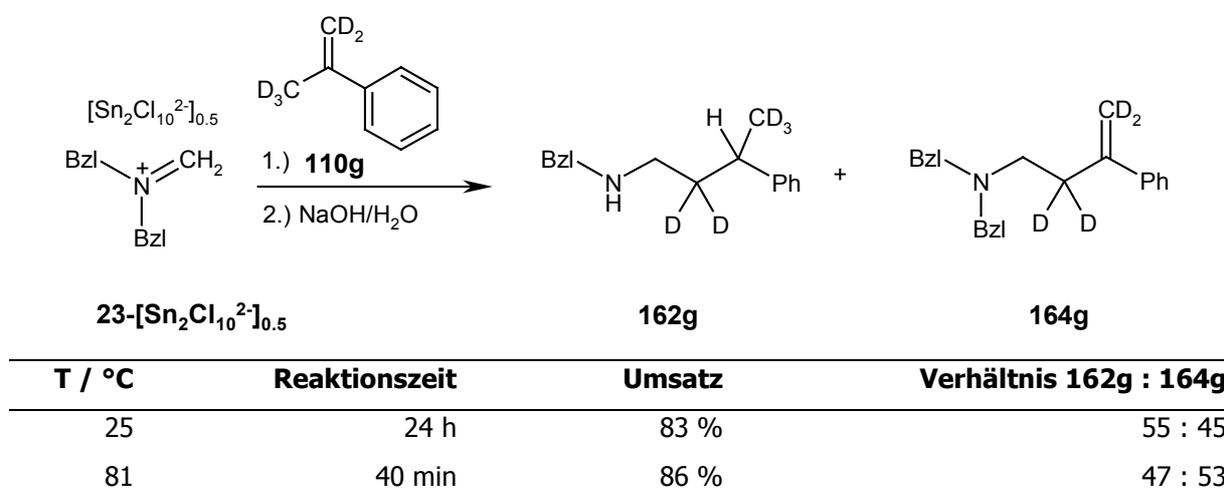
In der Literatur wurde die durch BINAP-Kupfer-Komplexe katalysierte En-Reaktion des  $\alpha$ -Iminoesters **174** mit verschiedenen disubstituierten Alkenen, darunter  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**), beschrieben. Die Produkte der beobachteten enantioselektiven Imino-En-Reaktionen stellen Derivate verschiedener  $\alpha$ -Aminosäuren dar. Zur Untersuchung des Mechanismus wurde eine 1:1-Mischung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) und  $\text{D}_3$ - $\alpha$ -Methylstyrol (**110h**) eingesetzt. Aus dem Produktverhältnis **175a** : **175b** wurde ein Isotopeneffekt von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}_3} = 4.4$  berechnet. Dieser Wert stellt eine Überlagerung des Primären und  $\alpha$ -Sekundären Kinetischen Isotopeneffekts dar, wobei etwa 80 % dem Primären Kinetischen Isotopeneffekt zugeschrieben wurden (Schema 4-2).<sup>[107]</sup>

Schema 4-2<sup>[107]</sup>

Die Autoren folgern daraus, dass der H/D-Transfer am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sein muss und die Reaktion somit einen konzertierten Verlauf nimmt. Im Falle einer Carbeniumion-Zwischenstufe würde ein  $\beta$ -Sekundärer Kinetischer Isotopeneffekt von etwa 1.9 erwartet. Ob die Reaktion bei polareren  $\alpha$ -Methylstyrolen ebenfalls konzertiert verläuft, wird allerdings offen gelassen.

Ebenso wie oben für die Umsetzungen mit unterschiedlich substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen beschrieben, wurde zur Untersuchung des Isotopeneffektes ein Äquivalent des  $D_5$ - $\alpha$ -Methylstyrols (**110g**) mit dem Iminiumsalz **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  in Acetonitril bei Raumtemperatur und unter Rückflussbedingungen umgesetzt. Die in Tabelle 4-1 zusammengefassten Produktverhältnisse wurden aus den Integralwerten der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der benzylichen Protonen ermittelt.

Tabelle 4-1 Produktverhältnisse der Umsetzung von **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit  $D_5$ - $\alpha$ -Methylstyrol (**110g**) in Acetonitril



Wie in Tabelle 4-1 dargestellt, reagiert  $D_5$ - $\alpha$ -Methylstyrol (**110g**) ebenso wie die undeuterierte Verbindung **110a** mit **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  zu einem 1:1-Gemisch der beiden Amine **162g** und **164g**. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte ließen sich Spuren nicht- bzw. partiell deuterierter Verbindungen **162** bzw. **164** nachweisen (Deuterierungsgrad der Produkte: 95 %). Der Anteil an Dibenzylamin als Nebenprodukt war höher als bei vergleichbaren Umsetzungen mit der undeuterierten Verbindung **110a**, so dass die Umsätze für die Reaktionen mit **110g** bei durchschnittlich 84 % liegen.

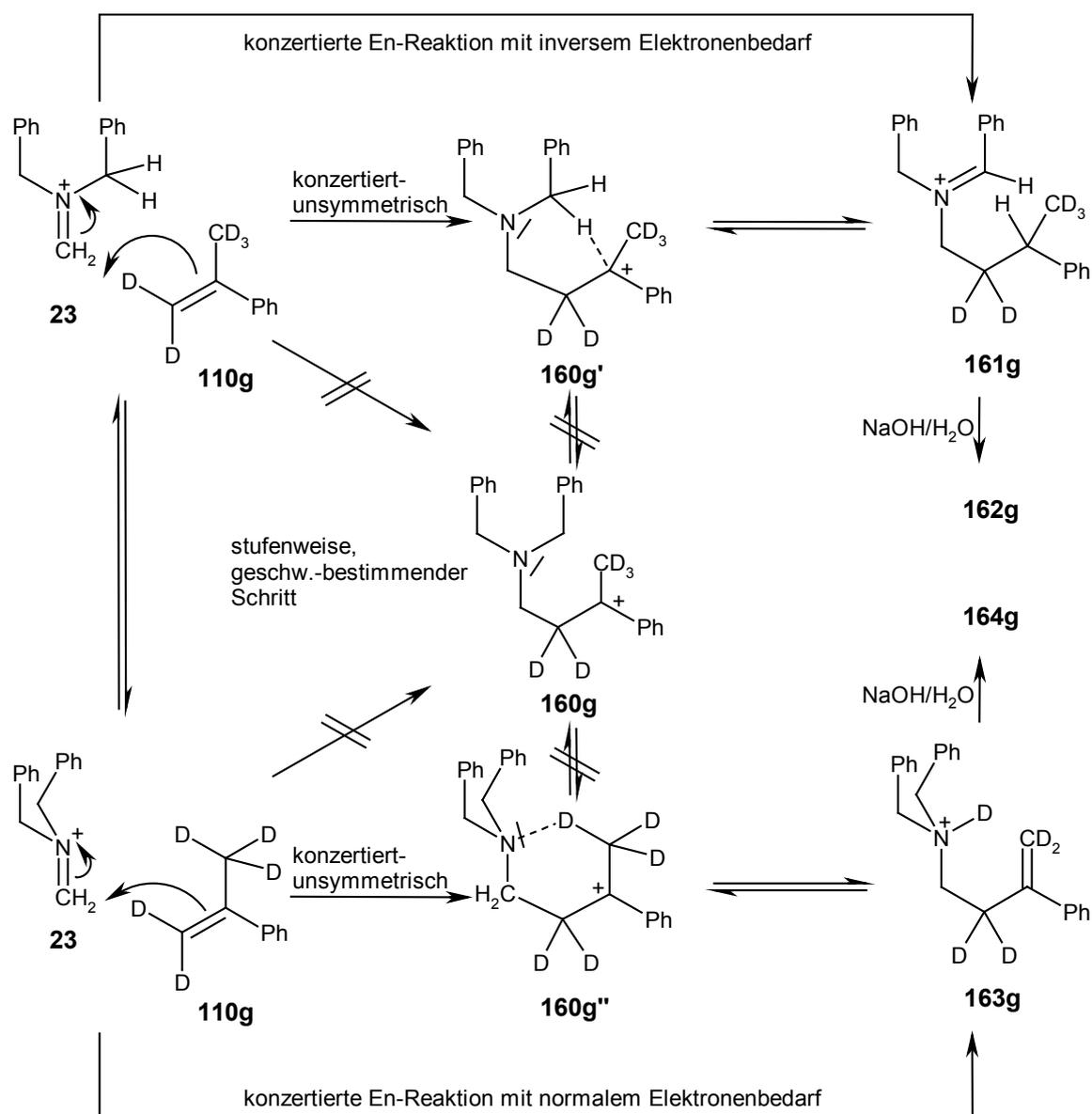
## 4.5 Diskussion

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so ergibt sich, dass die Beschreibung des Übergangszustands der En-Reaktionen komplexer ist als eingangs angenommen. Am Beispiel der Umsetzung mit D<sub>5</sub>- $\alpha$ -Methylstyrol (**110g**) sollen die verschiedenen Wege, die die Reaktion einschlagen kann, gezeigt werden (Schema 4-1).

Wenn die Primärprodukte **161g** bzw. **163g** durch konzertierte En-Reaktionen gebildet werden, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch produktbestimmend. Falls bei der Bildung von **163g** eine CD-Bindung im Übergangszustand deutlich geschwächt ist, sollte diese Reaktion durch den H/D-Austausch verlangsamt werden, so dass die Bildung von **161g** bevorzugt und nach der Hydrolyse mehr sekundäres Amin **162g** beobachtet wird (Primärer Kinetischer Isotopeneffekt).

Läuft die Reaktion stufenweise ab, kommt es zur Ausbildung der Zwischenstufe **160g**, von der verschiedene Konformere (z. B. **160g'**, **160g''**) vorliegen können. Durch H<sup>-</sup>-Wanderung entsteht aus **160g'** **161g** oder es entsteht **163g** durch D<sup>+</sup>-Wanderung aus **160g''**. Ist **160g** eine thermisch äquilibrierte Zwischenstufe, müsste wegen des primären H/D-Isotopeneffekts das Verhältnis **161g** : **163g** größer sein als bei den entsprechenden nicht-deutierten Verbindungen **161a/163a**.

Da bei der Umsetzung von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** mit **110g** wie bei der Umsetzung mit der nicht-deutierten Verbindung **110a** beide Amine **162g** und **164g** zu gleichen Teilen beobachtet wurden, kann somit keine thermisch äquilibrierte Zwischenstufe **160g** durchlaufen werden. Eine alternative Erklärung sind die beiden "eingefrorenen" Konformeren von **160g'** und **160g''**, die durch CH- bzw. ND-Brücken fixiert sind. Wenn die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen ihnen langsamer als der nachfolgende Schritt zur Ausbildung von **161g** bzw. **163g** ist, würde kein Isotopeneffekt in der Produktverteilung auftreten.



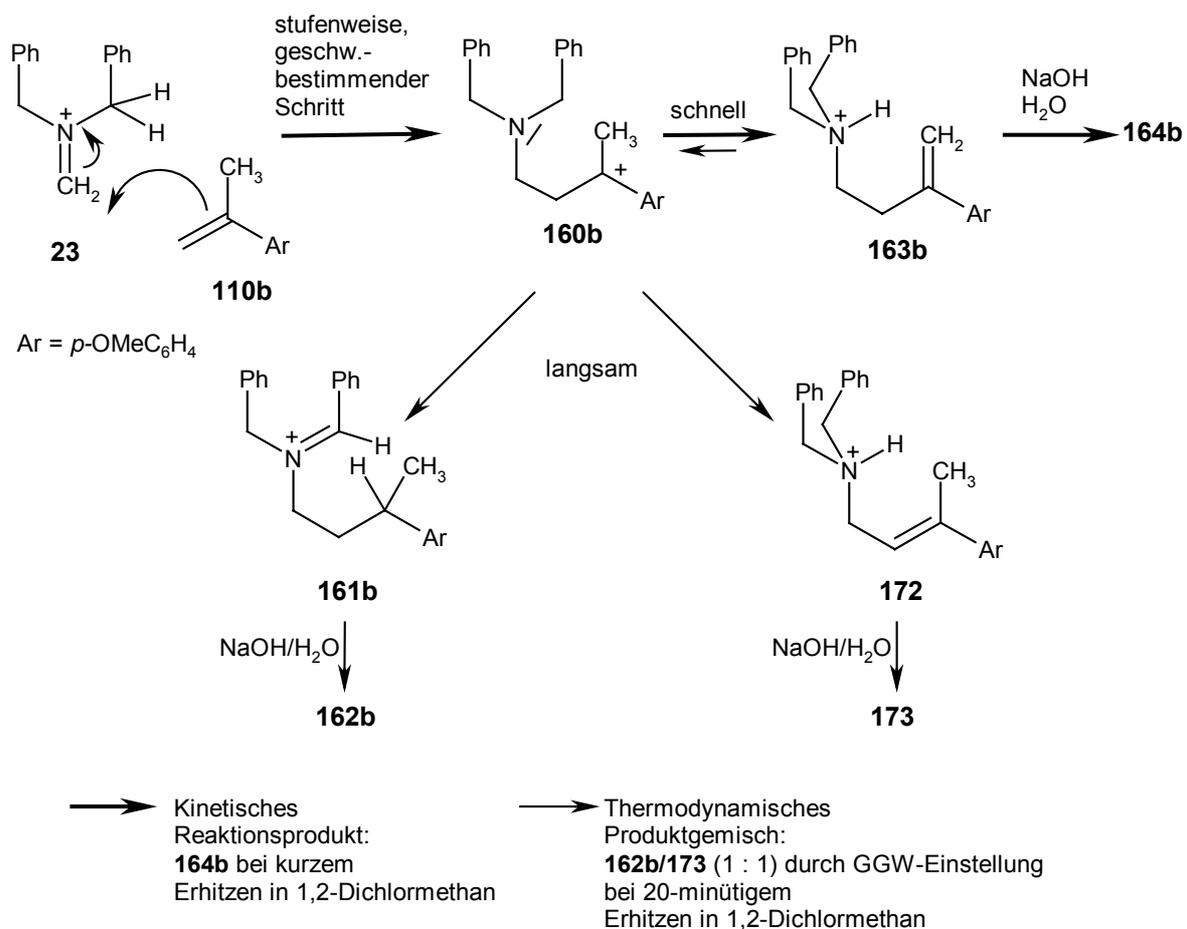
Schema 4-1

Wie Schema 4-1 andeutet, sind die "konformativ fixierten Zwischenstufen" gleichbedeutend mit Übergangszuständen konzertierter Reaktionen, bei denen die Bildung der CC-Bindungen dem CH- bzw. CD-Bindungsbruch stark vorausleitet.

*Singleton* schließt aus Versuchen mit deuteriertem 2,3-Dimethyl-2-buten und 2-Methyl-2-buten, das mit Formaldehyd unter Lewis-Säure-Katalyse eine En-Reaktion eingeht, auf einen stufenweisen Mechanismus. Theoretische Berechnungen der Struktur des intermediären Carbokations lassen aber vermuten, dass die Zwischenstufe keine freie Rotation um die C2-C3-Achse aufweist, so dass die H- bzw. D-Abstraktion konformativ festgelegt ist.<sup>[108]</sup> Außerdem weist *Singleton* darauf hin, dass die Übergangszustände der En-Reaktion stark von der eingesetzten Lewis-Säure beeinflusst werden.

Aufgrund der Experimente mit dem deuterierten  $\alpha$ -Methylstyrol **110g** ist daher anzunehmen, dass bei  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) wie auch den akzeptorsubstituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen **110d-f** die Produktverhältnisse die relative Aktivierungsenergie zweier konkurrierender konzentrierter Reaktionen mit stark unsymmetrischem Übergangszustand reflektieren, deren relative Höhe durch die Substitution kaum beeinflusst wird.

Bei der Umsetzung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) ist die Carbeniumion-Zwischenstufe **160b** durch den Elektronendonator jedoch sehr gut stabilisiert. In einer stufenweisen, kinetisch kontrollierten Reaktion wird das Ammoniumion **163b** als primäres Reaktionsprodukt gebildet, so dass das Amin **164b** als Hauptprodukt isoliert wird, wenn die Reaktion nach kurzer Zeit durch die Hydrolyse abgebrochen wird. Wird die Mischung jedoch für längere Zeit erhitzt, kann sich **163b** in das thermodynamisch stabilere **161b** bzw. **172** umwandeln (Schema 4-2). Die Mischung aus **162b** und **173**, die nach der Hydrolyse erhalten wird, entspricht also einem thermodynamisch kontrollierten Produktgemisch.



Schema 4-2

Das Eliminierungsprodukt mit interner Doppelbindung wurde in ähnlichen Versuchen von *Böhme* gefunden und seine Bildung diskutiert (Schema 3-13, S. 57).<sup>[84]</sup> Hier wird ein stufenweiser

Mechanismus postuliert, in dessen Verlauf zwei unterschiedliche Eliminierungsprodukte entstehen. Die bevorzugte Ausbildung des thermodynamisch ungünstigeren Amins mit terminaler Doppelbindung wird mit den sterischen Gegebenheiten begründet.

*Cohen* beschreibt Produkte dieser Art ebenfalls und postuliert einen stufenweisen Mechanismus, der vor allem bei Substituenten, die eine Carbeniumion-Zwischenstufe gut stabilisieren, abläuft.<sup>[85]</sup>

Im Falle aller anderen  $\alpha$ -Methylstyrole **110a,c-f** war das Produktverhältnis unabhängig von der Reaktionszeit. Da die relative Stabilität der Zwischenstufen **161** und **163** nicht von der Substitution am aromatischen Kern abhängt (Ar in Schema 4-2), kann aus der Beobachtung der Umlagerung **163b**→**161b** gefolgert werden, dass auch die Iminiumionen **161a,d-f** energetisch günstiger sind als die Ammoniumionen **163a,d-f**. Da **163a,d-f** die entsprechende Umlagerung zu **161a,d-f** nicht eingehen, muss gefolgert werden, dass die isolierten Gemische der Amine **162a,d-f** und **164a,d-f** durch kinetische Produktkontrolle entstehen.

Da im Falle des *p*-methylsubstituierten  $\alpha$ -Methylstyrols **110c** die Frage der thermischen Umlagerung nicht überprüft worden ist, kann der erhöhte Anteil an **164c** entweder durch partielle Isomerisierung oder durch den Einfluss der *p*-Methylgruppe auf das kinetisch kontrollierte Produktverhältnis gedeutet werden.

## 5 Kinetische Messungen

### 5.1 Hintergrund und Messmethode

Im Sinne einer systematischen Untersuchung der Reaktionen des Dibenzylmethylenammoniumions **23** ist die kinetische Vermessung bestimmter Reaktionen zur Beurteilung der Reaktivität dieses Ions von großem Interesse. Dies gilt insbesondere dann, wenn mit Hilfe dieser Messungen Aussagen über die Mechanismen der beobachteten Reaktionen gemacht werden können.

Die Einteilung verschiedener Substanzklassen in eine allgemeine Reaktivitätsskala gelang *Mayr* und *Patz*.<sup>[109]</sup> Durch die systematische Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Benzhydrylkationen mit neutralen Nucleophilen konnte die Gleichung 4.1 für die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen abgeleitet werden, die für zahlreiche Reaktionen gültig ist.

$$\log k(20^{\circ}\text{C}) = s(E + N) \quad 4.1$$

Die Parameter für die betrachteten Nucleophile (Nucleophilieparameter  $N$  und Steigungsparameter  $s$ ) und Elektrophile (Elektrophilieparameter  $E$ ) sind dabei voneinander unabhängig, so dass mit Hilfe obiger Gleichung Geschwindigkeitskonstanten abschätzbar sind. Gleichung 4.1 gilt aber nur dann, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der beobachteten Reaktion nur eine einzige  $\sigma$ -Bindung ausgebildet wird.

Für die Bestimmung des Elektrophilieparameters des Iminiumions **23** sind Reaktionen mit solchen Nucleophilen geeignet, die dieser Voraussetzung genügen; En-Reaktionen können dafür nicht herangezogen werden, da sie möglicherweise konzertiert verlaufen.

Durch die Bestimmung des  $E$ -Parameters von **23** lassen sich allerdings Aussagen über den Mechanismus der En-Reaktionen machen. Geht man von einem stufenweisen Mechanismus aus, und nimmt man an, dass die Bildung einer carbokationischen Zwischenstufe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, so lässt sich mit Hilfe bekannter  $N$ -,  $s$ - und  $E$ -Parameter aller beteiligten Reaktanten nach Gleichung 4.1 eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ber}}$  berechnen. Im Falle einer stufenweisen Reaktion muss diese im Rahmen der Genauigkeit der Linearen Freien Enthalpiebeziehung 4.1 mit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{gem}}$  übereinstimmen. Beim konzertierten Verlauf der Reaktion hingegen muss die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{gem}}$  größer sein als die berechnete Konstante  $k_{\text{ber}}$ , da die Reaktion sonst stufenweise verlaufen würde.<sup>[110]</sup>

Bisher existieren nur wenige kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von Iminiumionen. Es wurden Untersuchungen zur Lebensdauer von Iminiumsalzen in wässrigen Lösungen beschrieben<sup>[111]</sup>, ebenso wie Geschwindigkeiten der Bildung und Hydrolyse verschiedener cyclischer Iminiumsalze.<sup>[112]</sup>

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen verschiedener Iminiumionen mit ungeladenen Nucleophilen wurden schließlich systematisch von *Mayr* und *Ofial* vermessen. Unter Verwendung der in Gleichung 4.1 beschriebenen Linearen Freien Enthalpiebeziehung gelang die Einordnung dieser Iminiumsalze in die von *Mayr* und *Patz* erstmals aufgestellte Reaktivitätsskala.<sup>[113]</sup>

Das *N,N*-Dimethyl(*p*-methylbenzyliden)ammoniumion wurde von *Würthwein* ebenfalls in die Skala von *Mayr* und *Patz* eingeordnet und ist mit einem *E*-Parameter von -10.43 zwei bis drei Größenordnungen weniger elektrophil als das entsprechende Methylenammoniumion.<sup>[114]</sup>

Das Iminiumion **23** weist im UV-Spektrum nur Absorptionen der aromatischen Substituenten auf. Da diese sich während der Reaktion nicht ändern, sind die in der Arbeitsgruppe etablierten photometrischen Methoden der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten zur Verfolgung der Reaktionen ungeeignet. Konduktometrische Methoden scheiden ebenfalls aus, da Edukte und Produkte jeweils die gleiche Ladung aufweisen. Die Verfolgung der Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ist hier angebracht, da die Integralhöhe eines Signals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum proportional der Konzentration dieser Verbindung in der Reaktionslösung ist. Die zeitabhängige Veränderung der Integralhöhen der Edukte und Produkte kann dabei direkt beobachtet werden. Sofern sich die zur Auswertung herangezogenen Signale nicht gegenseitig verdecken, kann auf diese Weise auch gut verfolgt werden, welche Produkte entstehen.

Die Reaktion eines Elektrophils  $E^+$  mit einem Nucleophil  $Nu$  zum Produkt  $P$  folgt gewöhnlich einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (Gleichung 4.3).



$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[E^+]}{dt} = k[E^+][Nu] \quad 4.3$$

Die Integration des Geschwindigkeitsgesetzes 4.3 ergibt Gleichung 4.4:

$$kt = \frac{1}{[Nu]_0 - [E^+]_0} \ln \left( \frac{[E^+]_0}{[Nu]_0} \cdot \frac{[Nu]_0 - [P]_t}{[E^+]_0 - [P]_t} \right) \quad 4.4$$

$[Nu]_0$  und  $[E^+]_0$  sind hier die Konzentrationen von Nucleophil und Iminiumion zum Zeitpunkt  $t = 0$ ,  $[P]_t$  die Konzentration des Produktes zum Zeitpunkt  $t$ . Die Differenzkonzentration  $\Delta$  (Gleichung 4.5) ist immer positiv, da stets ein Überschuss an Nucleophil eingesetzt wird. Die Konzentrationen von Nucleophil und Elektrophil zum Zeitpunkt  $t$  lassen sich jeweils durch die Differenzen der Anfangskonzentrationen und der aktuellen Produktkonzentrationen ausdrücken (Gleichungen 4.6 und 4.7).

$$\Delta = [Nu]_0 - [E^+]_0 \quad 4.5$$

$$[Nu]_t = [Nu]_0 - [P]_t \quad 4.6$$

$$[E^+]_t = [E^+]_0 - [P]_t \quad 4.7$$

Durch Einsetzen dieser Gleichungen lässt sich Gleichung 4.4 so umformen, dass sie nur noch die bekannten Ausgangskonzentrationen von Nucleophil und Elektrophil sowie die durch die Messung zugängliche Elektrophilkonzentration zur Zeit  $t$  enthält (Gleichung 4.8).

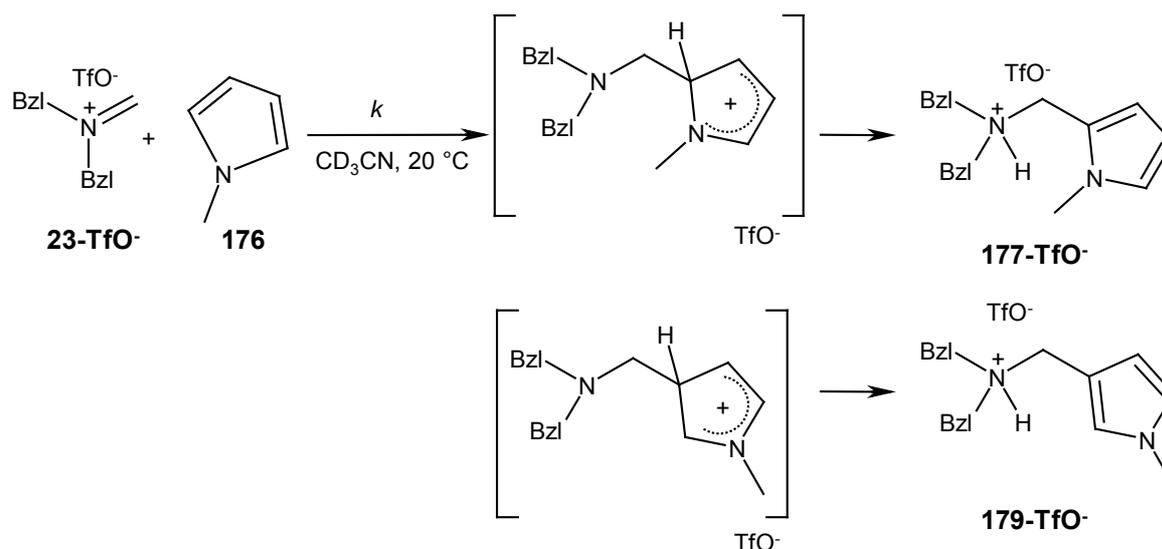
$$kt = Y = \frac{1}{\Delta} \ln \left( \frac{[E^+]_0 ([E^+]_t + \Delta)}{([E^+]_0 + \Delta) [E^+]_t} \right) \quad 4.8$$

Trägt man den Term  $Y$  in Gleichung 4.8 gegen die Zeit  $t$  auf, erhält man eine Gerade, sofern die beobachtete Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgt. Aus der Steigung dieser Gerade lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ermitteln.

## 5.2 Kinetische Messungen der Reaktionen des Dibenzylmethylenammoniumions

### 5.2.1 Strukturaufklärung der Produkte

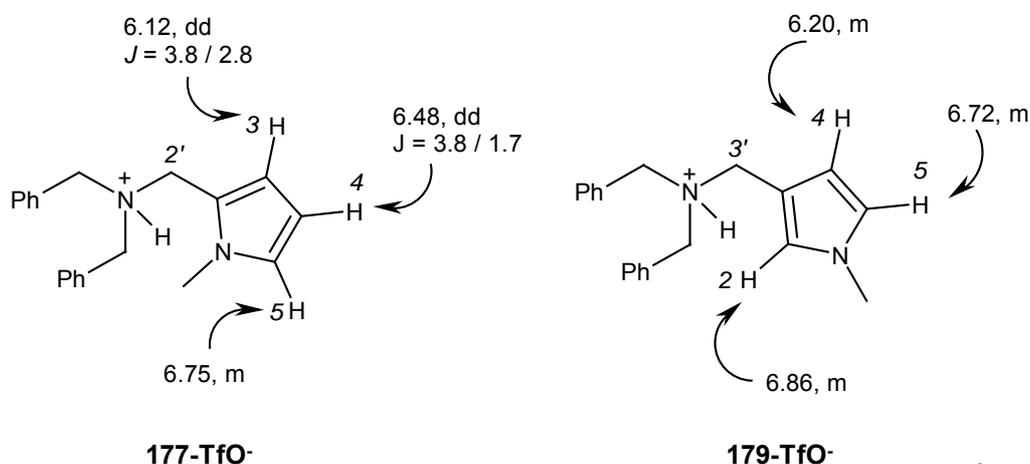
Wie bereits erwähnt, eignen sich zur Bestimmung des Elektrophilieparameters  $E$  eines Kations nach Gleichung 4.1 nur Reaktionen, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur eine  $\sigma$ -Bindung geknüpft wird. Für die Bestimmung des Elektrophilieparameters des Dibenzylmethylenammoniumions **23** bieten sich dafür Umsetzungen mit Heteroarenen an. Zur Bestimmung des Elektrophilie-Parameters  $E$  von **23-TfO<sup>-</sup>** wurden die Geschwindigkeiten der Reaktionen mit den Heteroarenen *N*-Methylpyrrol (**176**) und 2-Methylfuran (**181**) bestimmt. In [Schema 5-1](#) ist die Reaktion des Iminiumsalzes **23-TfO<sup>-</sup>** mit **176** gezeigt.



### Schema 5-1

Für diese Reaktionen wird der in [Schema 5-1](#) dargestellte Mechanismus einer elektrophilen aromatischen Substitution angenommen. Das Dibenzylmethylenammoniumion **23** wird zunächst von *N*-Methylpyrrol (**176**) angegriffen. In einer schnellen Folgereaktion wird ein Proton zum Stickstoff übertragen, wodurch die Aromatizität wiederhergestellt und ein quartäres Ammoniumsalz ausgebildet wird.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Primärprodukte der Umsetzungen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **176** sind im Bereich von  $\delta = 6.0 - 6.9$  sechs aromatische CH-Signale zu erkennen. Die Signale erscheinen im Verhältnis 2 : 1 und lassen sich zwei getrennten Produkten zuordnen, da sie untereinander keine Kopplungen im  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum aufweisen. Dies legt den Schluss nahe, dass die in [Schema 5-1](#) dargestellten Produkte **177-TfO<sup>-</sup>** und **179-TfO<sup>-</sup>** entstanden sind. Da in den COSY-Spektren nicht alle Kopplungen sichtbar sind, gelang die Zuordnung zu einzelnen Protonen der Produkte ([Abbildung 23](#)) durch den Vergleich mit einem Spektren-Simulationsprogramm.



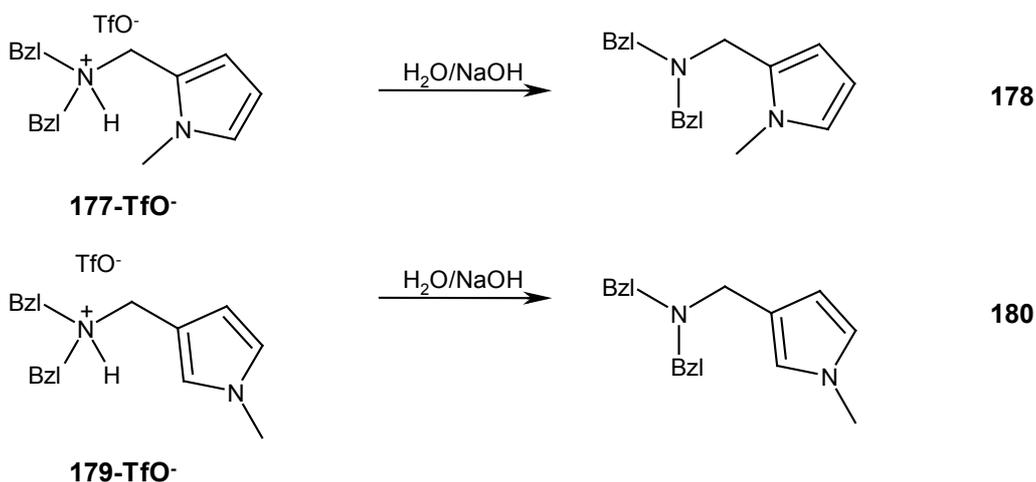
**Abbildung 23** Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **177-TfO<sup>-</sup>** und **179-TfO<sup>-</sup>**

Das Signal mit der chemischen Verschiebung  $\delta = 6.48$  wird der Position 4 der Verbindung **177-TfO<sup>-</sup>** zugeordnet. Es stellt ein Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten  $J = 3.8$  und  $1.7$  dar. Erstere Kopplungskonstante findet sich im Signal bei  $\delta = 6.12$  wieder, welches durch den Vergleich mit einem simulierten Spektrum 3-H zugeordnet wird. Die Feinaufspaltung des Signals zum Dublett von Dubletts ( $J = 3.8$  und  $2.8$ ) resultiert aus den Kopplungen zu 4-H ( $J = 3.8$ ) und 5-H ( $J = 2.8$ ). Das 5-H-Signal bei  $\delta = 6.75$  erscheint als überlagertes Multiplett, so dass eine Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

Obwohl die Zuordnung dieser Signale letztlich nicht sicher ist, stammen sie in jedem Fall von der Hauptkomponente **177**.

Die restlichen Signale im Bereich von  $\delta = 6-7$  werden der Verbindung **179-TfO<sup>-</sup>** zugeordnet. Da die verschiedenen Kopplungskonstanten klein und sehr ähnlich sind, lassen sich nur Multipletts beobachten. Durch den Vergleich mit einem simulierten Spektrum können jedoch auch hier Zuordnungen getroffen werden. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei  $\delta = 6.86$  wird dem Wasserstoffatom an Position 2 zugeordnet, da es im COSY-Spektrum keine Kopplung zu anderen Signalen dieses Bereiches aufweist. Im <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-Spektrum lässt sich hier auch eine Kopplung zu 3'-H beobachten. Die Signale gleicher Intensität bei  $\delta = 6.20$  und  $\delta = 6.72$ , die ebenfalls miteinander korrelieren, werden von den Protonen 4-H bzw. 5-H verursacht.

Nach Hydrolyse des Produktgemisches der Umsetzung von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **176** lassen sich wiederum zwei Produkte nachweisen (Schema 5-2).



Schema 5-2

Die Signale der heteroaromatischen Protonen der Amine **178** und **180** lassen sich im Gegensatz zu den Signalen der Ionen **177** und **179** nicht einzeln auflösen: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz erkennt man drei Multipletts bei  $\delta = 5.88$ ,  $5.98$  und  $6.61$ .

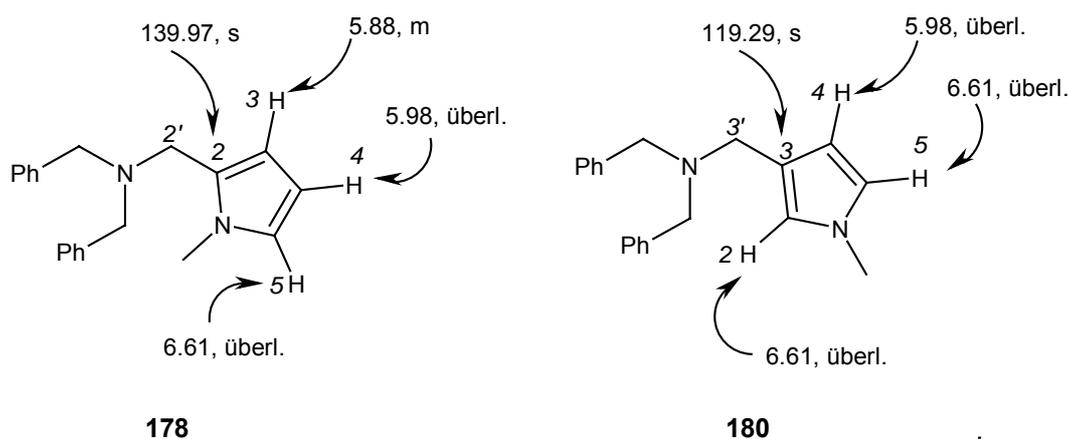


Abbildung 24 Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **178** und **180**

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches weist die Zahl der Signale auf das Vorliegen zweier Produkte hin. Im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum zeigt das Multiplett bei  $\delta = 5.88$  nur einen Cross-Peak zu einem  $^{13}\text{C}$ -Signal. Es handelt sich dabei um ein Signal der Hauptkomponente und der anteilige Integralwert eines Protons von **178** kann ermittelt werden; die Verbindungen **178** und **180** entstehen im Verhältnis 71 : 29. Die Multipletts bei  $\delta = 5.98$  und 6.61 zeigen Cross-Peaks zu zwei bzw. drei  $^{13}\text{C}$ -Signalen. Die Zuordnung zu den heteroaromatischen Protonen der Verbindungen **178** bzw. **180** (Abbildung 24) lässt sich durch den Vergleich mit simulierten NMR-Spektren treffen.

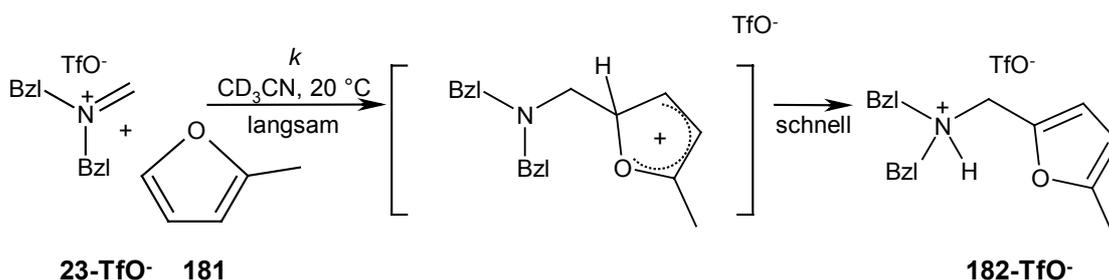
Im heteroaromatischen Bereich ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 119.29$  zu erkennen. Eine derartige Hochfeldverschiebung wird bei Pyrrolen in  $\beta$ -Position beobachtet.<sup>[57]</sup> Damit ist dieses Singulett ein deutlicher Hinweis auf das 3-substituierte Pyrrol **180**. Im Falle des Amins **178** ist das aromatische Singulett wesentlich tieffeldverschobener und erscheint bei  $\delta = 139.97$ .

Im aliphatischen Bereich zwischen  $\delta = 3.20$  und 3.60 belegen sechs Singuletts die Existenz der beiden Verbindungen **178** und **180**: Die Signale aller  $\text{NCH}_2$ -Gruppen sowie die *N*-Methylgruppen sind in diesem Bereich zu erwarten. Da die Signallöhen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum näherungsweise dem Produktverhältnis entsprechen, wurden Signale höherer Intensität der Verbindung **178** zugeordnet. Durch Analyse eines korrelierten  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum können die entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zugeordnet werden.

Die Substitution an Position  $\beta$  eines Fünfring-Heteroaromaten wird im allgemeinen nicht erwartet<sup>[115]</sup>, nimmt aber in der Reihe Furan < Pyrrol < *N*-Methylpyrrol (**176**) zu<sup>[116]</sup> und wird auf eine sterische Behinderung des Angriffs durch die Methylgruppe zurückgeführt. Dies lässt sich durch die Beobachtung stützen, dass die Bromierung von *N*-Benzylpyrrol vorwiegend in  $\beta$ -Position stattfindet.<sup>[117]</sup> Die Bromierung oder Chlorierung unterschiedlich *N*-substituierter Pyrrole<sup>[118]</sup> ergab ebenso  $2/3$ -Produktgemische, ebenso wie die Nitrierung von **176**.<sup>[119]</sup> Ähnlich den in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionen des Iminiumions **23** mit **176** wurden Vilsmeier-Haack-Chloroacetylierungen von *N*-substituierten Pyrrolen beschrieben. In diesen Fällen ist die elektrophile Spezies ebenfalls ein

Iminiumion und auch hier konnten 3-Substitutionsprodukte von **176** erhalten werden, die zwischen 50 und 80 % des Produktgemisches ausmachten.<sup>[120]</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden über die Pivaloylierung im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion beschrieben.<sup>[121]</sup> Hier wird auch die Umlagerung der 2- in die 3-Verbindung beobachtet und die höhere thermodynamische Stabilität der letzteren postuliert. Derartige säurekatalysierte Umlagerungen finden sich auch bei verschiedenen anderen *N*-Methylpyrrolyl-aryl/alkyl-ketonen<sup>[122]</sup>, -sulfonen<sup>[123]</sup> bzw. -sulfiden.<sup>[124]</sup>

Im Gegensatz dazu ergibt die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit 2-Methylfuran (**181**) nur das Produkt **182-TfO<sup>-</sup>** (Schema 5-3).



Schema 5-3

Die aromatischen Protonen des Ions **182** lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als getrennte Multipletts bei den chemischen Verschiebungen  $\delta = 6.13$  und  $6.58$  nachweisen (Abbildung 25).

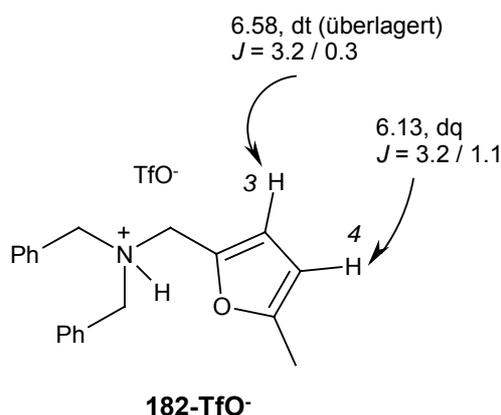


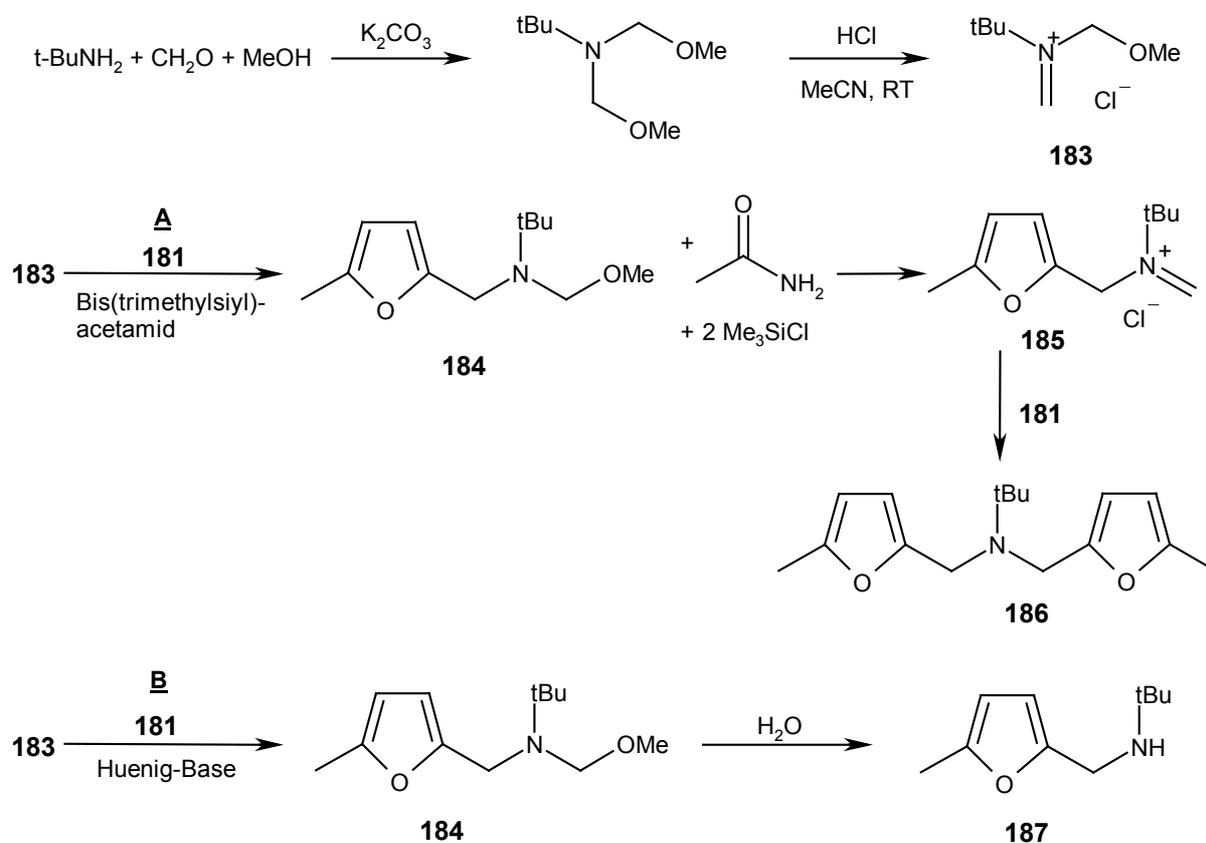
Abbildung 25 Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindung **182-TfO<sup>-</sup>**

Die Signale der Protonen 3-H und 4-H lassen sich hier nur zum Teil genau auflösen. Das Signal des Protons 3-H ( $\delta = 6.58$ ) ist durch die vicinale Kopplung zu 4-H zum Dublett aufgespalten ( $J = 3.2$ ). Eine zusätzliche Triplett-Feinaufspaltung, deren Konstante mit 0.3 Hz sehr klein ist, ergibt sich durch die allylische Kopplung zur  $\text{NCH}_2$ -Gruppe. Die zugrunde liegende Triplett-Struktur ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Signal nicht gut zu erkennen.

Das Signal des Wasserstoffatoms 4 ( $\delta = 6.13$ ) weist neben der  $^3J$ -Kopplung ( $J = 3.2$ ) eine allylische Kopplung zur Methylgruppe auf ( $^4J = 1.1$ ). Das Signal erscheint also Dublett von Quartetts. Diese Struktur kann aufgrund der größeren  $^4J$ -Kopplungskonstante gut im 400MHz-NMR-Spektrum aufgelöst werden.

Reaktionen von Methylenammoniumionen mit 2-Methylfuran (**181**) wurden von *Heaney* beschrieben.<sup>[125]</sup> *N,O*-Acetale sekundärer oder primärer Amine als Vorläufer von Iminiumsalzen wie **183** reagieren hier in einer Aminomethylierung mit **181**. Dabei wird meist zusätzlich das Produkt einer zweifachen Aminomethylierung erhalten.

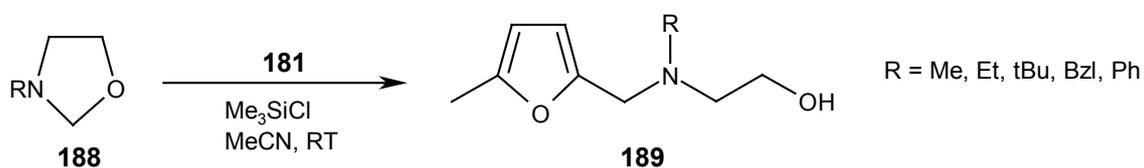
Diese tritt vor allem dann ein, wenn dem Reaktionsgemisch Bis(trimethylsilyl)acetamid zugegeben wird. Entscheidend ist dabei, dass bei der Darstellung von **183** Salzsäure in der Reaktionsmischung verbleibt, die aus dem silylierten Acetamid reaktives Chlortrimethylsilan bilden und damit die Abspaltung eines weiteren Silylethers aus dem primären Aminomethylierungsprodukt **184** einleiten kann (Weg **A**). Das dabei gebildete Iminiumsalz **185** reagiert mit einem weiteren Molekül **181**, was nach wässriger Aufarbeitung zu dem tertiären Amin **186** führt. Die Zugabe einer schwach-nucleophilen Base (Weg **B**) zum Reaktionsgemisch verhindert diesen Reaktionsweg. Nach wässriger Aufarbeitung wird nur das sekundäre Amin **187** erhalten (Schema 5-4).<sup>[125]</sup>



Schema 5-4 <sup>[125]</sup>

Durch Variation der Versuchsbedingungen lässt sich hier also das Produktverhältnis steuern.

Durch den Einsatz von Oxazolidinen **188** als cyclische Iminiumsalz-Vorstufen lassen sich so ethanoyl-substituierte Mannich-Basen **189** darstellen (Schema 5-5).<sup>[126]</sup>



Schema 5-5<sup>[126]</sup>

## 5.2.2 Durchführung der Messungen

Da für die kinetischen Messungen eine homogene Lösung aller Reaktionspartner vorliegen muss, wurde Dibenzylmethylenammonium-triflat (**23-Tfo<sup>-</sup>**) verwendet, das in deuteriertem Acetonitril besser löslich ist als das Pentachlorostannat **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**. Für die Messung wurden jeweils 0.7 mL einer Maßlösung des *N,O*-Acetals **22** mit einer äquimolaren Menge an Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versetzt und die Ionisierung durch Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums nachgewiesen. Das Nucleophil wird anschließend zugespritzt und die Mischung ca. 10 sec gut geschüttelt. Danach werden in definierten Zeitabständen bei 20 °C <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Einen Ausschnitt aus der Verfolgung der Reaktion von **23-Tfo<sup>-</sup>** mit **181** zeigt [Abbildung 26](#) (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur jedes dritte der gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren abgebildet).

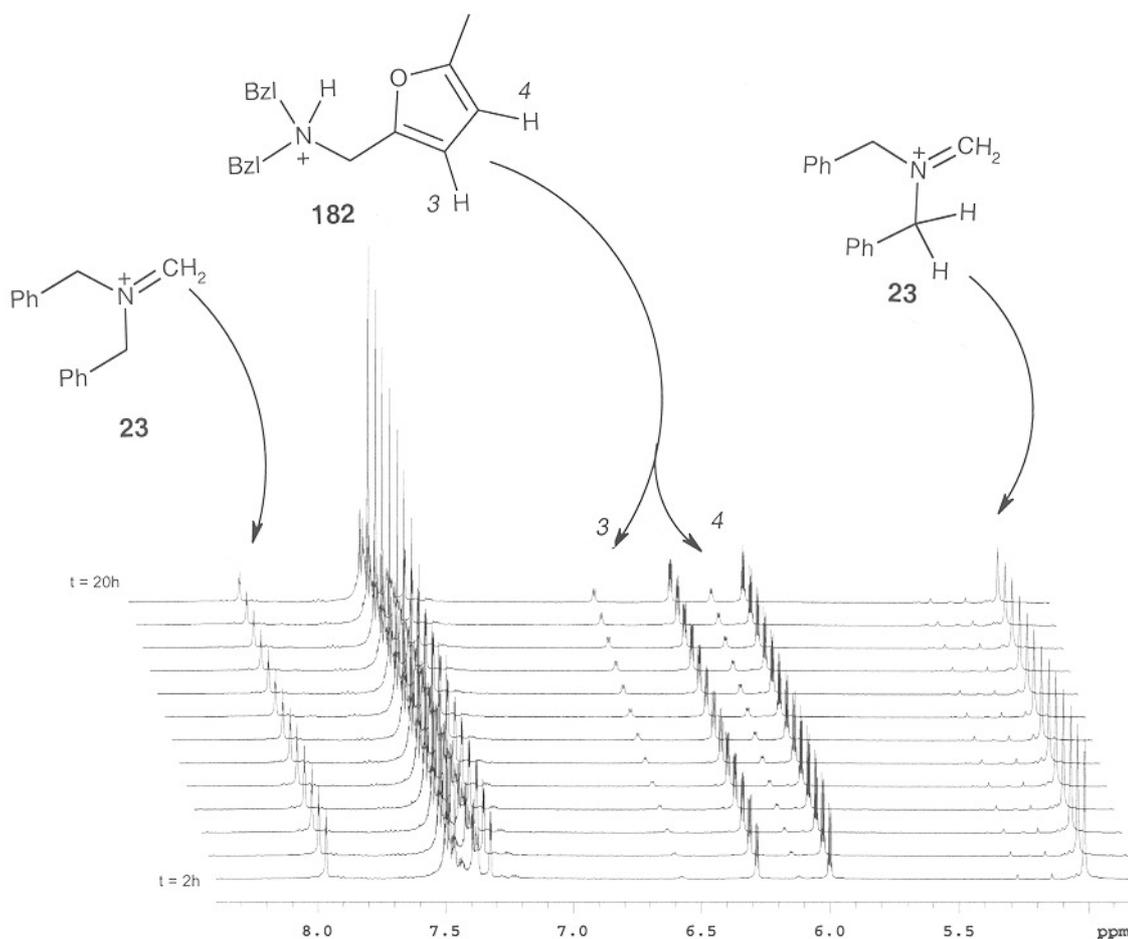


Abbildung 26 Ausschnitt aus der NMR-kinetischen Verfolgung der Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **181**

Im Verlauf der NMR-Messungen erkennt man, dass die Signale der Protonen *3* und *4* des Produktes **182-TfO<sup>-</sup>** ( $\delta = 6.58$  und  $6.13$ ) an Intensität zunehmen. Die Signale des Iminiumions **23** bei  $\delta = 5.03$  (benzyliche CH<sub>2</sub>) und  $7.99$  (=CH<sub>2</sub>) nehmen hingegen im Lauf der Zeit ab. Die Signale der Überschusskomponente **181** ( $\delta = 5.99$  und  $6.29$ ) nehmen ebenfalls ab, werden aber nicht zur Auswertung herangezogen.

Die Auswertung der Integrale der Signale von **23-TfO<sup>-</sup>** und **182-TfO<sup>-</sup>** liefert Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Abnahme des Elektrophils.

In Abbildung 27 ist die Auftragung eines derartigen Verlaufs für die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **176** dargestellt.

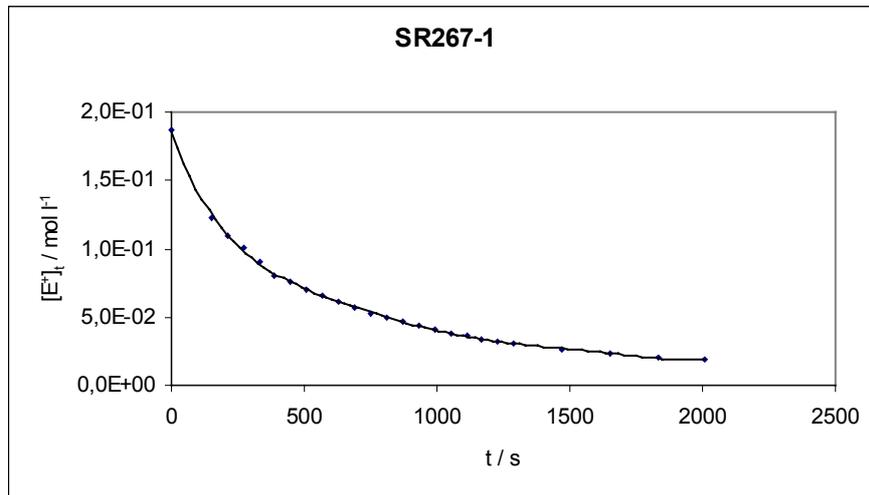


Abbildung 27 Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit *N*-Methylpyrrol (**176**)

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wird der Term  $Y$  (Gleichung 4.8) gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung dieser Geraden (Abbildung 28) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante ermitteln.

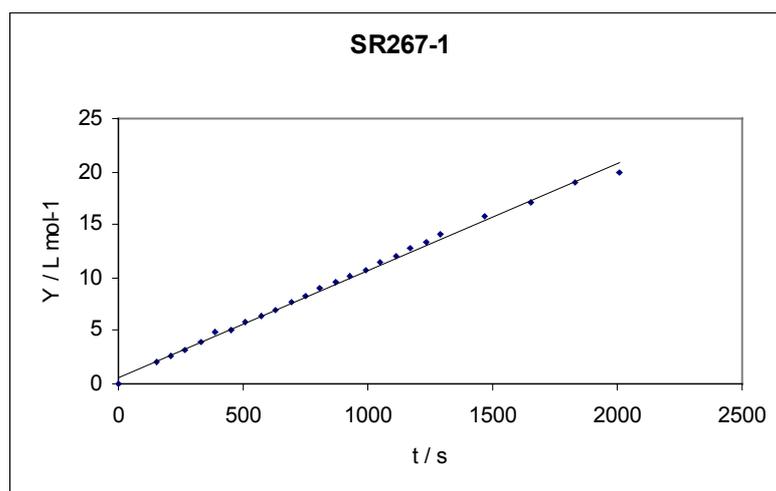


Abbildung 28 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit *N*-Methylpyrrol (**176**)

### 5.2.3 Bestimmung des Elektrophilieparameters $E$

Bei der Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **176** entstehen die beiden Produkte **177-TfO<sup>-</sup>** und **179-TfO<sup>-</sup>**. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante wird im Verhältnis der gebildeten Produkte auf die Geschwindigkeitskonstanten der parallelen Reaktionen aufgespalten. Für die Reaktion des Elektrophils  $E^+$  mit dem Nucleophil Nu zu den Produkten  $P_1$  und  $P_2$  ergeben sich folgende Zusammenhänge (Gleichungen 4.9 bis 4.11)

$$k = k_{P_1} + k_{P_2} \quad 4.9$$

wobei

$$k_{P_1} = \frac{[P_1]}{[P_1] + [P_2]} \cdot k \quad \text{und} \quad k_{P_2} = \frac{[P_2]}{[P_1] + [P_2]} \cdot k \quad 4.10 \text{ und } 4.11$$

Mit Hilfe der Gleichungen 4.10 und 4.11 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Einzelreaktionen aus dem Produktverhältnis und der Gesamtgeschwindigkeitskonstante ermitteln.

Tabelle 5-1 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit *N*-Methylpyrrol (**176**) und 2-Methylfuran (**181**)

<b>[23-TfO<sup>-</sup>]<sub>0</sub></b> / mol L <sup>-1</sup>	<b>[Nu]<sub>0</sub></b> / mol L <sup>-1</sup>	<b>Umsatz</b> / %	<b><math>k</math> (20 °C)</b> / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<b><math>k_{P_1}</math> (20 °C)</b> / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<b><math>k_{P_2}</math> (20 °C)</b> / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<i>N</i> -Methylpyrrol ( <b>176</b> )		Verhältnis <b>177 : 179</b>			
1.51 × 10 <sup>-1</sup>	1.96 × 10 <sup>-1</sup>	64 : 36	89	5.88 × 10 <sup>-2</sup>	3.76 × 10 <sup>-2</sup>
1.49 × 10 <sup>-1</sup>	2.98 × 10 <sup>-1</sup>	68 : 32	97	5.10 × 10 <sup>-2</sup>	3.45 × 10 <sup>-2</sup>
1.50 × 10 <sup>-1</sup>	2.25 × 10 <sup>-1</sup>	66 : 34	87	4.84 × 10 <sup>-2</sup>	3.17 × 10 <sup>-2</sup>
1.50 × 10 <sup>-1</sup>	2.55 × 10 <sup>-1</sup>	65 : 35	97	4.36 × 10 <sup>-2</sup>	2.80 × 10 <sup>-2</sup>
1.74 × 10 <sup>-1</sup>	2.08 × 10 <sup>-1</sup>	68 : 32	96	6.57 × 10 <sup>-2</sup> a)	4.30 × 10 <sup>-2</sup>
<i>2</i> -Methylfuran ( <b>181</b> )					
1.75 × 10 <sup>-1</sup>	3.51 × 10 <sup>-1</sup>		40	1.80 × 10 <sup>-4</sup>	
1.74 × 10 <sup>-1</sup>	4.35 × 10 <sup>-1</sup>		39	2.03 × 10 <sup>-4</sup>	
1.69 × 10 <sup>-1</sup>	5.08 × 10 <sup>-1</sup>		43	2.50 × 10 <sup>-4</sup>	
1.94 × 10 <sup>-1</sup>	2.91 × 10 <sup>-1</sup>		56	4.39 × 10 <sup>-5</sup> b)	
1.95 × 10 <sup>-1</sup>	2.53 × 10 <sup>-1</sup>		32	2.06 × 10 <sup>-5</sup> b)	

a) Dieser Wert wird nicht für die Berechnung der gemittelten Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 5-2 einbezogen.

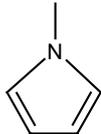
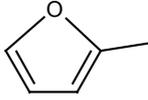
b) Diese beiden Werte werden in Tabelle 5-2 separat ausgewertet.

Es ist fraglich, ob bei den offensichtlichen Schwankungen der in [Tabelle 5-1](#) zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten der Begriff der Geschwindigkeitskonstante und die Angabe eines gemittelten Elektrophilieparameters  $E$  zweckmäßig ist. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass kinetische Messungen von Iminiumion-Reaktionen schlecht reproduzierbar sind.<sup>[127]</sup> Wie die Messungen mit *N*-Methylpyrrol (**176**) zeigen, wirkt sich die Konzentration der Salze auf die Geschwindigkeitskonstante aus. Diese Konzentration ist bei der NMR-kinetischen Verfolgung der Reaktionen ohnehin höher als dies beispielsweise bei photometrischen Verfahren der Fall ist. Messungen mit verdünnteren Lösungen könnten hier zu besser reproduzierbaren Werten führen.

Darüber hinaus wurde auch über die Störungen derartiger Messungen durch die Ausbildung von Kontaktionen-Paaren berichtet.<sup>[128]</sup> Die Ionenpaarung tritt vor allem bei basischen Gegenionen (z. B.  $\text{Cl}^-$ ) auf und kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Je stärker Gegenionen an die Protonen der Iminium-Methylengruppe koordinieren, desto entschirmt erscheint das Signal dieser Gruppe im NMR-Spektrum. Diese Effekte konnten auch für Iminium-Triflate nachgewiesen werden und verringern die Reaktivität der eingesetzten Salze gegenüber Nucleophilen. Wahrscheinlich spielen derartige Effekte auch im Falle der vorgestellten Messungen eine Rolle.

Da diese Beobachtungen offenbar auf komplexere Verhältnisse hinweisen, soll hier statt eines Elektrophilieparameters lediglich der Reaktivitätsbereich des Elektrophils abgeschätzt werden, wobei für die Reaktion mit 2-Methylfuran (**181**) zwei verschiedene gemittelte Geschwindigkeitskonstanten angegeben werden ([Tabelle 5-2](#)).

[Tabelle 5-2](#) Abschätzung der Elektrophilie des Salzes **23-TfO<sup>-</sup>**

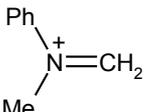
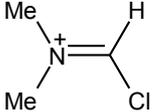
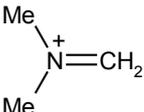
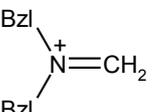
Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	$k(20\text{ °C}) / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\lg k$	<i>E</i>
 <b>176</b>	5.58	1.03 <sup>[129]</sup>	$(5.05 \pm 0.63) \times 10^{-2}$	-1.30	-6.8
 <b>181</b>	3.61	1.11 <sup>[129]</sup>	$(2.11 \pm 0.36) \times 10^{-4}$ $(3.23 \pm 1.66) \times 10^{-5}$	-3.67 -4.49	-6.9 -7.6

Der Wert von  $E = -6.8$  bis  $E = -7.7$  für **23-TfO<sup>-</sup>** ist vergleichbar mit dem früher bestimmten Elektrophilieparameter des *N,N*-Dimethyliminiums **95**.<sup>[130]</sup>



beispielsweise (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) oder Silylenolether fallen. Ersteres reagiert aber, wie bereits gezeigt, in einer konzertierten En-Reaktion mit **23**. Da weiterhin auch für die Reaktionen von Iminiumionen mit Silylenolethern Mehrzentrenprozesse formuliert worden sind, bei denen im Übergangszustand auch eine Wechselwirkung zwischen dem Iminium-Stickstoff und dem Silicium-Zentrum erfolgt,<sup>[127]</sup> stehen keine weiteren geeigneten Referenznucleophile zur Bestimmung des *E*-Parameters von **23** zur Verfügung.

Tabelle 5-3 Elektrophilieparameter von Iminiumionen <sup>[130, 129]</sup>

Iminiumsalz	<i>E</i>
	-5.2
	-5.8
 <p style="text-align: center;"><b>95</b></p>	-6.7
 <p style="text-align: center;"><b>23</b></p>	-6.8 —7.6

Das Dibenzylmethylenammoniumion **23** gehört zu den reaktionsträgeren Vertretern seiner Substanzklasse (Tabelle 5-3).

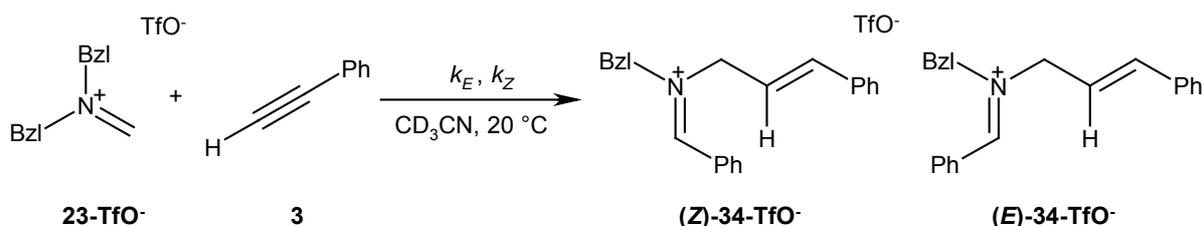
#### 5.2.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ausgewählter En-Reaktionen

Betrachtet man die Nucleophilie-Parameter *N* der in der En-Reaktion mit **23** reagierenden  $\pi$ -Nucleophile (Abbildung 29), so erkennt man, dass einige der in den Abschnitten 2.4 (S. 26) und 3.2 (S. 61) diskutierten Reaktionen nicht stufenweise verlaufen können. Aus dem Nucleophilieparameter von *N* = 1.79 (*s* = 0.94 <sup>[129]</sup>) für Allyltrimethylsilan (**77**) und dem Elektrophilieparameter für **23** erhält man nach Gleichung 4.1 Geschwindigkeitskonstanten von  $k = 1.79 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $k = 3.10 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Allyltrimethylsilan (**77**) würde also im Fall einer stufenweisen Reaktion bei Raumtemperatur mit diesen Salzen mit einer Halbwertszeit von etwa 100 bis 600 h (bei  $c_0(\mathbf{48}) = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ) reagieren.

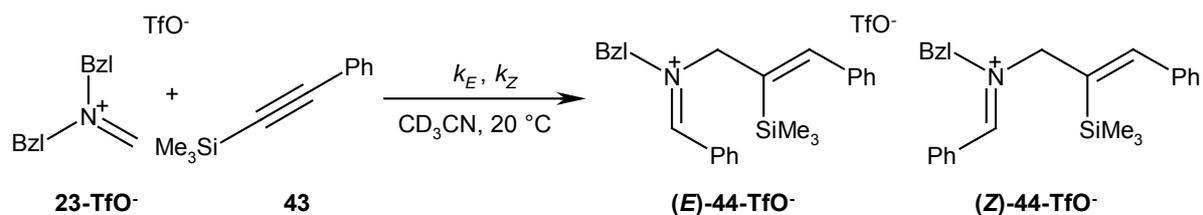
Ein vergleichbarer Ansatz von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Norbornen (**105**) ( $N = -0.12$ ;  $s = 1$ , <sup>[131]</sup>) würde bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von mindesten zwei Jahren benötigen.

Die deutlich kürzeren Reaktionszeiten sind wichtige Hinweise auf den konzertierten Verlauf dieser En-Reaktionen.

Um die Konzertiertheit solcher Reaktionen detaillierter zu erfassen, wurden die Reaktionen von **23-TfO**<sup>-</sup> mit Phenylacetylen (**3**) und Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) kinetisch vermessen. Durch Variation der Elektrophil- und Nucleophil-Konzentrationen wurde gezeigt, dass die Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgen. Als Produkte der En-Reaktionen entstehen dabei die (*E*)/(*Z*)-Gemische der Iminiumionen **34** und **44**, die sich durch ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren jeweils gut voneinander unterscheiden lassen. Die partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen, die zu den in Schema 5-1 und Schema 5-2 gezeigten Produkten führten, wurden wiederum nach dem im vorigen Abschnitt geschilderten Verfahren aus der beobachteten Gesamtgeschwindigkeitskonstante ermittelt (Tabelle 5-1).



Schema 5-1



Schema 5-2

Die Produktverhältnisse von (*E*)/(*Z*)-**34-TfO**<sup>-</sup> sowie (*E*)/(*Z*)-**44-TfO**<sup>-</sup> werden in Abschnitt 2.4.2 (S. 31) erläutert.

Tabelle 5-1 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) und Phenylacetylen (**3**)

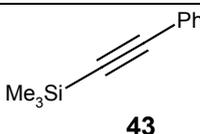
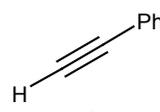
[ <b>23-TfO<sup>-</sup></b> ] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	[Nu] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	Umsatz / %	<i>k</i> (20 °C) / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>			
<i>Trimethylsilylphenylacetylen</i>		Verhältnis			<i>k<sub>Z</sub></i> (20 °C)	<i>k<sub>E</sub></i> (20 °C)
	<b>(43)</b>	<b>(Z): (E)<sup>a)</sup></b>			/ L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/ L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1.72 × 10 <sup>-1</sup>	2.58 × 10 <sup>-1</sup>	83 : 17	86	8.47 × 10 <sup>-4</sup>	7.28 × 10 <sup>-4</sup>	1.19 × 10 <sup>-4</sup>
1.56 × 10 <sup>-1</sup>	5.36 × 10 <sup>-1</sup>	82 : 18	45	9.10 × 10 <sup>-4</sup>	7.45 × 10 <sup>-4</sup>	1.65 × 10 <sup>-4</sup>
1.67 × 10 <sup>-1</sup>	3.25 × 10 <sup>-1</sup>	80 : 20	81	9.29 × 10 <sup>-4</sup>	7.39 × 10 <sup>-4</sup>	1.90 × 10 <sup>-4</sup>
<i>Phenylacetylen (3)</i>		Verhältnis			<i>k<sub>E</sub></i> (20 °C)	<i>k<sub>Z</sub></i> (20 °C)
		<b>(E): (Z)</b>			/ L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/ L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1.72 × 10 <sup>-1</sup>	2.58 × 10 <sup>-1</sup>	52 : 48	42	7.80 × 10 <sup>-5</sup>	4.08 × 10 <sup>-5</sup>	3.72 × 10 <sup>-5</sup>
1.68 × 10 <sup>-1</sup>	5.03 × 10 <sup>-1</sup>	52 : 48	89	6.98 × 10 <sup>-5</sup>	3.49 × 10 <sup>-5</sup>	3.49 × 10 <sup>-5</sup>
1.71 × 10 <sup>-1</sup>	3.42 × 10 <sup>-1</sup>	53 : 47	42	6.69 × 10 <sup>-5</sup>	3.50 × 10 <sup>-5</sup>	3.19 × 10 <sup>-5</sup>

a) Die (E)/(Z)-Konfiguration ist bei 2-silylsubstituierten Aminen wegen der höheren Priorität des Silylsubstituenten umgekehrt als bei allen anderen Aminen.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ist die Geschwindigkeitskonstante, mit der das Hauptprodukt **(Z)-44-TfO<sup>-</sup>** gebildet wird, vier- bis sechsmal so groß wie die, die für die Bildung von **(E)-44-TfO<sup>-</sup>** ermittelt wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten, die zu den (E)/(Z)-Isomeren des Salzes **34-TfO<sup>-</sup>** führen, sind hingegen annähernd gleich groß.

In Tabelle 5-2 werden die Mittelwerte der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den nach Gleichung 4.1 berechneten verglichen.

Tabelle 5-2 Gemessene und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzungen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) und Phenylacetylen (**3**)

Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	<i>k<sub>obs</sub></i> (20 °C) / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<i>k<sub>ber</sub></i> (20 °C) / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
	1.18	0.55 <sup>[132]</sup>	8.95 × 10 <sup>-4</sup>	3 - 8 × 10 <sup>-4</sup>
<b>43</b>				
	0.34	0.68 <sup>[129]</sup>	7.16 × 10 <sup>-5</sup>	1 - 4 × 10 <sup>-5</sup>
<b>3</b>				

Wie die Daten in Tabelle 5-2 zeigen, unterscheiden sich die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten *k<sub>obs</sub>* nicht wesentlich von den nach Gleichung 4.1 berechneten Geschwindigkeitskonstanten *k<sub>ber</sub>*. Für den Mechanismus der En-Reaktionen bedeutet dies, dass der Übergangszustand kaum von der

gleichzeitigen Ausbildung zweier neuer  $\sigma$ -Bindungen profitiert. Die Reaktionen verlaufen offenbar über einen stufenweisen oder einen konzertierten Mechanismus mit stark unsymmetrischem Übergangszustand.

## 6 Variationen am Stickstoff

### 6.1 Einleitung

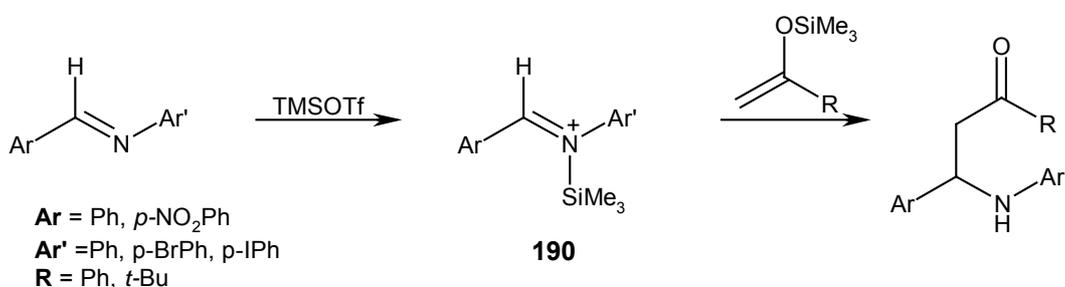
Auf dem Weg der Iminiumion-En-Reaktion lässt sich, wie gezeigt wurde, eine grosse Zahl verschiedener Amine in guten Ausbeuten darstellen. Interessant für die synthetische Anwendbarkeit der Reaktion ist auch, ob Iminiumsalze mit einer *N*-Silyl-Schutzgruppe ebenso reagieren. Auf diese Weise könnten sehr elegant primäre Allyl- bzw. Alkylamine dargestellt werden.

Um Bandbreite und Variabilität der zugänglichen Strukturen weiter zu vergrößern, können auch die Alkylreste des Methylenammoniumsalzes verändert werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, welche Produkte entstehen, wenn der Stickstoff mit unterschiedlichen Resten substituiert ist. Auch um den Mechanismus der Reaktion unter diesem Aspekt zu beleuchten, wurden verschiedene Iminiumsalze dieser Art dargestellt und mit reaktiven  $\pi$ -Systemen umgesetzt.

In [Abschnitt 3.1](#) (S. 15) wurde bereits beschrieben, dass der Einsatz von *N,N*-Dimethylinimiumionen dazu führt, dass die En-Reaktion mehrfach abläuft, wobei Produktgemische entstehen. Es stellt sich die Frage, an welcher Alkylgruppe die En-Reaktion eintritt, wenn Methylenammoniumsalze mit unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff eingesetzt werden.

### 6.2 *N*-Silyl-Versuche

*N*-Silylierte Iminiumsalze werden in der Literatur kaum erwähnt; es gibt einige Beispiele, in denen Spezies dieser Art intermediär auftreten, meist im Sinne einer Imin-Aktivierung. So werden beispielsweise aromatische Imine durch die Umsetzung mit Trifluormethansulfonäure-trimethylsilylester aktiviert und mit Silylenolethern umgesetzt. Wie [Schema 6-1](#) zeigt, wird dabei ein silyliertes Iminiumsalz **190** als Zwischenstufe postuliert.<sup>[133]</sup>



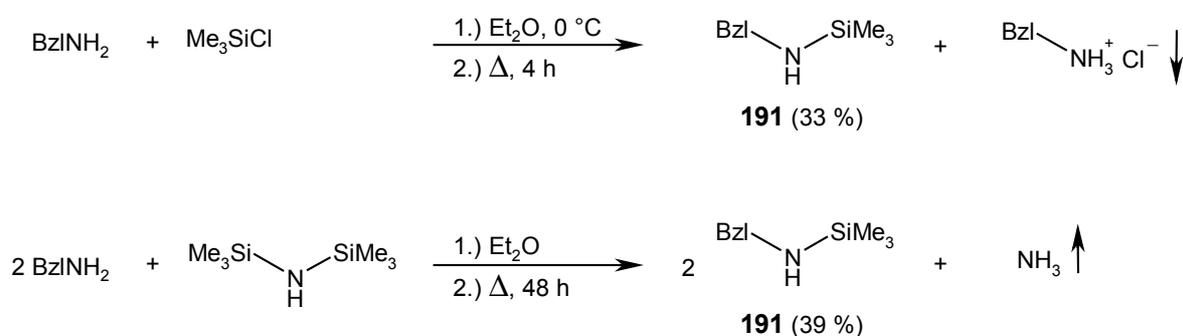
[Schema 6-1](#)

In einem Fall ( $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{Ph}$ ) konnte das Azomethinproton eines Iminiumions **190** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden ( $\delta = 9.34$ ).

In einem anderen Beispiel wird eine Mischung von Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester mit *N*-Benzyliden-*N*-methylamin als vorgefertigtes *N*-silyliertes Iminiumsalz bezeichnet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Verbindung zeigt ebenfalls ein für Iminiumionen typisches Signal bei  $\delta = 8.40$ .<sup>[134]</sup>

In dieser Arbeit wurde zur Darstellung silylierter Iminiumionen ein den bisher beschriebenen Umsetzungen analoger Weg eingeschlagen: Zur Ionisierung sollte ein *N*-silyliertes *N,O*-Acetal mit Lewis-Säure umgesetzt werden.

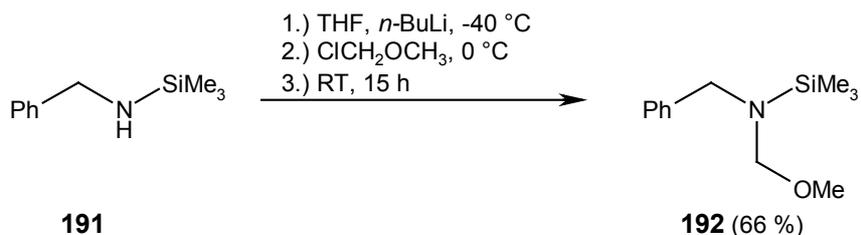
Als Silylierungsmittel für Benzylamin kam sowohl Chlortrimethylsilan als auch 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan zur Anwendung. Silylierungen dieser Art wurden mit vielfältigen Beispielen beschrieben (Schema 6-2).<sup>[135, 136]</sup>



### Schema 6-2

Wie Schema 6-2 zeigt, entsteht bei der Reaktion mit Chlortrimethylsilan Benzylaminhydrochlorid als Nebenprodukt. Dieses bildet einen Niederschlag, von dem das Produkt **191** schwer abzutrennen ist. Bei der Umsetzung mit Hexamethyldisilazan hingegen fällt Ammoniak als gasförmiges Nebenprodukt an und man erhitzt die Reaktionsmischung so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Hexamethyldisilazan hat hier also neben der bequemeren Abtrennung des gewünschten Produktes **191** auch eine bessere Atombilanz aufzuweisen, wobei sich dies nicht signifikant in den Ausbeuten der gereinigten Produkte niederschlug.

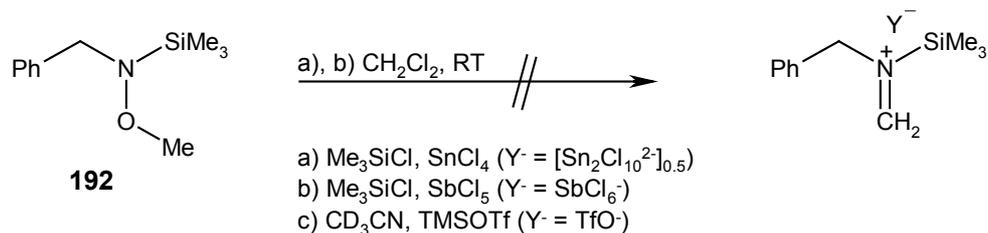
Die Umsetzung von *N*-Benzyl-*N*-trimethylsilylamin zum *N,O*-Acetal **192** wurde ebenfalls für vergleichbare Verbindungen beschrieben.<sup>[137]</sup> Hierbei wird das Amin zunächst mit Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Chlordimethylether umgesetzt, wie in Schema 6-3 dargestellt.



### Schema 6-3

Das Produkt lässt sich nicht destillativ reinigen: Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt es sich bei etwa 140 – 150 °C unter Bruch der NSi-Bindung. In den Destillationsfraktionen lassen sich nur nicht silylierte Zersetzungsprodukte nachweisen. Das Produkt liegt aber nach der Aufarbeitung bereits in hohem Reinheitsgrad vor, so dass es ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde. Die Zersetzung tritt auch ohne Erhitzen des Produktes auf, so dass es nicht lange gelagert werden kann.

Zur Ionisierung wurde wie bei allen bisher beschriebenen Umsetzungen das *N,O*-Acetal **192** in Dichlormethan gelöst und mit äquimolaren Anteilen Chlortrimethylsilan, Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid versetzt. Alternativ wurde die Ionisation von **192** mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versucht.



### Schema 6-4

Wie Schema 6-4 andeutet, gelang keine der durchgeführten Ionisierungen. Bei den Umsetzungen a) und b) wurde jeweils 30 min gerührt und anschließend alle flüchtigen Anteile abgetrennt. In den öligen Rückständen konnten jeweils nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Um auszuschließen, dass die Zersetzung erst beim Einengen eingetreten war, wurde ein Versuch im NMR-Maßstab in deuteriertem Acetonitril durchgeführt, in dem zu einer Lösung des silylierten *N,O*-Acetals **192** eine äquimolare Menge Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester gegeben und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Auch in diesem konnten wiederum nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Offenbar ist die NSi-Bindung für diese Darstellungsweise der Iminiumsalze zu labil. Es ist beschrieben, dass bereits kleine Mengen an Säure zur Spaltung der Bindung führen.<sup>[138]</sup> Es ist vorstellbar, dass das *N,O*-Acetal **192** von Spuren von Protonen in den zugesetzten Lewis-Säuren angegriffen wurde. Abhilfe könnte hier die Verwendung einer sterisch anspruchsvolleren Silylgruppe sein. Verbindungen dieser Art sind stabiler gegenüber säuren- oder basenkatalysierter NSi-Bindungsspaltung.<sup>[138]</sup>

### 6.3 Umsetzungen mit *N*-Benzyl-*N*-isopropylmetylenammonium-Pentachlorostannat

Wie in [Abschnitt 2.3](#) (S. 22) beschrieben, wird das *N*-benzyl,*N*-isopropylsubstituierte Iminiumsalz **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> aus dem *N,O*-Acetal **24** durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid dargestellt ([Schema 2-1](#), S. 22, Y = [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>). Es wird ohne weitere Isolierung mit drei verschiedenen Alkinen umgesetzt.

Das Salz **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ist in Dichlormethan gut löslich, das Ende der Reaktionen ist in diesem Fall also nicht am Auflösen des Iminiumsalz-Niederschlags abzulesen. Da die Bedingungen für die Reaktionen von Phenylacetylen (**3**), Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) und Ethinylcyclohexen (**31**) mit dem Iminium-Pentachlorostannat **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> bereits bekannt waren, wurden die Umsetzungen mit **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die Reaktionsmischungen nach den gleichen Zeiten hydrolysiert ([Tabelle 6-1](#)).

[Tabelle 6-1](#) Umsetzungen von **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

$$\text{Bzl-N}^+=\text{CH}_2 + \text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^2 \xrightarrow[\text{2.) H}_2\text{O}]{\text{1.) CH}_2\text{Cl}_2 \text{ oder 1,2-Dichlorethan}} \text{Bzl-NH-CH}_2\text{-CH(R}^1\text{)-CH=C(R}^2\text{)} + \text{HN-CH}_2\text{-CH(R}^1\text{)-CH=C(R}^2\text{)}$$

**25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

$\pi$ -Nucleophil	T, Zeit <sup>a)</sup>	Umsatz / %	Ausbeute	Produktverhältnis
<p><b>3</b></p>	83 °C, 90 min	87	60 % <b>195</b>	<p><b>35</b>      <b>195</b> 10 : 90</p>
<p><b>43</b></p>	25 °C, 7 h	92	73 % <b>196</b>	<p><b>45</b>      <b>196</b> &lt; 5 : &gt; 95</p>
<p><b>31</b></p>	25 °C, 30 min	> 95	19 % <b>197</b>	<p><b>32</b>      <b>197</b> 11 : 89</p>

a) Die Angaben beziehen sich auf Umsetzungen mit zwei Äquivalenten  $\pi$ -Nucleophil; Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan

Die Reaktionsbedingungen, die sich an den Umsetzungen mit dem schwerlöslichen Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> orientierten, führten hier auch zum Erfolg. Das Amin **195** lag nach 90 min Erhitzen in 1,2-Dichlorethan, hydrolytischer Aufarbeitung und destillativer Reinigung in 60 % Ausbeute vor. Im Falle der Umsetzung mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) führte eine Verlängerung der Reaktionszeit bei Raumtemperatur von einer auf sieben Stunden zu einer Ausbeutesteigerung von 34 % auf 73 % an **196**. Das Produktgemisch der Umsetzung mit Ethinylcyclohexen (**31**) wurde ebenso wie der entsprechende Ansatz mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur aufgearbeitet. In den NMR-Spektren der Rohsubstanz konnte die nahezu quantitative Umsetzung nachgewiesen werden. Beim Versuch der destillativen Trennung von **32** und **197** kam es zu Ausbeuteverlusten. Nach zweifacher Destillation konnten neben vielen Misch- nur eine reine Reinfraction gewonnen werden, die die Verbindung **197** (19 %) enthielt.

Die Produkte der Reaktionen lassen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum leicht unterscheiden: die Produktverhältnisse wurden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit Hilfe der Integralhöhen der benzylichschen CH<sub>2</sub>-Gruppe (s, δ ≈ 3.80) bzw. der CH- (sept, δ ≈ 2.88) und den CH<sub>3</sub>-Gruppen (d, δ ≈ 1.10) des Isopropylrestes bestimmt. Diese Signale sind in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte gut erkennbar, so dass die Produktverhältnisse einfach bestimmt werden können.

In allen Fällen wurden die *N*-isopropylsubstituierten Amine **195**, **196** und **197** als Hauptprodukte nachgewiesen. Die Umsetzungen mit Phenylacetylen (**3**) und Ethinylcyclohexen (**31**) lieferten Rohprodukte, in denen die in [Abschnitt 2.4](#) (S. 26) beschriebenen Benzylamine **35** und **32** nur zu einem geringen Anteil (10 % bzw. 11 %) nachzuweisen waren. Im Falle des silylierten Phenylacetylens **43** konnte neben dem Isopropylamin **196** das *N*-Benzylamin **45** nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produktes **197** weist interessante Kopplungen auf. So erkennt man für 3-H ([Abbildung 30](#)) ein einfaches Dublett mit einer <sup>3</sup>J-Kopplung zu 2-H mit der für *trans*-olefinische Protonen typisch großen Kopplungskonstante von  $J = 15.7$  Hz, aber keine allylischen Kopplungen. Das Signal des Protons an Position 2 hingegen weist drei verschiedene Kopplungen auf: neben den beiden <sup>3</sup>J-Kopplungen zu 3-H und 1-H mit den Konstanten 15.7 bzw. 6.6 Hz, erkennt man im Spektrum eine weitere Feinaufspaltung. Es handelt sich dabei um eine <sup>5</sup>J-Kopplung zu 5-H mit einer Konstante von 0.6 Hz. Das Signal von 2-H erscheint also als Dublett von Triplets von Dubletts. Die letztgenannte Kopplung ist im Signal des H-Atoms an Position 5 nicht zu erkennen, da diese durch die Kopplung zu der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe überlagert wird und ein Multiplett resultiert.

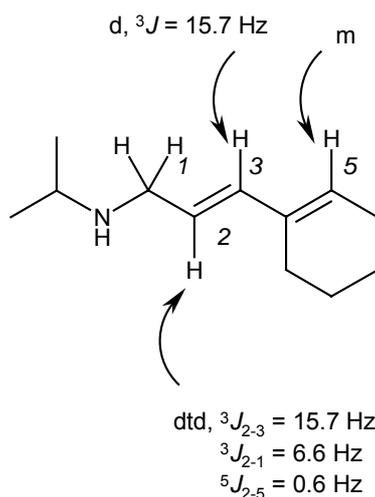


Abbildung 30 Signale im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **195**

#### 6.4 Umsetzungen mit *N*-Benzyl-*N*-ethylmethylenammonium-Pentachlorostannat

Um das Iminiumsalz *N*-Benzyl-*N*-ethylmethylenammonium-Pentachlorostannat **27**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  darzustellen, wurde ebenso wie im vorigen Kapitel beschrieben vorgegangen. Das *N,O*-Acetal **26** konnte durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid zum Iminiumsalz **27**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  ionisiert (Abschnitt 2.3, S. 22) und mit verschiedenen Alkinen umgesetzt werden.

Auch das Iminiumsalz **27**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  ist in Dichlormethan löslich, so dass das Ende der Reaktion nicht einfach an der Auflösung des Iminiumsalz-Niederschlags zu erkennen ist. Die Reaktionszeiten orientieren sich hier also wiederum an denen, die für die Reaktionen des schwerlöslichen Salzes **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit den entsprechenden  $\pi$ -Nucleophilen zum Erfolg führten.

Um die Ergebnisse der Umsetzungen von **27**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit denen des Salzes **25**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  (Abschnitt 6.3, S. 115) vergleichen zu können, wurden hier wiederum Phenylacetylen (**3**), Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) und Ethinyl-cyclohexen (**31**) eingesetzt, wobei die Reaktionsbedingungen der Umsetzungen in Tabelle 6-1 übernommen wurden (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1 Umsetzungen von **27**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

Nucleophil	T, Zeit <sup>a)</sup>	Umsatz / %	Ausbeute	Produkte
 <b>3</b>	83 °C, 90 min	87	11 % <b>200</b>	 <b>35</b> <b>200</b> 56 : 44
 <b>43</b>	25 °C, 7 h	95	16 % <b>201</b>	 <b>45</b> <b>201</b> 59 : 41
 <b>31</b>	25 °C, 30 min	> 95	24 % <b>32</b>	 <b>32</b> <b>202</b> 62 : 38

a) Die Angaben beziehen sich auf Umsetzungen mit zwei Äquivalenten  $\pi$ -Nucleophil; Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan

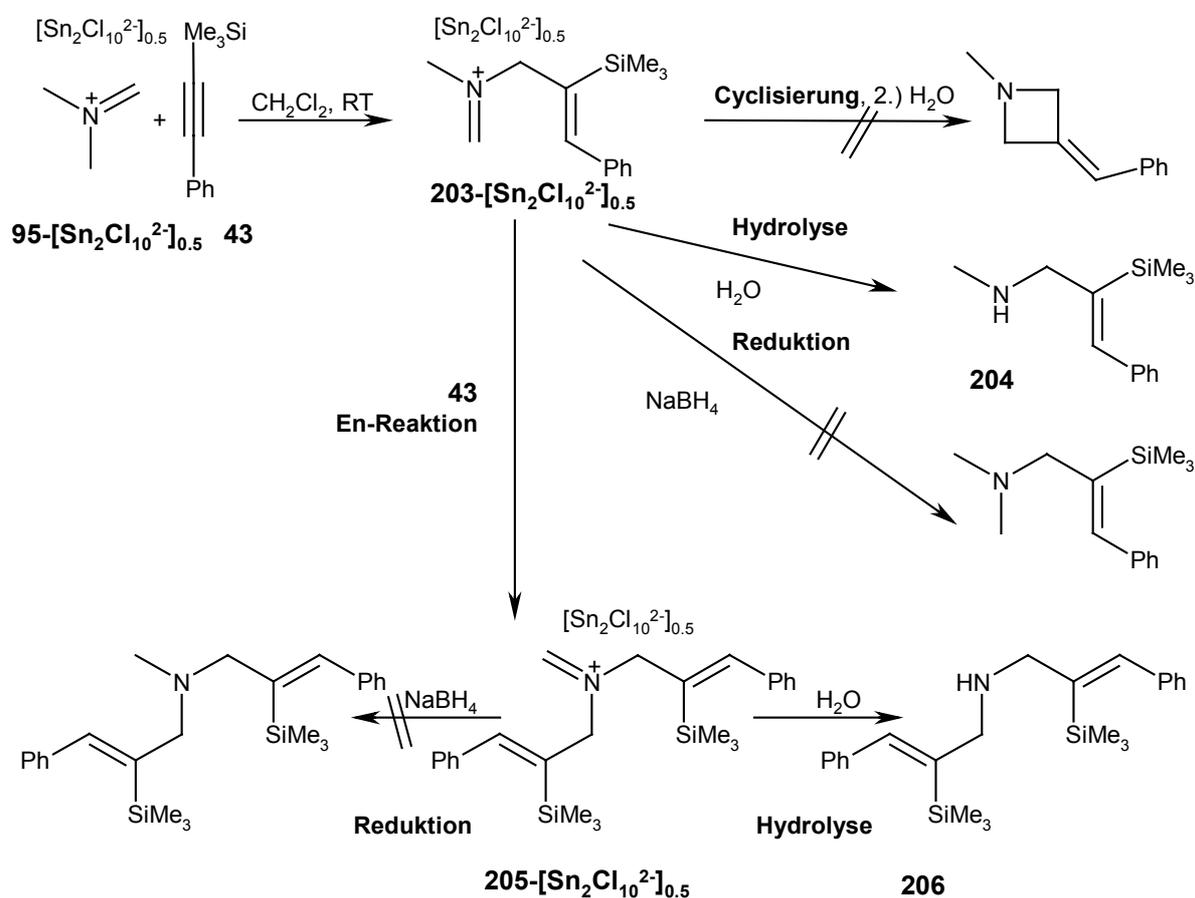
Auch hier gestaltete sich die Trennung der Gemische schwierig. Durch wiederholte fraktionierte Destillationen konnten die Produkte zum Teil gereinigt werden. Die Amine **200** und **201** konnten auf diese Weise in 11 % bzw. 16 % Ausbeute isoliert werden. Im Falle der Umsetzung mit Ethynylcyclohexen (**31**) ließ sich das Benzylamin **32** in 24 % Ausbeute abtrennen. Die Bildung von Produktgemischen und die Probleme der Reinigung führten dazu, dass die isolierten Ausbeuten der einzelnen Produkte gering sind.

Die Produktverhältnisse wurden wieder mit Hilfe der Integralhöhen bestimmter Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte ermittelt. Dabei wurden vor allem die Signale der benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppe (s,  $\delta \approx 3.8$ ) mit denen der Methylengruppe des Ethylsubstituenten (q,  $\delta \approx 2.7$ ) verglichen. Wie die Ergebnisse in Tabelle 6-1 zeigen, führten die Umsetzungen von **27**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit den Alkinen **3**, **43** und **31** zu Gemischen, in denen die *N*-Benzylamine **35**, **45** und **32** gegenüber den *N*-Ethylaminen **200**, **201** und **202** in etwas größerer Menge vorlagen. Ähnlich der im vorigem Kapitel geschilderten Ergebnisse ist das Produktverhältnis offenbar wenig vom eingesetzten Nucleophil abhängig.

## 6.5 Umsetzungen mit *N*-Methylmethylenammonium-Pentachlorostannaten

Wie bereits in [Abschnitt 3.1](#) (S. 48) erwähnt, besteht bei der Umsetzung von *N*-Methyliminiumsalzen das Problem der mehrfachen Reaktion, da durch die Abstraktion eines Hydrids aus der Methylgruppe eine weitere aktive Methylengruppe entsteht. Diese kann anschließend mit einem weiteren Äquivalent Enophil reagieren.<sup>[79]</sup>

Durch Umsetzung von Dimethylmethylenammonium-Pentachlorostannat **95**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit zwei oder drei Äquivalenten Alkin sollte es also möglich sein, Diallylamine darzustellen. Darüber hinaus könnte das Additionsprodukt eines derartigen Iminiumsalses mit beispielsweise Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) unter Desilylierung mit der neu gebildeten Allylsilan-Struktureinheit reagieren, so dass cyclische Produkte entstehen würden ([Schema 6-1](#)).



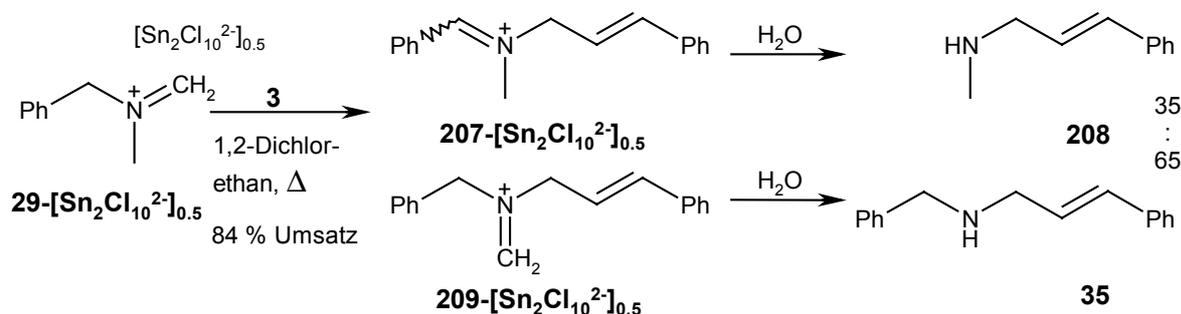
[Schema 6-1](#)

Das Pentachlorostannat **95**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> kann aus käuflichem Dimethylmethylenammonium-Chlorid **95**-Cl<sup>-</sup> durch Umsatz mit Zinntetrachlorid dargestellt und isoliert werden. Zur Umsetzung mit **43** wurde das Iminiumsals **95**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> jedoch in Dichlormethan dargestellt und ohne Isolierung mit drei Äquivalenten **43** 15 Stunden gerührt, wobei sich der Niederschlag vollständig auflöste. Wie [Schema 6-1](#) zeigt, wurden die Umsetzungen von **95**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **43** auf verschiedene Weise

aufgearbeitet. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hydrolyse-Rückstandes konnten das sekundäre Amin **204** und die Bis-Additionsverbindung **206** im Verhältnis 4 : 1 nachgewiesen werden. Die Produkte ließen sich destillativ nicht trennen; lediglich eine Anreicherung des Bis-Allylamins **206** durch Destillation bei hohen Temperaturen konnte durchgeführt werden. Cylisierungsprodukte des Iminiumions **203** konnten nicht nachgewiesen werden. Die reduktive Aufarbeitung der Rohprodukte mit Natriumborhydrid führte jeweils nur zu einem Gemisch schwer zu identifizierender Zersetzungsprodukte. Der Einsatz des Dimethyliminiumsalzes **95**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  verlangsamte aufgrund der schlechten Löslichkeit des Salzes die Iminium-En-Reaktion stark.

Wie in [Abschnitt 2.3](#) (S. 22) beschrieben, wurde *N*-Benzyl-*N*-methylmethylenammonium-pentachlorostannat (**29**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) aus dem entsprechenden *N,O*-Acetal **28** dargestellt. Das Iminiumsalz wurde ohne weitere Isolierung mit Phenylacetylen (**3**) bzw. Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) umgesetzt.

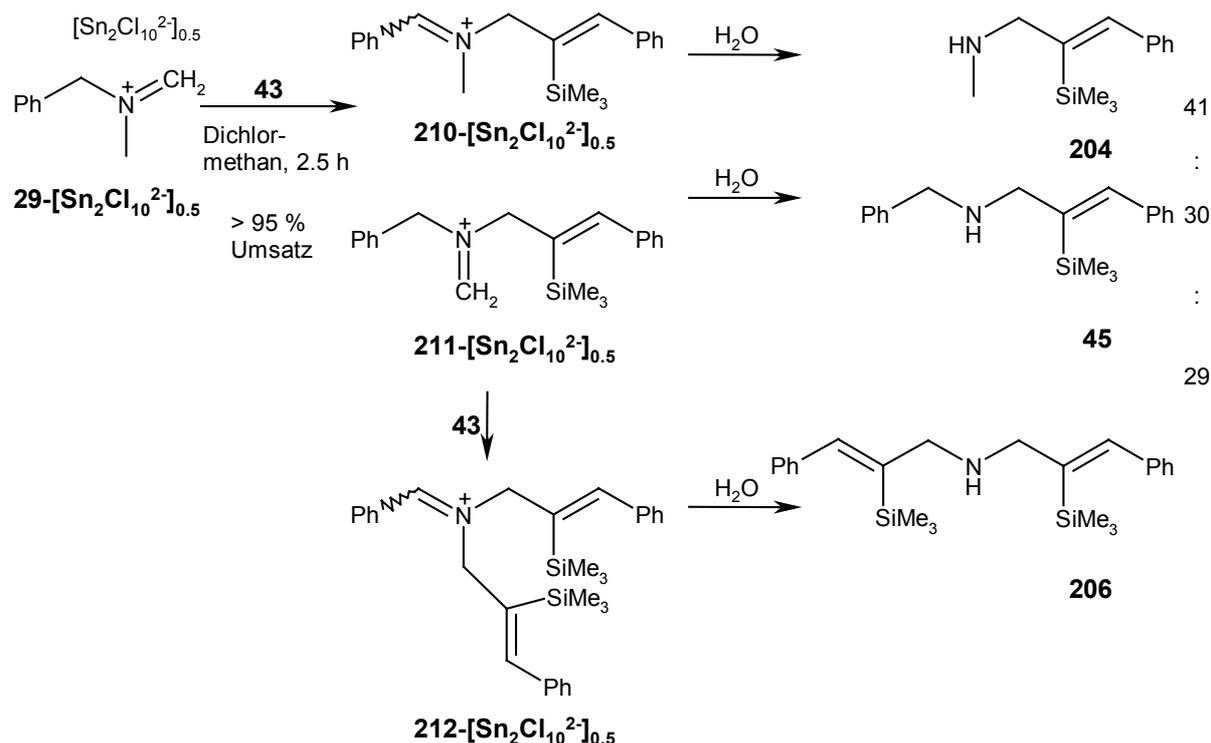
Das Iminiumsalz **29**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  ist in Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan schwerlöslich, so dass die Reaktionsmischungen jeweils nach dem Auflösen des Iminiumsalz-Niederschlags aufgearbeitet wurden. Im Falle der Umsetzung mit **3** war dies nach einer Stunde Erhitzen in 1,2-Dichlorethan der Fall ([Schema 6-2](#)).



[Schema 6-2](#)

Im Rohprodukt ließen sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur zwei Sätze von Signalen der *N*-CH<sub>2</sub>-Gruppen nachweisen, die einer Mischung der Amine **35** und **208** im Verhältnis 65 : 35 zugeordnet wurden. Ein Bis-Reaktionsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Auch hier ließ sich das Gemisch der Produkte **35** und **208** destillativ nicht trennen.

Im Falle der Umsetzung von **29**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) entstanden die Amine **204**, **45** und **206** im Verhältnis 41 : 30 : 29 ([Schema 6-3](#)).

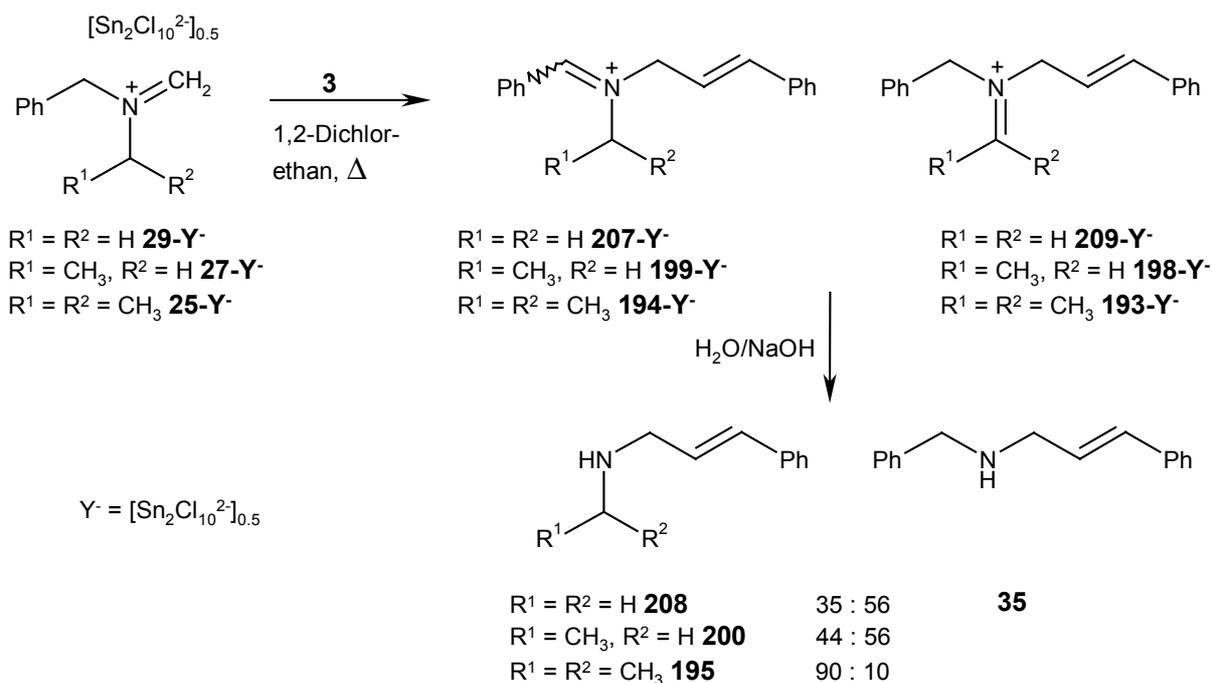


Schema 6-3

Da sowohl **45** als auch **206** Folgeprodukte von **211** sind, das durch Hydridabstraktion aus einer Methylgruppe entsteht, kann man folgern, dass die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der *N*-Methylgruppe eineinhalbmal schneller ist als die Abstraktion eines benzylichen Wasserstoffatoms. Da es anders als bei der Umsetzung mit Phenylacetylen (**3**) hier zur Ausbildung des Bis-Allylamins **206** kommt, muss die Zwischenstufe **211** reaktiver gegenüber Alkinen sein als die entsprechende Zwischenstufe **209** (Schema 6-2), die im Zuge der Umsetzung mit Phenylacetylen (**3**) auftritt. Auch hier war es nicht möglich, die Produkte **204**, **45** und **206** mittels fraktionierter Destillation voneinander zu trennen.

## 6.6 Diskussion

Die Reaktion mit den unsymmetrisch substituierten Iminiumionen **25**, **27** und **29** kann zwei Wege einschlagen: Entweder kommt es zur Abstraktion eines benzylichen oder eines aliphatischen Wasserstoffatoms. Die resultierenden Iminiumsalze werden anschließend zu den entsprechenden Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- bzw. Benzylaminen hydrolysiert. Da die Produktverhältnisse der Umsetzungen nur wenig vom eingesetzten  $\pi$ -Nucleophil abhängig sind, sollen hier repräsentativ die Produkte der Umsetzungen mit Phenylacetylen (**3**) diskutiert werden (Schema 6-1).

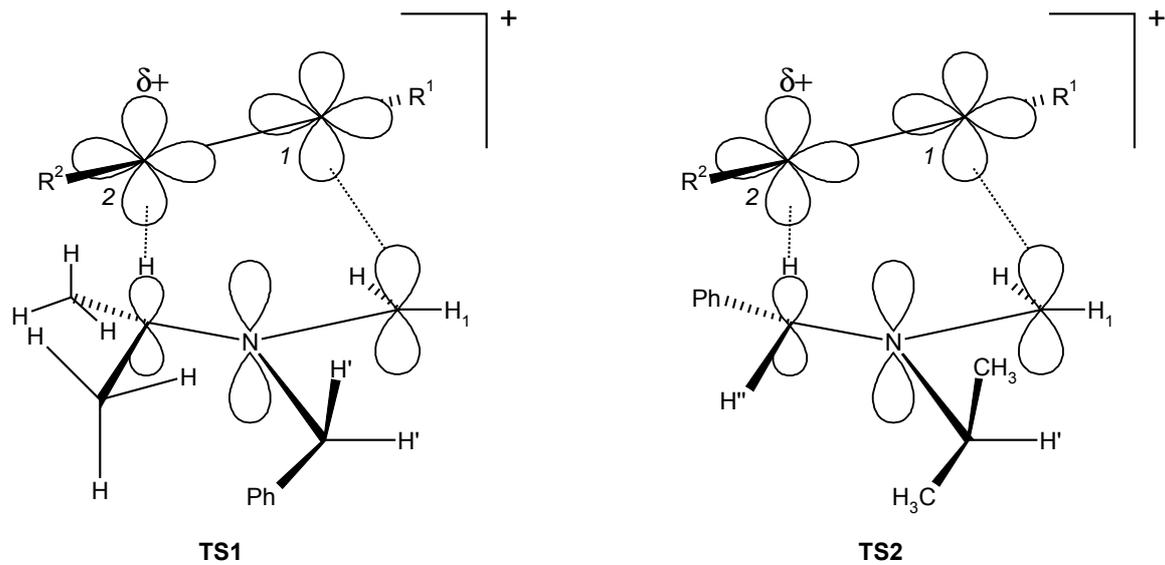


### Schema 6-1

Aus den Produktverhältnissen der isolierten Amine lässt sich ablesen, dass die Abstraktion des Hydrids in der Reihe  $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 \approx \text{CH}_2\text{Ph} > \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  abnimmt. Dies entspricht der allgemeinen Tendenz in En-Reaktionen, bei der die Abstraktion mit zunehmender Verzweigung des Substituenten verlangsamt wird.<sup>[1]</sup>

Die Ausbildung der positiven Ladung im Übergangszustand kann also nicht weit fortgeschritten sein, da sonst der Austausch  $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{H}$  gegen  $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{CH}_3$  eine entgegengesetzte Veränderung des Produktverhältnisses verursachen sollte. Es ist anzunehmen, dass das Produktverhältnis durch sterische Faktoren determiniert wird.

Den Einfluss dieser sterischen Effekte auf den Übergangszustand der Reaktion von **25- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  zeigt [Abbildung 31](#).



**Abbildung 31** Übergangszustände der En-Reaktionen des Iminiumions **25**

Wie in **Abbildung 31** angedeutet ist, treten bei gegebenem Abstand der beiden Reaktionspartner die Methylgruppen des Isopropylsubstituenten mit dem Nucleophil in Wechselwirkung (**TS1**), wodurch die Übertragung des Wasserstoffs erschwert wird.

## 7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Iminiumion-En-Reaktion gut zur Darstellung verschiedener Amine eignet. Das *N,N*-Dibenzyliminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ist aus dem leicht zugänglichen *N,O*-Acetal **22** einfach und in guten Ausbeuten darzustellen. Die Umsetzungen mit  $\pi$ -Nucleophilen sowie die nachfolgende Hydrolyse konnten erfolgreich optimiert werden, so dass nun eine einfache und schnelle Synthesemethode zur Verfügung steht: In einer Eintopf-Synthese aus *N,O*-Acetal, Lewis-Säure und Nucleophil mit nachfolgender Hydrolyse kann das Amin rasch dargestellt werden.

Die Bedingungen dieser Umsetzungen sind dabei verhältnismäßig mild und meist lassen sich die Reaktionsprodukte nach kurzen Reaktionszeiten in guten Ausbeuten isolieren. Die Abtrennung der Nebenprodukte ist dabei in den meisten Fällen ebenfalls sehr einfach, so dass die Amine nach Destillation analysenrein vorliegen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei von den Substituenten der Dreifachbindung abhängig. Besonders hervorzuheben ist vor allem der beschleunigende Effekt einer Silylgruppe am elektrophil angegriffenen Kohlenstoff (Position 1). Substituenten an Position 2 mit +I- oder +M-Effekt beschleunigen die Reaktion ebenfalls.

Die Umsetzung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit dem silylierten Propargylether **54** zum methoxy-substituierten Allylamin **57** zeigt, dass auch Alkine mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden können. Wenn diese einen -I-Effekt aufweisen, kann durch die Silylsubstitution an Position 1 der elektronenziehende Effekt kompensiert werden.

Werden Alkene oder Allylsilane in der Iminium-En-Reaktion eingesetzt, konnte ebenfalls beobachtet werden, dass sich die Stabilisierung der positiven Ladung beschleunigend auf die Reaktion auswirkt. Dies gilt vor allem dann, wenn dadurch die En-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf begünstigt wird. Die rasche Umsetzung mit Norbornen (**105**) zeigte insbesondere, dass die Reaktion einen konzertierten Weg beschreitet, so dass selektiv das 2-substituierte Norbornylamin **145** dargestellt wurde.

Sowohl die Reaktionen mit Alkinen als auch die mit Alkenen lassen sich am besten über einen konzertierten, stark asynchronen Mechanismus erklären.

Die Produktverhältnisse der Umsetzungen mit verschiedenen substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen sowie die Veränderung des Produktverhältnisses bei der Reaktion mit *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) bei Verlängerung der Reaktionszeit lieferten wichtige Hinweise auf den Mechanismus. Dies wurde durch die Umsetzungen mit D<sub>5</sub>- $\alpha$ -Methylstyrol bekräftigt. Das Fehlen eines primären Isotopeneffektes und das Ausbleiben einer Umlagerung der Primärprodukte bei allen anderen  $\alpha$ -Methylstyrolen belegt, dass die carbokationische Zwischenstufe energetisch sehr hoch liegt und es sich weder um einen

stufenweisen, noch um einen synchronen Reaktionsweg handelt, bei dem die Bildung der beiden neuen  $\sigma$ -Bindungen im Übergangszustand ähnlich weit fortgeschritten ist.

Das Iminiumion **23** konnte mit Hilfe der kinetischen Messungen zwar nicht definitiv in die Reaktivitätsskala nach *Mayr* und *Patz*<sup>[109]</sup> eingeordnet werden, die Ergebnisse erlauben aber zumindest eine grobe Abschätzung der Reaktivität. Da die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der En-Reaktionen mit Alkinen von den berechneten nur wenig abweichen, kann man schlussfolgern, dass ein stark unsymmetrischer Übergangszustand vorliegen muss. Weitere Untersuchungen bzw. gezielte Umsetzungen der Iminiumsalze mit  $\pi$ -Nucleophilen, die nach den Reaktivitätsparametern nicht miteinander reagieren sollten, ließen Rückschlüsse darüber zu, in welchen Fällen die Reaktion konzertiert verläuft.

Die Umsetzungen verschieden substituierter Iminiumionen zeigten schließlich, dass die Hydridabstraktion vom sterisch weniger verzweigten Stickstoff-Substituenten erfolgt und die mögliche Stabilisierung der positiven Ladung im entstehenden Iminiumion nur eine untergeordnete Rolle spielt.

In Abbildung 32 sind mögliche Anknüpfungsstellen zur weiteren Variation dieser Reaktion im Überblick skizziert.

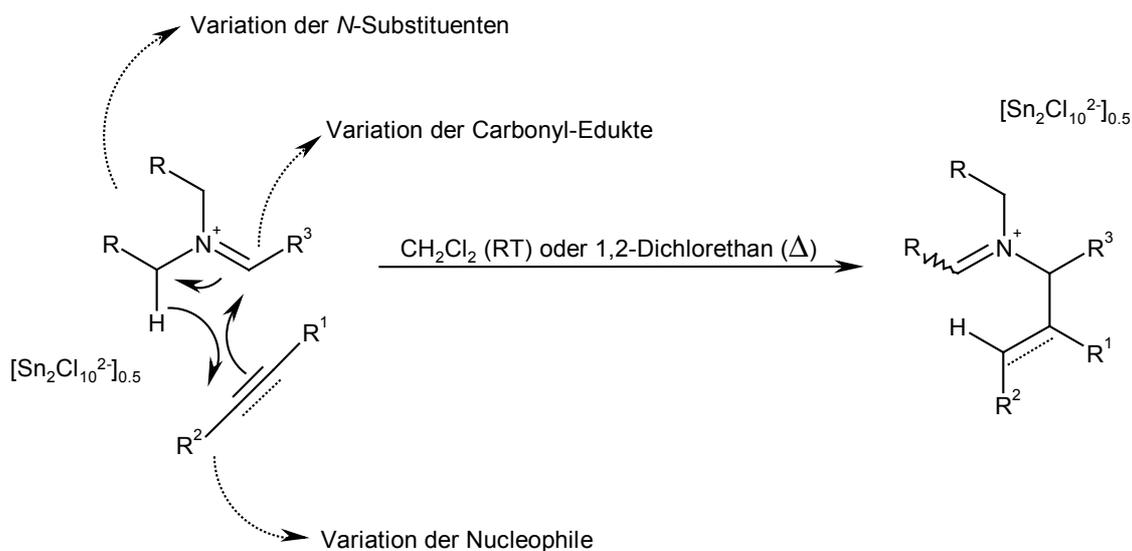


Abbildung 32 Variation der Iminium-En-Reaktion

Die Variation der eingesetzten Nucleophile erscheint besonders sinnvoll, wobei darauf geachtet werden muss, dass die En-Reaktionen selektiv mit inversem Elektronenbedarf verlaufen. Weiterer Einsatz von Nucleophilen mit funktionellen Gruppen ist ebenfalls denkbar, wobei der verlangsamende Effekt von Substituenten mit -I-Effekt durch Trimethylsilylgruppen in 1-Position ausgeglichen werden kann.

Die aus den Umsetzungen mit silylierten Alkinen erhaltenen Vinylsilane stehen darüber hinaus für weitere Funktionalisierungen zur Verfügung. Die Darstellung unterschiedlich funktionalisierter Amine auf diesem Weg sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Der Einsatz von Eninen, deren Doppelbindung so substituiert ist, dass das intermediäre Vinylkation gut mesomeriestabilisiert ist, bietet ebenfalls die Möglichkeit, zusätzliche Substituenten einzuführen. Das cyclische Enin **31** beispielsweise könnte am Cyclohexenring funktionelle Gruppen tragen, die aufgrund ihrer Entfernung vom Reaktionszentrum die Reaktion nicht beeinflussen sollten. Wird das resultierende Dienylamin schließlich in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt, können auf diese Weise vielfältig substituierte tricyclische Lactame dargestellt werden.

Weiteres synthetisches Potenzial steckt in der Variation der eingesetzten Iminiumsalze. Die Ergebnisse der unterschiedlich substituierten Iminiumsalze erlauben eine allgemeine Einschätzung der Reaktivität derartiger Ionen. Da die Substitution kaum Einfluss auf die Stabilisierung der positiven Ladung hat, könnten beispielsweise Substituenten am aromatischen Kern des Benzylrestes eingeführt werden. Die Reaktion sollte weitgehend unabhängig von deren Elektronendonor- bzw. Elektronenakzeptorfähigkeiten möglich sein.

Darüber hinaus ist auch die Substitution der Methylengruppe im Iminiumionen-Vorläufer denkbar; derartige *N,O*-Acetale ließen sich durch die Umsetzung von sekundären Aminen und anderen Aldehyden als Formaldehyd darstellen. Dass beispielsweise Benzylidenammoniumsalze eine geringere Elektrophilie aufweisen,<sup>[114]</sup> könnte man durch die Umsetzung mit reaktiven  $\pi$ -Nucleophilen ausgleichen. Dadurch ermöglicht die Iminiumion-En-Reaktion den Zugang zu verzweigteren sekundären Aminen.

All diese Variationen sollten nach den in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionsbedingungen möglich sein, und die Iminium-En-Reaktion könnte als neue Aminsynthese in die organische Synthesechemie Einzug halten.

*Experimenteller Teil***8 Allgemeine Angaben*****Analytik***

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WM 80 CW (80 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz), Varian VXR 400 S und Varian Unity Inova (beide 400 MHz) sowie Varian Mercury 200 (200 MHz) aufgenommen. Die Standardisierung erfolgte gegen internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$ ), Restprotonen von D-Chloroform ( $\delta = 7.24$ ), D<sub>3</sub>-Acetonitril ( $\delta = 1.93$ ) oder Dichlormethan ( $\delta = 5.32$ ). Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker ARX 300 (75.5 MHz), Varian VXR 400 S und Varian Unity Inova (beide 100.6 MHz) aufgenommen. Als Standard dienten Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$ ), D-Chloroform ( $\delta = 77.0$ ) oder D<sub>3</sub>-Acetonitril ( $\delta = 1.30$ ). Wenn die Zuordnung der Signale nicht eindeutig möglich war, wurden korrelierte <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOESY- und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HETCOR-NMR-Spektren zur Auswertung herangezogen. <sup>13</sup>C-Signale in Mischungen wurden außerdem mit Hilfe der Signalhöhen zugeordnet.

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Finnigan MAT 95 Q verwendet.

Kristallstrukturanalysen wurden am Institut für Organische Chemie der LMU München mit einem ENRAF-NONIUS CAD4 Einkristall-Diffraktometer von Dr. Kurt Polborn durchgeführt.

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der LMU München angefertigt.

IR-Spektren wurden auf den Geräten Perkin-Elmer 1420 Infrared Spectrometer und Perkin-Elmer Spectrum 1000 aufgenommen.

***Chromatographie***

Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> oder Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> neutral (Typ *E*) der Fa. Merck angefertigt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (63-200  $\mu\text{m}$ ) oder Aluminiumoxid neutral bzw. basisch, Aktivitätsstufe III der Fa. Merck eingesetzt.

***Weitere Geräte***

Zur Destillation kleiner Substanzmengen wurde eine Kugelrohrdestillationsapparatur (KGR-50) der Firma Büchi verwendet. Die in diesen Fällen angegebenen Siedepunkte entsprechen daher der Temperatur des Kugelrohrfens.

Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktsapparatur B540 der Fa. Büchi bestimmt.

***Lösungsmittel***

Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan wurden mit Phosphorpentoxid vorgetrocknet und vor der Verwendung von Calciumhydrid frisch abdestilliert. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden von

Natrium abdestilliert und über Molsieb 4 Å gelagert. Acetonitril wurde in 99.8 %iger Reinheit von Merck bezogen, über Molsieb 4 Å gelagert und unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt.

### **Chemikalien**

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Acetylchlorid (Merck, >98 %), Allyltrimethylsilan (**77**) (Aldrich, >99 %), *N*-Benzyllethylamin (Fluka, 97 %), *N*-Benzylisopropylamin (Fluka, >97 %), *N*-Benzylmethylamin (Fluka, >97 %), *m*-Bromacetophenon (**165e**) (Acros, >98 %), *p*-Bromacetophenon (**165d**) (Acros, >98 %), Brombenzol (Merck, >99 %), Bromethan (Merck, >99 %), *N*-Bromsuccinimid (Fluka, >97 %), Chlortrimethylsilan (Fluka, >98 %), Cumol (**167**) (Isopropylbenzol, Acros, >99 %), Cyclohexen (**117**) (Merck, >99 %), Dibenzoylperoxid (Fluka), Dibenzylamin (Merck, >96 %), Dimethylmethylenammoniumchlorid (**95-Cl**) (Merck, >97 %), Dimethylsulfat (Merck, >99 %), 1-Ethynyl-1-cyclohexanol (Acros, >99 %), Hexadeuteroacetone (**171**) (Acros, >99%), Hexamethyldisilazan (Fluka, >98 %), 1-Hexen (**137**) (Merck, >96 %), 1-Hexin (**36**) (Merck, >98 %), 3-Hexin (**40**) (Merck, >99 %), Magnesium (Fluka, >99 %), Maleinsäureanhydrid (**65**) (Fluka, >99 %), Maleinimid (**70**) (Merck, >98 %), *p*-Methoxyacetophenon (**165b**) (Acros, >99 %), *p*-Methylacetophenon (**165c**) (Acros, >99 %), 2-Methyl-2-buten (**152**) (Acros, >98 %), 2-Methyl-3-buten-2-ol (Fluka, >99 %), Methylencyclopentan (**139**) (Fluka, >99 %), 2-Methylfuran (**181**) (Merck, >99 %), *N*-Methylpyrrol (**176**) (Acros, >98 %), 4-Methylstyrol (**120b**) (Merck, >99 %), Natriumamid (Acros, 95 %), Norbornen (**105**) (Acros, >98 %), Phenylacetylen (**3**) (Fluka, >97 %), Phosphorylchlorid (Merck, >99 %), (-)- $\alpha$ -Pinen (**155**) (Fluka, 99 %), Propargylalkohol (Fluka, >99 %), Styrol (**120a**) (Fluka, >99 %), Toluolsulfonsäurechlorid (Merck, >98 %), Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester (Fluka, >98 %), 2,4,4-Trimethyl-1-penten (**149**) (Acros, >98 %), Trimethylsilylacetylen (**47**) (Merck, >98 %), Zinntetrachlorid (Acros, >99 %).

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen oder nach Literaturvorschriften hergestellt:

3-Methoxy-3-phenyl-1-buten (**52**),<sup>[45 c), NMR: 139]</sup> 2-Methyl-1-buten-3-in (**59**),<sup>[53, NMR: 140]</sup>  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**), 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2-Methyl-3-pentin-2-ol, (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**), 3-Methyl-1-trimethylsilyl-2-buten (**132**), *O*-Methyl-*O'*-(3-trimethylsilyl-prop-2-ynyl)carbonat (**46**), 3-Phenyl-1-buten-3-ol, 1-Phenylpropen (**141**), 1-Phenylpropin (**33**), *trans*- $\beta$ -Trimethylsilyl-styrol (**143**), Propargylmethylether (**50**).<sup>[45a)]</sup>

### **Umsetzungen**

Alle Reaktionen wurden, soweit nichts Gegenteiliges aus der Versuchsbeschreibung hervorgeht, in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Umsetzungen unter Druck wurden in einer Druckapparatur durchgeführt (Abbildung 33).

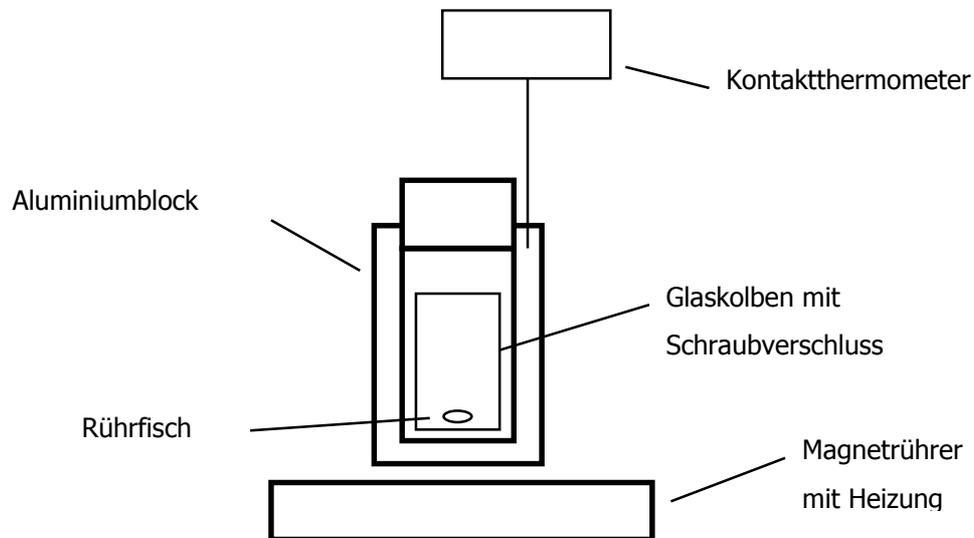


Abbildung 33

Wurden Rohprodukte durch Kugelrohrdestillation gereinigt, wurde immer eine Vorfraktion bei 100 °C abdestilliert. Dabei wurden nicht-umgesetzte Edukte sowie bei den Hydrolysen der En-Reaktionsprodukte als Nebenprodukte anfallende Aldehyde abdestilliert. Soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich angegebene Ausbeuten immer auf die durch Kristallisation bzw. Destillation erhaltenen Reinstoffe. Die Ausbeuten der En-Reaktionsprodukte beziehen sich immer auf die zur Darstellung der Iminiumsalze eingesetzten *N,O*-Acetale.

## 9 Darstellung der Ausgangsverbindungen und Vorversuche

### 9.1 Iminiumsalz-Vorstufen

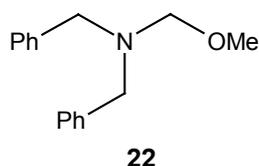
#### *N,N*-Dibenzyl(methoxymethyl)amin (**22**)

##### **SR36**

Zu 96.0 mL (0.500 mol) Dibenzylamin werden 31.0 mL (0.750 mol) Methanol getropft und die Mischung unter kräftigem Rühren mit 69.1 g (0.50 mol) Kaliumcarbonat versetzt. Bei 0 °C wird 30 min gerührt und anschließend werden 15 g (0.50 mol) Paraformaldehyd zugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff abfiltriert, wobei eine zweiphasige Flüssigkeit verbleibt. Die Phasen werden getrennt und die leichtere (Methanol) verworfen. Aus der schwereren Phase kristallisiert *N,N,N',N'*-Tetrabenzyl-diaminomethan (**30**) bei 4 °C. Die Kristalle werden abfiltriert und das Reaktionsprodukt **22** mittels fraktionierender Destillation aus dem Filtrat abgetrennt. <sup>[analog 38, 41]</sup>

Ausbeute: 54.3 g (0.225 mol, 45 %) **22** als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 129-135 °C,  $4.8 \times 10^{-2}$  mbar.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 3.18 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 4 H, PhCH<sub>2</sub>), 3.99 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>O), 7.16-7.35 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 55.27 (t, PhCH<sub>2</sub>), 55.42 (q, OCH<sub>3</sub>), 85.18 (t, NCH<sub>2</sub>O), 126.84, 128.09, 128.75 (3 d, Aromat.-C), 139.11 (s, C<sub>ipso</sub>).

#### *N*-Benzyl-*N*-isopropyl(methoxymethyl)amin (**24**)

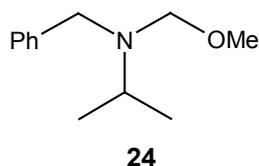
##### **SR140**

Zu 49.4 mL (0.300 mol) *N*-Benzylisopropylamin werden 24.3 mL (0.600 mol) Methanol getropft und die Mischung unter kräftigem Rühren mit 41.5 g (0.300 mol) Kaliumcarbonat versetzt. Bei 0 °C wird 30 min gerührt und anschließend 9.01 g (0.300 mol) Paraformaldehyd zugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff abfiltriert. Aus dem Filtrat wird Methanol bei 65 °C abdestilliert und der Rückstand anschließend einer fraktionierenden Destillation unterworfen.

[analog 38]

Ausbeute: 32.5 g (0.168 mol, 56 %) **24** als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 82-87 °C,  $2.4 \times 10^{-1}$  mbar.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.13$  (d,  $J = 6.7$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.09 (sept,  $J = 6.7$ , 1 H, CH), 3.16 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.83 (s, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.07 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 7.17-7.34 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 20.59$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 50.91 (d, CH), 51.35 (t, BzIC), 54.60 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 84.15 (t,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 126.53, 128.00, 128.37 (3 d, Aromat.-C), 140.26 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

### ***N*-Benzyl-*N*-ethyl-(methoxymethyl)amin (26)**

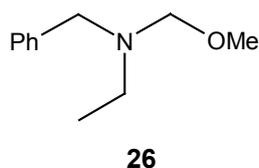
#### **SR209**

Zu 25.0 mL (0.168 mol) *N*-Benzylethylamin werden 13.6 mL (0.336 mol) Methanol getropft und die Mischung unter kräftigem Rühren mit 23.2 g (0.168 mol) Kaliumcarbonat versetzt. Bei 0 °C wird 30 min gerührt und anschließend 5.05 g (0.168 mol) Paraformaldehyd zugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff abfiltriert. Aus dem Filtrat wird Methanol bei 65 °C abdestilliert und der Rückstand anschließend einer fraktionierenden Destillation unterworfen.

[analog 38]

Ausbeute: 20.2 g (0.113 mol, 67 %) **26** als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 65-70 °C,  $2.0 \times 10^{-1}$  mbar.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.09$  (t,  $J = 7.1$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.74 (q,  $J = 7.1$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.82 (s, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.09 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 7.20-7.34 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = 13.15$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 45.47 (t,  $\text{CH}_2$ ), 55.39 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 55.49 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 85.73 (t,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 126.73, 128.08, 128.63 (3 d, Aromat.-C), 139.53 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

### ***N*-Benzyl-*N*-methyl-(methoxymethyl)amin (28)**

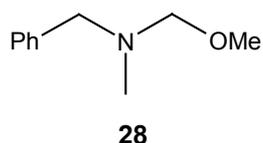
#### **CMS1**

Zu 64.5 mL (0.500 mol) *N*-Benzylmethylamin werden 40.5 mL (1.00 mol) Methanol getropft und die Mischung unter kräftigem Rühren mit 69.1 g (0.500 mol) Kaliumcarbonat versetzt. Bei 0 °C wird

30 min gerührt und anschließend 15 g (0.500 mol) Paraformaldehyd zugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff abfiltriert. Aus dem Filtrat wird Methanol bei 65 °C abdestilliert und der Rückstand (69.2 g) anschließend einer fraktionierenden Destillation unterworfen. <sup>[analog 38]</sup>

Ausbeute: 35.9 g (0.217 mol, 43 %) **28** als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 64-68 °C, 0.3 mbar.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 2.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 2 H, PhCH<sub>2</sub>), 4.06 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>O), 7.23-7.31 (m, 5 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 39.26 (q, CH<sub>3</sub>), 55.76 (q, OCH<sub>3</sub>), 57.86 (t, PhCH<sub>2</sub>), 89.01 (t, NCH<sub>2</sub>O), 126.85, 128.11, 128.67 (3 d, Aromat.-C), 138.95 (s, C<sub>ipso</sub>).

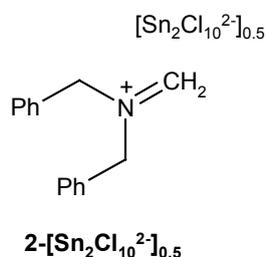
## 9.2 Darstellung der Iminiumsalze

### ***Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat (23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)***

#### **SR48**

Eine Lösung von 1.00 g (4.14 mmol) Dibenzyl(methoxymethyl)amin (**22**) in 30 mL Dichlormethan wird mit 0.523 mL (4.14 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.486 mL (4.14 mmol) Zinntetrachlorid fällt das Salz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** als farbloser Niederschlag aus und wird über eine Glasfritte abfiltriert. Der Feststoff wird mit einer 1:1-Mischung aus Diethylether und Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. <sup>[analog 39, 40,]</sup>

Ausbeute: 1.95 g (3.85 mmol, 93 %) **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** als farblose Kristalle



<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 5.59 (s, 4 H, PhCH<sub>2</sub>), 7.75-8.08 (m, Aromat.-H), 8.52 (t, J<sub>HN</sub> = 1, 2 H, =CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75.5 MHz):  $\delta = 63.69$  (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 130.31, 130.47, 131.10 (3 d, Aromat.-C), 131.17 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 169.71 (t,  $J_{\text{CN}} = 11.2$ ,  $=\text{CH}_2$ ).

### ***Dibenzylmethylenammonium-triflat (23-TfO<sup>-</sup>)***

a.) in Methylenchlorid

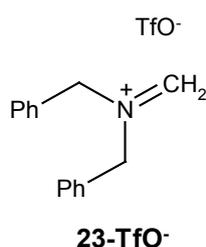
Zu einer Lösung von 1.10 g **22** (4.56 mmol) in 50 mL Dichlormethan werden 0.824 mL (4.56 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester gegeben. Die Lösung wird 30 min gerührt.

Werden zur Isolierung des Salzes **23-TfO<sup>-</sup>** alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt, so verbleibt ein farbloses Öl, das sich an Licht rasch unter Rotfärbung zersetzt und aus dem **23-TfO<sup>-</sup>** nicht isoliert werden konnte.

b.) in Pentan

Zu einer Lösung von 1.25 g **22** (5.18 mmol) in 50 mL Pentan werden 0.935 mL (5.18 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester gegeben. Die Lösung wird 30 min gerührt, wobei **23-TfO<sup>-</sup>** als farbloser Niederschlag ausfällt. Der Feststoff wird im starken  $\text{N}_2$ -Gegenstrom abfiltriert und mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1.63 g (4.53 mmol, 87 %) **23-TfO<sup>-</sup>** als farblose Kristalle.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta = 5.03$  (s, 4 H,  $1'\text{-H}$ ), 7.35-7.53 (m, 10 H, Aromat.-H), 7.99 (t,  $J_{\text{HN}} = 1$ , 2 H,  $=\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75.5 MHz):  $\delta = 63.52$  (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 130.42, 130.48, 131.12 (3 s, Aromat.-C), 131.18 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 169.04 (t,  $J_{\text{CN}} = 12.6$ ,  $=\text{CH}_2$ ).

### ***N-Benzyl-N-isopropylmethylenammonium-pentachlorostannat (25-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)***

#### **SR143**

Eine Lösung von 0.68 g (3.52 mmol) *N*-Benzyl-*N*-isopropyl(methoxymethylamin) (**24**) in 20 mL Dichlormethan wird mit 0.445 mL (3.52 mmol) Chlortrimethylsilan und nach 30 min Rühren mit 0.413 mL (3.52 mmol) Zinntetrachlorid versetzt. Das Salz **25-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** ist in Dichlormethan löslich und wird ohne weitere Isolierung umgesetzt (Abschnitt 14.2).<sup>[analog 39, 40]</sup>

***N-Benzyl-N-ethylmethylenammonium-pentachlorostannat (27-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)******SR214***

Eine Lösung von 0.810 g (4.52 mmol) *N*-Benzyl-*N*-ethyl(methoxymethylamin) (**26**) in 40 mL Dichlormethan wird mit 0.571 mL (4.52 mmol) Chlortrimethylsilan und nach 30 min Rühren mit 0.531 mL (4.52 mmol) Zinntetrachlorid versetzt. Das Salz **27-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** ist in Dichlormethan löslich und wird ohne weitere Isolierung umgesetzt (Abschnitt 14.3).<sup>[analog 39, 40]</sup>

***N-Benzyl-N-methylmethylenammonium-pentachlorostannat (29-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)******CMS2***

Eine Lösung von 0.830 g (5.02 mmol) *N*-Benzyl-*N*-methyl(methoxymethylamin) (**28**) in 50 mL Dichlorethan wird mit 0.635 mL (5.02 mmol) Chlortrimethylsilan und nach 30 min Rühren mit 0.590 mL (5.02 mmol) Zinntetrachlorid versetzt. Das Salz **29-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** ist in Dichlorethan schwerlöslich und wird ohne Reinigung weiter umgesetzt (Abschnitt 14.5).<sup>[analog 39, 40]</sup>

**9.3 Vorversuche mit Dibenzylmethylenammoniumsalzen*****Darstellung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ohne Chlortrimethylsilan******SR201***

Eine Lösung von 1.16 g (4.81 mmol) Dibenzyl(methoxymethylamin) (**22**) in 30 mL Dichlormethan wird mit 0.563 mL (4.08 mmol) Zinntetrachlorid versetzt, wobei das Salz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 30 min wird über eine Glasfritte abfiltriert, mit einer 1:1-Mischung aus Diethylether und Dichlormethan gewaschen und i.Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.09 g (2.15 mmol, 45 %) **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** als farbloser Feststoff.

Aus dem Filtrat kristallisiert bei Raumtemperatur weiteres **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** aus, das wie oben beschrieben abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. Es verbleiben 1.31 g an verunreinigtem **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**. Eine weitere Reinigung war nicht möglich.

***Versuch der Umsetzung von N,N-Dibenzyl(methoxymethyl)amin (22) mit Chlortrimethylsilan******SR121***

Eine Lösung von 1.09 g (4.55 mmol) Dibenzyl(methoxymethylamin) (**22**) in 30 mL Dichlormethan wird mit 0.575 mL (4.55 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird zur Hälfte i. Vak. entfernt und die Lösung mit 20 mL Pentan überschichtet. Dabei bildet sich ein feinkörniger Niederschlag, der nicht abfiltriert werden konnte. Das ölige Rohprodukt (0.957 g), welches nach Entfernen aller flüchtige Anteile i. Vak. zurückbleibt, lässt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als das Edukt **22** identifizieren.

**Versuch der Umsetzung von *N,N*-Dibenzyl(methoxymethyl)amin (**22**) mit Acetylchlorid  
SR185**

Eine Lösung von 0.654 g (2.71 mmol) **22** wird in 30 mL Diethylether wird mit 0.215 mL (2.17 mmol) Acetylchlorid versetzt und 1 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibt ein farbloses Öl, in dem nur die Edukte nachgewiesen werden können.<sup>[analog 42]</sup>

**Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetrabenzyl-diaminomethan (**30**)<sup>[analog 44]</sup>****SR202**

Eine Mischung von 25.5 mL (0.133 mol) Dibenzylamin und 2.00 g (66.0 mmol) Paraformaldehyd in 25 mL Wasser wird über Nacht kräftig gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, zerkleinert und unter kräftigem Rühren mit 100 mL Diethylether versetzt. Dabei geht das Produkt langsam in Lösung, nicht umgesetztes Paraformaldehyd fällt aus und wird abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei 4 °C oder Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. aus und wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 20.4 g (0.050 mol, 76 %) **30** als farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 97-99 °C.

NMR: <sup>[141]</sup>

**Versuch der Umsetzung von **30** mit Acetylchlorid<sup>[analog 43]</sup> und 1-Ethynyl-cyclohexen (**31**)****SR198; SR203****SR199; SR204**

Eine Mischung von 2.00 g (4.92 mmol) *N,N,N',N'*-Tetrabenzyl-diaminomethan (**30**) in 50 mL Dichlormethan und 0.350 mL (4.92 mmol) Acetylchlorid wird 30 min gerührt und mit 1.18 mL (9.84 mmol) **31** versetzt. Es wird 2 h gerührt und die Mischung anschließend auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleiben 2.97 g eines gelben Öls, in dem mittels <sup>1</sup>H-NMR-Analyse nur die Zersetzungsprodukte Dibenzylamin und Essigsäuredibenzylamid sowie das Edukt 1-Ethynyl-cyclohexen im Verhältnis 1:1:2 nachgewiesen werden können.

**Versuch der Umsetzung 1-Phenylpropin (**33**) nach Mannich<sup>[analog 18]</sup>****SR263**

Zu einer Lösung von 3.94 mL (20.4 mmol) Dibenzylamin in 10 mL Dioxan werden 2.00 g (17.3 mmol) 1-Phenylpropin (**33**) und 0.613 g (20.0 mmol) Paraformaldehyd gegeben. Die Mischung wird 15 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man versetzt mit 10 mL Wasser und trennt die Phasen nach 30 min Rühren. Es wird zweimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL Natronlauge gewaschen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Im Rückstand (5.52 g) lässt sich neben Dibenzylamin kein eindeutiges Reaktionsprodukt nachweisen.

## 10 Umsetzung von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit Alkinen

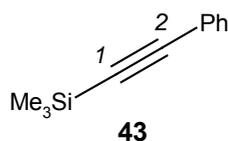
### 10.1 Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit mono- und 1,2-disubstituierten Acetylenen

#### 10.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen: Alkine

##### *Darstellung von Trimethylsilylphenylacetylen (43)*

###### **SR33**

Phenylacetylen (**3**) wurde analog einer Literaturvorschrift mithilfe einer Grignard-Reaktion an der Dreifachbindung silyliert.<sup>[54]</sup> Ansatzgröße: 4.00 g (0.164 mol) Magnesium, 12.3 mL (0.164 mol) Bromethan, 24.2 mL (0.220 mol) Phenylacetylen, 20.8 mL (0.164 mol) Chlortrimethylsilan. Ausbeute: 13.7 g (7.87 mmol, 48 %). Siedepunkt: 48-51 °C,  $2.5 \times 10^{-1}$  mbar.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.38$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 7.36-7.60 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = -0.07$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 93.97, 105.14 (2 s, C-1, C-2), 123.13 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.14, 128.41, 131.88 (3 d, Aromat.-C).

#### 10.1.2 Umsetzungen

##### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ und Umsetzung mit Alkinen**

###### AAV 1

Eine Lösung von **22** in Dichlormethan (6-10 mL Lösungsmittel pro mmol **22**) oder 1,2-Dichlorethan (für Ansätze bei erhöhten Temperaturen) wird mit äquimolaren Mengen an Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid versetzt, wobei **23**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 30 min Rühren wird das Alkin zugespritzt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt bzw. zum Sieden erhitzt, wobei die Auflösung des Iminiumsalz-Niederschlags im Laufe der Reaktionszeit zu

beobachten ist. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden Ansätze bei erhöhter Temperatur zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufnahme von NMR-Spektren der entstandenen Zwischenstufe werden von der Lösung 5 mL abgenommen, alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und der Rückstand in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen.

Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die öligen Rohprodukte werden mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Phenylacetylen (3):**

***N*-Benzyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)-(*E*/*Z*)-benzylidenammonium-pentachlorostannat (34-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)**

***N*-Benzyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (35)**

**SR49/50**

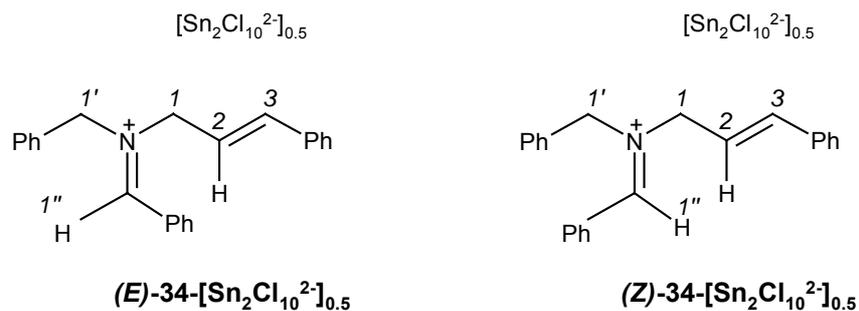
Durchführung nach AAV 1.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-1 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan).

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C, 4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 10-1: Umsetzungen von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 3

<b>Ansatz</b>	<b>22</b>	<b>Äq. 3;</b>	<b>T</b>	<b>Reaktionszeit</b>	<b>Rohprodukt</b>	<b>Ausbeute</b>
	<b>/g (mmol)</b>	<b>mL (mmol)</b>	<b>/ °C</b>		<b>/ g</b>	<b>/ g (mmol), %</b>
<b>SR50-1</b>	1.25 (5.18)	1; 0.569 (5.18)	25	24 h	1.93	0.847 (3.79), 73
<b>SR50-2</b>	1.22 (5.05)	2; 1.11 (10.1)	25	48 h	2.37	0.857 (3.84), 76
<b>SR50-3</b>	1.11 (4.59)	2; 1.01 (9.18)	25	24 h	1.11	0.747 (3.34), 73
<b>SR50-4</b>	1.16 (4.80)	1; 0.527 (4.80)	83	90 min	1.66	0.771 (3.45), 72
<b>SR50-5</b>	1.23 (5.10)	2; 1.12 (10.2)	83	45 min	2.09	0.852 (3.82), 75



38 (*Z*) : 62 (*E*) (**SR50-1**); 36 (*Z*) : 64 (*E*) (**SR50-4**).

**(E)-34- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  = 5.32 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 6.31 (dt,  $J$  = 16 / 6, anteilig 1 H, 2-H), 6.72 (d,  $J$  = 16, anteilig 1-H, 3-H), 9.23 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 64.22 (t, C-1), 65.8 (t, C-1'), 119.26 (s, C-2), 137.20 (d, C-3), 174.13 (d, C-1'').

**(Z)-34- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  = 5.41 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 6.40 (dt,  $J$  = 15.9 / 7.1, anteilig 1 H, 2-H), 6.82 (d,  $J$  = 15.9, anteilig 1 H, 3-H), 9.31 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 56.21 (t, C-1), 57.80 (t, C-1'), 119.49 (C-2), 140.38 (C-3), 174.74 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-34- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  bzw. **(Z)-34- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  zugeordnet werden:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta$  = 4.76 ( $m_c$ , je 2 H, 1-H), 7.25-7.99 (m, je 15 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 127.41, 127.47 (2 s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 127.60, 127.82, 128.53, 129.51, 129.69, 129.93, 130.16, 130.20, 130.62, 130.65, 130.69, 130.77 (12 d, Aromat.-C), 131.29, 131.49 (2 s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 133.27, 133.76 (2 d, Aromat.-C), 136.11 (1 s,  $C_{\text{ipso}}$ ), 137.37, 137.40 (2 d, Aromat.-C).

Fehlende  $^{13}\text{C}$ -Signale werden auf ähnliche Verschiebungen und Überlagerungen zurückgeführt.

Für kinetische Messungen ([Abschnitt 13.3](#)) wurde das Salz **34-TfO<sup>-</sup>**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert:

**(E)-34-Tfo<sup>-</sup>**

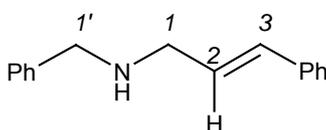
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 4.73 (dd, *J* = 6 / 1.0, anteilig 2 H, 1-H), 5.27 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 6.32 (dt, *J* = 16 / 6, anteilig 1 H, 2-H), 6.74 (d, *J* = 16, anteilig 1 H, 3-H), 9.23 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

**(Z)-34-Tfo<sup>-</sup>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 4.70 (dd, *J* = 7.0 / 1.0, anteilig 2 H, 1-H), 5.38 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 6.39 (dt, *J* = 15.7 / 7.0, anteilig 1 H, 2-H), 6.81 (d, *J* = 15.7, anteilig 1 H, 3-H), 9.27 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-34-Tfo<sup>-</sup>** bzw. **(Z)-34-Tfo<sup>-</sup>** zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 7.31-7.97 (m, 15 H, Aromat.-H).

**35**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 2.58 (br, 1 H, NH) 3.39 (dd, *J* = 6.3 / 1.3, 2 H, 1-H), 3.80 (s, 2 H, 1'-H), 6.27 (dt, *J* = 15.9 / 6.3, 1 H, 2-H), 6.50 (d, *J* = 15.9, 1 H, 3-H), 7.16-7.78 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 50.78 (t, C-1), 52.87 (t, C-1'), 126.21, 127.04, 127.32, 127.55, 128.23 (5 d, Aromat.-C), 128.36 (d, C-2), 128.43 (d, Aromat.-C), 131.81 (d, C-3), 136.89, 139.38 (2 s, 2 C<sub>ipso</sub>).

C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N (223.3)	Ber.	C	86.06	H	7.67	N	6.27
	Gef.	C	85.60	H	7.65	N	6.24

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 1-Hexin (36):****N-Benzyl-N-((E)-hept-2-enyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-pentachlorostannat****(37-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)****N-Benzyl-N-((E)-hept-2-enyl)amin (38)****SR59/60**

Durchführung nach AAV 1.

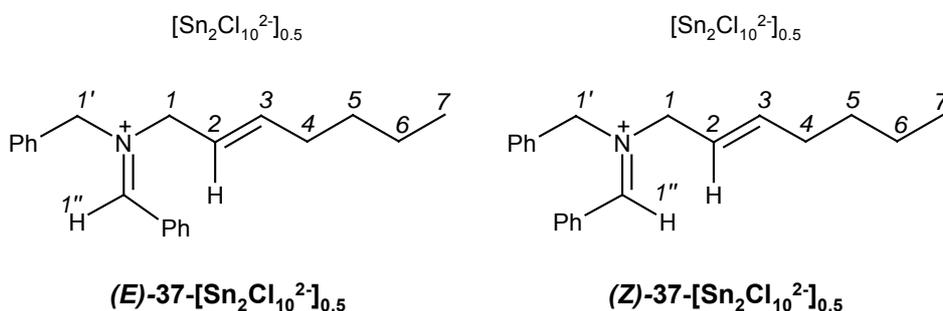
Einige Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr bei 75 °C durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-2 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 / 75°C 1,2-Dichlorethan).

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C, 4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 10-2: Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **36**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 36; mL (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute / g (mmol), %
					/ g	/ g (mmol), %	
<b>SR60-1</b>	1.16 (4.80)	3;	83	3 d	1.32	0.592 (2.91), 61	
		1.64 (14.4)					
<b>SR60-2</b>	1.31 (5.43)	4;	83	48 h	1.56	0.631 (3.10), 57	
		2.48 (21.7)					
<b>SR60-3</b>	1.16 (4.80)	4;	83	24 h	1.64	0.884 (4.35), 91	
		2.19 (19.2)					
<b>SR60-4</b>	0.579 (2.40)	2;	75,	24 h	0.710	0.411 (2.02), 84	
		0.548 (4.80)					p
<b>SR60-5</b>	0.640 (2.65)	2;	75,	8 h	0.692	0.385 (1.89), 71	
		0.605 (5.30)					p
<b>SR60-6</b>	1.16 (4.80)	3;	75,	4 h	0.891	0.670 (3.30), 69	
		1.64 (14.4)					p
<b>SR60-7</b>	0.661 (2.74)	3;	75,	6 h	1.66	0.424 (2.09), 76	
		0.938 (8.22)					p



40 (*Z*) : 60 (*E*) (**SR60-1**); 45 (*Z*) : 56 (*E*) (**SR60-2**); 42 (*Z*) : 58 (*E*) (**SR60-7**).

**(E)-37**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 5.25 (s, anteilig 2 H, 1'-H) 5.53 (dtt, *J*<sub>3/2</sub> = 15.6, *J*<sub>3/4</sub> = 5.8, *J*<sub>3/1</sub> = 1.5, anteilig 1 H, 3-H), 5.82 (dtt, *J*<sub>2/3</sub> = 15.6, *J*<sub>2/1</sub> = 6.8, *J*<sub>2/4</sub> = 1.4, anteilig 1 H, 2-H), 9.19 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = 65.33 (t, C-1'), 119.35 (d, C-3), 140.33 (d, C-2), 173.37 (d, C-1'').

**(Z)-37-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**

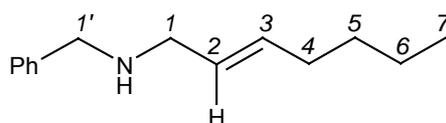
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 5.35 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 5.66 (dtt,  $J_{3/2} = 15.3$ ,  $J_{3/4} = 7$ ,  $J_{3/1} = 1.4$ , anteilig 1 H, 3-H), 5.96 (dtt,  $J_{2/3} = 15.3$ ,  $J_{2/1} = 6.7$ ,  $J_{2/4} = 1.1$ , anteilig 1 H, 2-H), 9.23 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = 57.19 (t, C-1'), 119.90 (d, C-3), 143.97 (d, C-2), 173.87 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-37-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> bzw. **(Z)-37-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> zugeordnet werden:****

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 0.80-0.96 (m, je 3 H, 7-H), 1.19-1.62 (m, je 4 H, 5-H, 6-H), 2.04-2.13 (m, je 2 H, 4-H), 4.64 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 1-H), 7.29-7.93 (m, je 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = 13.87, 13.88 (2 q, C-7), 22.34, 22.40 (2 t, C-6), 30.76, 30.89 (2 t, C-5), 32.15, 32.23 (2 t, C-4), 55.82, 64.11 (2 t, C-1), 127.08, 127.13 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 128.15, 129.79, 129.90, 130.34, 130.37, 130.40, 130.45 (7 d, Aromat.-C), 131.02, 131.22 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 131.68, 132.96, 133.39, 136.88, 136.99 (5 d, Aromat.-C).

**38**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.88 (t,  $J = 7.1$ , 3 H, 7-H), 1.24, 1.37 (2 m, 4 H, 5-H, 6-H), 1.98-2.05 (m, 2 H, 4-H), 2.09 (br, NH), 3.19 (d,  $J = 4.8$ , 2 H, 1-H), 3.75 (s, 2 H, 1'-H), 5.47-5.63 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 7.17-7.38 (m, 5 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 13.78 (q, C-7), 22.03 (t, C-6), 31.28 (t, C-5), 31.89 (t, C-4), 50.82 (t, C-1), 52.88 (t, C-1'), 127.67 (d, Aromat.-C), 126.71 (d, C-2), 128.05, 128.15 (2 d, Aromat.-C), 132.95 (d, C-3), 139.90 (s, C<sub>ipso</sub>).

C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N (203.3)	Ber.	C	82.70	H	10.41	N	6.89
	Gef.	C	83.27	H	10.03	N	6.55

(Differenz C: + 0.57)

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 1-Phenylpropin (33):  
**N-Benzyl-N-(2-methyl-3-phenyl-(E)-prop-2-enyl)amin (39)**  
**SR158/159, SR254****

Durchführung nach AAV 1.

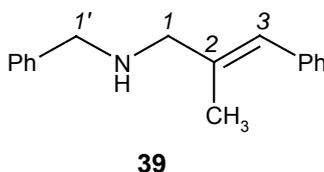
Ansatzgröße: 0.991 g (4.10 mmol) **22**, 2 Äq. **33** (0.952 g, 8.20 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 90 min, 83 °C (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Es verbleiben 1.76 g eines gelben Öls.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C, 3.8 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Ausbeute: 0.809 g (3.41 mmol, 83 %) **39** als farblose Flüssigkeit.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.88 (d, J = 1.4, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.89 (br, 1 H, NH), 3.31 (d, J = 1, 2 H, 1-H), 3.79 (s, 2 H, 1'-H), 6.45 (s, 1 H, 3-H), 7.02-7.40 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 16.45 (q, CH<sub>3</sub>), 52.67 (t, C-1'), 57.12 (t, C-1), 126.06, 126.12 (2 d, Aromat.-C), 126.85 (d, C-3), 127.91, 128.13, 128.24, 128.72 (4 d, Aromat.-C), 136.37, 137.80 (2 s, 2 C<sub>ipso</sub>).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 237.2 (17.8) [M<sup>+</sup>], 222.2 (30.2) [C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sup>+</sup>], 146.2 (32.8) [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup>], 106.1 (31.7) [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>], 92.1 (15.0), 91.1 (100.0) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 3-Hexin (40):  
**N-Benzyl-N-(2-ethyl-(E)-pent-2-enyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-pentachlorostannat**  
**(41-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)**  
**N-Benzyl-N-(2-ethyl-(E)-pent-2-enyl)amin (42)**  
**SR61/62****

Durchführung nach AAV 1.

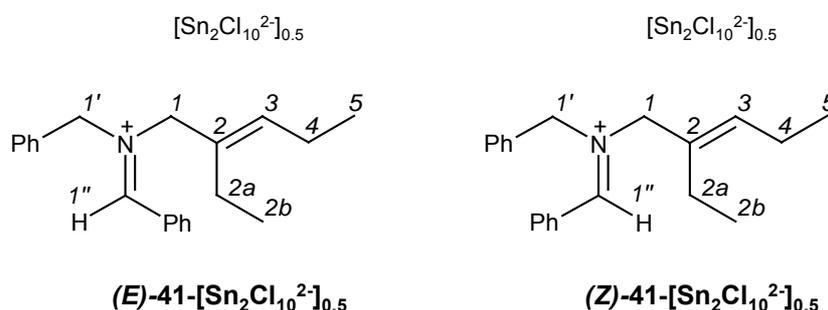
Einige Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr bei 75 °C durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-3 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C, 4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 10-3: Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **40**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 40; mL (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute / g / g (mmol), %
					/ g	/ g (mmol), %	
<b>SR62-1</b>	1.24 (5.14)	4;	83	48 h	1.50	0.567 (2.79),	54
		2.35 (20.6)					
<b>SR62-2</b>	0.608 (2.52)	4;	83	24 h	0.722	0.324 (1.59),	64
		1.15 (10.1)					
<b>SR62-3</b>	0.550 (2.28)	3;	75, p	8 h	0.496	0.261 (1.28),	57
		0.780 (6.84)					



14 (*Z*): 86 (*E*) (**SR62-1**); 21 (*Z*): 79 (*E*) (**SR62-3**).

#### **(E)-41-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 0.86, 0.93 (2 t, *J* = 7.6 / 7.4, anteilig 6 H, 2b-H, 5-H), 2.08 (m<sub>c</sub>, anteilig 4 H, 2a-H, 4-H), 4.50 (m, anteilig 2 H, 1-H), 5.04 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 5.33 (m, 1 H, 3-H), 9.27 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = 12.81, 14.03 (2 q, C-2b, C-5), 21.03, 22.34 (2 t, C-2b, C-4), 58.05 (t, C-1), 63.49 (t, C-1'), 127.39 (s, C-2), 131.95 (d, C-3), 174.89 (d, C-1'').

#### **(Z)-41-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 5.20 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.16 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

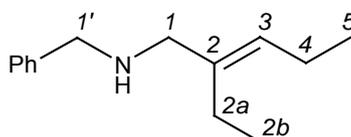
<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = 13.22, 13.85 (2 q, C-2b, C-5), 21.43, 21.75 (2 t, C-2b, C-4), 65.91 (t, C-1'), 67.48 (t, C-1), 124.44 (s, C-2), 131.99 (d, C-3), 174.47 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-41-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> bzw. **(Z)-41-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> zugeordnet werden:****

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 7.29-7.94 (m, 20 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  75.5 MHz):  $\delta = 128.58, 129.83, 130.15, 130.19, 130.28, 130.67, 130.81, 130.98, 131.00, 131.04, 133.42, 140.07$  (12 d, Aromat.-C), 131.35, 131.46, 131.50 (3 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

Weitere Zuordnungen können nicht getroffen werden, da die NMR-Signale des (*Z*)-Isomers stark verdeckt sind.



**42**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.96, 0.97$  (2 t,  $J = 7.6 / 7.7$ , 6 H, 2b-H, 5-H), 1.64 (br, NH), 2.07 ( $m_{\text{C}}$ ,  $J = 7.7$ , 4 H, 2a-H, 4-H), 3.16 (d,  $J = 1$ , 2 H, 1-H), 3.72 (s, 2 H, 1'-H), 5.28 (t,  $J = 7.2$ , 1 H, 3-H), 7.16-7.33 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = 13.30, 14.50$  (2 q, C-2b, C-5), 20.61, 21.79 (2 t, C-2a, C-4), 52.96 (t, C-1'), 54.28 (t, C-1), 127.64 (d, C-3), 126.64, 128.01, 128.16 (3 d, Aromat.-C), 138.39, 140.50 (2 s, C-2,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

**Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Trimethylsilylphenylacetylen (43):**

***N*-Benzyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)-(E/*Z*)-benzylidenammonium-pentachlorostannat (44- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ )**

***N*-Benzyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (45)**

**SR51/52**

Durchführung nach AAV 1.

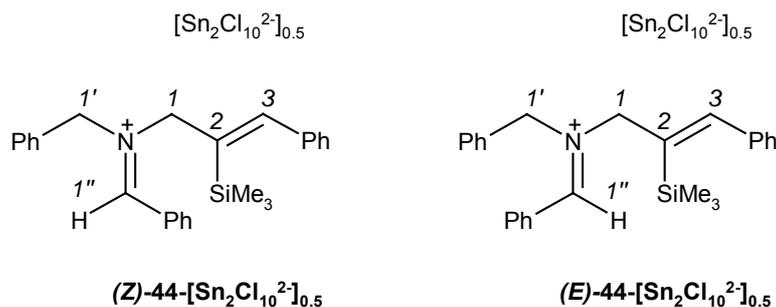
Ansatzgröße: 1.19 g (4.93 mmol) **22**, 1 Äq. **43** (0.961 mL, 4.93 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 3 h, RT (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Es verbleiben 2.13 g eines gelben Öls.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C,  $3.9 \times 10^{-2}$  mbar.

Ausbeute: 1.11 g (3.76 mmol, 76 %) **45** als farblose Flüssigkeit.



16 (*E*) : 84 (*Z*)

**(Z)-44- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta = -0.05$  (s, anteilig 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.38 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.41 (s, 1 H, 1''-H).

**(E)-44- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta = 0.23$  (s, anteilig 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.42 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.27 (s, 1 H, 1''-H).

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(Z)-44- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  bzw. **(E)-44- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  zugeordnet werden:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta = 4.79$  (d,  $J = 2.1$ , anteilig je 2 H, 1-H), 7.07-7.99 (m, anteilig je 16 H, Aromat.-H, 3-H).

Für kinetische Messungen ([Abschnitt 13.3](#)) wurde das Salz **44-TfO<sup>-</sup>** NMR-spektroskopisch charakterisiert:

**(Z)-44-TfO<sup>-</sup>**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta = -0.05$  (s, anteilig 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.33 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.42 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75.5 MHz):  $\delta = 1.02$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 59.43 (t, C-1), 60.63 (t, C-1'), 164.03 (d, C-1'').

**(E)-44-TfO<sup>-</sup>**

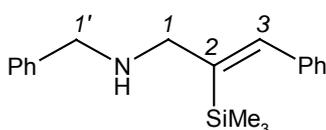
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta = 0.23$  (s, anteilig 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.45 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.25 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.6 MHz):  $\delta = 1.57$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 65.50 (t, C-1), 67.29 (t, C-1'), 170.64 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(Z)-44-TfO<sup>-</sup>** bzw. **(E)-44-TfO<sup>-</sup>** zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 4.77 (m, anteilig je 2 H, 1-H), 7.08-7.99 (m, anteilig je 16 H, Aromat.-H, 3-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.6 MHz): δ = 128.79, 128.99, 129.01, 129.32, 129.52, 129.53, 129.70, 129.80, 130.11, 130.13, 130.18, 130.36, 130.39, 130.44, 130.91, 131.04, 131.07, 131.09, 131.30, 132.58 (20 d, Aromat.-C, C-3), 132.16, 133.72, 133.95, 134.07, 134.13, 134.29, 139.25, 142.99 (8 s, C<sub>ipso</sub>, C-2).



**45**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.08 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 3.55 (q, *J* = 1.5, 2 H, 1-H), 3.92 (s, 2 H, 1'-H), 7.28-7.47 (m, 11 H, Aromat.-H, 3-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 0.16 (q, SiMe<sub>3</sub>), 53.04 (t, C-1'), 56.80 (t, C-1), 126.78, 126.87, 127.66, 128.23, 128.25, 128.36 (6 d, Aromat.-C), 142.12 (d, C-3), 140.00, 140.03, 142.63 (3 s, C<sub>ipso</sub>, C-2).

C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NSi (295.3)	Ber.	C	77.28	H	8.47	N	4.74
	Gef.	C	77.15	H	8.20	N	4.43

### ***Versuch der Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit O-Methyl-O'-(3-trimethylsilyl-prop-2-ynyl)carbonat (46)***

#### ***SR141/142***

Durchführung nach AAV 1.

Ansatzgröße: 0.260 g (1.07 mmol) **22**, 2 Äq. **46** (0.398 g, 2.14 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 5 d, RT (Lösungsmittel:Dichlormethan).

Das Iminium-Salz **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** löst sich während der Reaktionszeit nicht auf. Es wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird gemäß AAV 1 wässrig aufgearbeitet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des verbleibenden Rückstands lassen sich keine En-Reaktionsprodukte nachweisen.

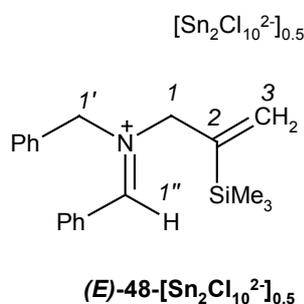
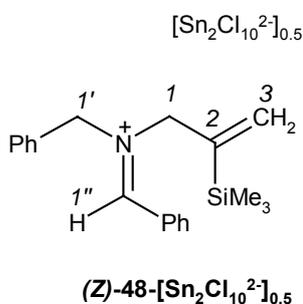
**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Trimethylsilylacetylen (47):****N-Benzyl-N-(2-trimethylsilyl-prop-2-enyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-pentachlorostannat (48-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)****N-Benzyl-N-(2-trimethylsilyl-prop-2-enyl)amin (49)****SR63/64**

Durchführung nach AAV 1. Alle Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr bei 75 °C durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-4 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan). Siedepunkt (Ofentemperatur): 200 °C, 4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 10-4 Umsetzungen von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 47

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 47; mL (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute
					/g	/g (mmol), %	
<b>SR64-1</b>	0.650 (2.69)	3;	75, p	5 h	1.53	0.391 (1.78), 66	
		1.14 (8.08)					
<b>SR64-2</b>	0.681 (2.82)	2;	75, p	5 h	1.05	0.344 (1.57), 56	
		0.798 (5.64)					
<b>SR64-3</b>	0.772 (3.20)	2;	75, p	5 h	1.14	0.322 (1.47), 46	
		0.904 (6.40)					



30 (E) : 70 (Z) (**SR64-2**); 31 (E) : 69 (Z) (**SR64-3**).

**(Z)-48-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 0.15 (s, anteilig 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 5.22 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 5.65, 5.69 (2 m, anteilig 2 H, 3-H), 9.32 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = -2.23 (q, SiMe<sub>3</sub>), 57.89 (t, C-1), 66.71 (t, C-1'), 174.43 (d, C-1'').

**(E)-48-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 0.03 (s, anteilig 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 5.34 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 5.76, 5.80 (2 m, anteilig 2 H, 3-H), 9.21 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

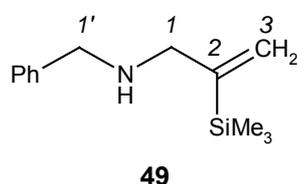
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  75.5 MHz):  $\delta = -1.77$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 58.32 (t, C-1), 66.80 (t, C-1'), 174.10 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(Z)-48-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** bzw. **(E)-48-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** zugeordnet werden:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  300 MHz):  $\delta = 4.63$  (m, anteilig je 2 H, 1-H), 7.43-7.92 (m, anteilig je 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  75.5 MHz):  $\delta = 125.83$  (t, C-3), 130.14, 130.20, 130.25, 130.66, 130.76, 130.86, 130.89, 130.94, 133.62, 134.02, 137.60, 137.90 (12 d, Aromat.-C), 127.26, 127.41, 131.17, 131.28, 142.71 (5 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-2).

Fehlende  $^{13}\text{C}$ -Signale werden auf ähnliche Verschiebungen und Überlagerungen zurückgeführt.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.25$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.50 (m, 2 H, 1-H), 3.88 (s, 2 H, 1'-H), 5.53 (m, 1 H, 3-H), 5.87 (m, 1 H, 3-H), 7.13-7.61 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = -1.56$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 53.25 (t, C-1'), 54.54 (t, C-1), 123.93 (t, C-3), 126.62, 127.94, 128.11 (3 d, Aromat.-C), 140.43, 150.38 (2 s, C-2,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

## 10.2 Umsetzungen von Dibenzylmetylenammonium-pentachlorostannat mit Propargylmethylethern

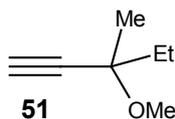
### 10.2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen: Propargylmethylether

#### **Darstellung von 3-Methoxy-3-methyl-1-pentin (51)**

##### **SR188**

**51** wird nach Literaturvorschrift <sup>[45 b)]</sup> aus 3-Methyl-1-pentin-3-ol durch Umsetzung mit Natriumamid und Dimethylsulfat dargestellt. Ansatzgröße: 16.5 g (0.168 mol) 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 9.32 g (0.239 mol) Natriumamid, 22.7 mL (0.239 mol) Dimethylsulfat. Ausbeute: 5.39 g (0.048 mol, 29 %)

##### **51.**

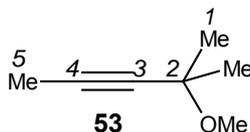


$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 0.92$  (t,  $J = 7.5$ , 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 2 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.37 (s, 1 H, CH), 3.29 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

### **Darstellung von 2-Methoxy-2-methyl-3-pentin (53)**

#### **SR189**

**53** wurde analog einer Literaturvorschrift <sup>[45 c)]</sup> aus 2-Methyl-3-pentin-2-ol durch Umsetzung mit Natriumamid und Dimethylsulfat dargestellt. Ansatzgröße: 4.28 g (43.6 mmol) 2-Methyl-3-pentin-2-ol, 2.43 g (62.3 mmol) Natriumamid, 5.91 mL (62.3 mmol) Dimethylsulfat. Ausbeute: 2.16 g (19.3 mmol, 44 %) **53**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.40$  (s, 6 H, 1-H), 1.84 (s, 3 H, 5-H), 3.33 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = 3.13$  (q, C-5), 28.33 (q, C-1), 51.11 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 70.35, 79.69, 80.94 (3 s, C-2, C-3, C-4).

### **Darstellung von (1-Trimethylsilyl)-propargylmethylether (54)**

#### **SR130**

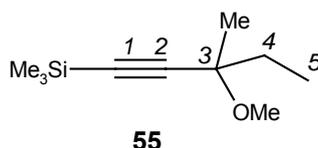
Nach einer allgemeinen Vorschrift <sup>[54]</sup> wird **50** an der Dreifachbindung mithilfe einer Grignard-Reaktion silyliert. Ansatzgröße: 3.88 g (0.160 mol) Magnesium, 11.9 mL (0.160 mol) Bromethan, 15.4 g (0.220 mol) Propargylmethylether (**50**), 20.2 mL (0.160 mol) Chlortrimethylsilan. Nach Destillation bei 75.0-80 °C und 15 mbar verbleiben 7.69 g (54.05 mmol, 34 %) **54**.

NMR: <sup>[46 b)]</sup>.

### **Darstellung von 3-Methoxy-3-methyl-1-(trimethylsilyl)-1-pentin (55)**

#### **SR195**

Nach einer allgemeinen Vorschrift <sup>[46 a)]</sup> wird **51** an der Dreifachbindung silyliert. Ansatzgröße: 4.00 g (35.6 mmol) **51**, 30 mL einer 1.6n Butyllithium-Lösung in Hexan (48.0 mmol), 4.50 mL (35.6 mol) Chlortrimethylsilan. Nach Destillation bei 158-162 °C verbleiben 4.90 g (26.6 mmol, 75 %) **55**.



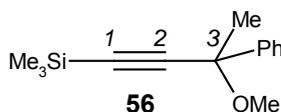
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.19$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.00 (t,  $J = 7.4$ , 3 H, 5-H), 1.38 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (m, 2 H, 4-H), 3.36 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = -0.02$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 18.56 (q, C-5), 24.96 (q,  $\text{CH}_3$ ), 33.83 (t, C-4), 51.23 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 74.25, 89.39, 106.79 (3 s, C-1, C-2, C-3).

### ***Darstellung von 3-Methoxy-1-(trimethylsilyl)-3-phenyl-1-butin (56)***

#### ***SR252***

Nach einer allgemeinen Vorschrift <sup>[46]</sup> wird **52** an der Dreifachbindung silyliert. Ansatzgröße: 4.77 g (29.8 mmol) **52**, 25 mL einer 1.6n Butyllithium-Lösung in Hexan (40.0 mmol), 3.77 mL (29.8 mol) Chlortrimethylsilan. Das Rohprodukt (6.90 g) wird bei 100-109 °C und  $9.0 \times 10^{-1}$  mbar destilliert. Ausbeute: 4.23 g (18.2 mmol, 61 %).



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.32$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.77 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.27 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.35-7.68 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = -0.04$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 32.56 (q,  $\text{CH}_3$ ), 52.30 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 76.66, 92.07, 105.37 (3 s, C-1, C-2, C-3), 125.97, 127.65, 128.17 (3 d, Aromat.-C), 142.49 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

## **10.2.2 Umsetzungen**

### ***Versuch der Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Propargylmethylether (50)***

#### ***SR112/113***

Umsetzung mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** nach AAV 1. Einige Ansätze werden im Druckrohr durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-1 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 / 75 °C 1,2-Dichlorethan).

Die verbleibenden Rückstände werden mittels Kugelrohrdestillation in jeweils zwei Fraktionen getrennt (Fraktion 1: 100 °C,  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar; Fraktion 2: 225 °C,  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar). In allen Fraktionen lässt sich jeweils nur Dibenzylamin neben zurückgewonnenem **50** nachweisen.

Tabelle 10-1 Versuchte Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **50**

Ansatz	<b>22</b> /g (mmol)	Äq. <b>50</b> ; g (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt / g	Ausbeute
<b>SR113-1</b>	0.780 (3.23)	2;	25	5 d	<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	kein
		0.435 (6.46)				nicht aufgelöst
<b>SR113-3</b>	0.505 (2.09)	2;	75, p	24 h	0.46	kein
		0.293 (4.19)				Produkt
<b>SR113-2</b>	0.505 (2.09)	4;	75, p	24 h	1.23	kein
		0.587 (8.37)				Produkt
<b>SR113-4</b>	0.661 (2.74)	6;	75, p	24 h	1.49	kein
		1.15 (16.4)				Produkt

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit (1-Trimethylsilyl)-propargylmethylether (54):  
N-Benzyl-N-(4-methoxy-2-trimethylsilyl-(Z)-but-2-enyl)amin (57)  
(SR132/133)**

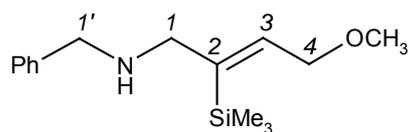
Die Umsetzung mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> erfolgt nach AAV 1. Alle Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr bei 75 °C durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-2

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C, 3.5 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 10-2: Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **54**

Ansatz	<b>22</b> /g (mmol)	Äq. <b>54</b> ; g (mmol)	T / °C	Rkt.-Zeit	Rohprodukt / g / g (mmol), %	Ausbeute
<b>SR133-1</b>	0.610 (2.53)	2;	25	24 h	<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	kein Produkt
		0.720 (5.06)				nicht aufgelöst
<b>SR133-2</b>	0.590 (2.44)	2;	75, p	3 h	1.35	0.466 (1.77), 72
		0.696 (4.89)				
<b>SR133-3</b>	0.699 (2.90)	2;	75, p	20 h	1.39	0.569 (2.16), 75
		0.824 (5.79)				

**57**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.28 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.80 (br, 1 H, NH), 3.40 (s, 2 H, 1-H), 3.42 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 2 H, 1'-H), 4.10 (d, J = 6.5, 2 H, 4-H), 6.33 (t, J = 6.5, 1 H, 3-H), 7.29-7.45 (m, 5 H, Aromat-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.03 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 53.23 (t, C-1'), 56.55 (t, C-1), 57.96 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 71.35 (t, C-4), 126.74, 128.08, 128.19 (3 d, Aromat.-C), 139.11 (d, C-3), 140.42, 142.15 (2 s, C-2,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 156.1 (40.4), 141.1 (11.9), 120.1 (44.9), 91.1 (100.0) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 89.1 (11.8), 73.1 (20.1).

**Versuch der Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 3-Methoxy-3-methyl-1-pentin (51)**  
**SR193/194**

Die Umsetzung mit **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  erfolgt gemäß AAV 1 in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr bei 75 °C.

Ansatzgröße: 1.14 g (4.72 mmol) **22**, 2 Äq. **51** (1.06 g, 9.44 mmol).

Reaktionszeit: 24 h.

Es bildet sich eine tiefrote Lösung, die gemäß AAV 1 wässrig aufgearbeitet wird. Der verbleibende Rückstand (1.35 g) wird einer Kugelrohrdestillation unterzogen (Fraktion 1: 0.155 g, 100 °C,  $9 \times 10^{-3}$  mbar; Fraktion 2: 0.899 g, 225 °C,  $9 \times 10^{-3}$  mbar). In allen Fraktionen lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben Dibenzylamin nur Gemische nicht identifizierter Substanzen nachweisen.

**Versuch der Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 3-Methoxy-3-phenyl-1-butin (52)**  
**SR256**

Die Umsetzung mit **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  erfolgt gemäß AAV 1 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 0.528 g (2.19 mmol) **22**, 2 Äq. **52** (0.702 g, 4.38 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 2 h, 83 °C.

Es bildet sich eine tiefrote Lösung, die gemäß AAV 1 wässrig aufgearbeitet wird. Der verbleibende Rückstand (1.02 g) wird einer Kugelrohrdestillation unterzogen (Fraktion 1: 0.120 g, 100 °C,  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar; Fraktion 2: 0.347 g, 250 °C,  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar). In allen Fraktionen lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben Dibenzylamin nur Gemische nicht identifizierter Substanzen nachweisen.

**Versuch der Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 2-Methoxy-2-methyl-3-pentin (53)**  
**SR259**

Die Umsetzung mit **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  erfolgt gemäß AAV 1 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 0.659 g (2.73 mmol) **22**, 2 Äq. **53** (0.612 g, 5.46 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 2 h, 83 °C.

Es bildet sich eine tiefrote Lösung, die gemäß AAV 1 wässrig aufgearbeitet wird. Der verbleibende Rückstand (0.890 g) wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es lässt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben Dibenzylamin nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachweisen.

**Versuch der Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 3-Methoxy-3-methyl-1-(trimethylsilyl)-1-pentin (55)**

**SR196/197**

Die Umsetzung mit 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> erfolgt nach AAV 1 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan). Ein Ansatz wird im Druckrohr durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-3.

Die verbleibenden Rückstände werden mittels Kugelrohrdestillation in jeweils zwei Fraktionen getrennt (Fraktion 1: 100 °C, 3.5 × 10<sup>-2</sup> mbar; Fraktion 2: 250 °C, 3.5 × 10<sup>-2</sup> mbar). In allen Fraktionen lassen sich Gemische nicht identifizierter Substanzen nachweisen.

Tabelle 10-3 Versuchte Umsetzungen von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 55

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 55; g (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt / g	Ausbeute
SR197-1	1.08 (4.48)	2; 1.65 (8.95)	75, p	4 h	2.25	kein Produkt
SR197-2	0.630 (2.61)	2; 0.936 (5.22)	83	30 min	1.12	kein Produkt

**Versuch der Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 3-Methoxy-1-(trimethylsilyl)-3-phenyl-1-butin (56)**

**SR255**

Die Umsetzung mit 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> erfolgt gemäß AAV 1 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 0.598 g (2.48 mmol) 22, 2 Äq. 56 (1.15 g, 4.96 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 2 h, 83 °C.

Es bildet sich eine tiefrote Lösung, die gemäß AAV 1 wässrig aufgearbeitet wird. Aus dem verbleibenden Rückstand (1.77 g) werden mittels Kugelrohrdestillation bei 1.5 × 10<sup>-2</sup> mbar 0.288 g eines gelbes Öls abdestilliert. In diesem lässt sich nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachweisen.

**10.3 Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit konjugierten Eninen und Diels-Alder-Reaktionen**

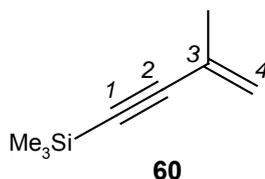
**10.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen: konjugierte Enine**

**Darstellung von 3-Methyl-1-trimethylsilyl-3-buten-1-in (60)**

**SR44**

2-Methyl-1-buten-3-in (59) wird analog einer Literaturvorschrift mithilfe einer Grignard-Reaktion an der Dreifachbindung silyliert.<sup>[54]</sup> Ansatzgröße: 3.98 g (0.160 mol) Magnesium,

11.9 mL (0.160 mol) Bromethan, 14.5 g (0.220 mol) **59**, 20.2 mL (0.160 mol) Chlortrimethylsilan.  
Ausbeute: 12.8 g (9.44 mmol, 59 %). Siedepunkt: 55-57 °C,  $7.7 \times 10^{-1}$  mbar.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.21$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.91 (dd,  $J = 1.7 / 1.5$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.26 ( $m_c$ , 1 H, 4-H), 5.36 (pseudo-sext.,  $J = 1.0$ , 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = -0.08$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 23.27 (q,  $\text{CH}_3$ ), 92.87 (s, C-1), 106.38 (s, C-2), 122.73 (t, C-4), 126.86 (s, C-3).

### **Darstellung von 1-Ethynyl-cyclohexen (31)**

#### **SR170**

1-Ethynyl-cyclohexen (**31**) wird durch Behandlung von 1-Ethynyl-1-cyclohexanol (**61**) mit Phosphorylchlorid dargestellt. <sup>[55]</sup> Ansatzgröße: 24.8 g (0.200 mol) 1-Ethynyl-1-cyclohexanol in 40.0 mL Pyridin, 13.8 mL (0.150 mol) Phosphorylchlorid in 14.0 mL Pyridin. Siedepunkt: 53-56 °C, 40 mbar. Ausbeute: 10.3 g (0.096 mol, 64 %).

NMR: <sup>[142]</sup>

### **10.3.2 Umsetzungen**

#### **Umsetzung von $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ mit 2-Methyl-1-buten-3-in (59):**

#### ***N*-Benzyl-*N*-(4-methyl-(*E*)-penta-2,4-dienyl)-(*E/Z*)-benzylidenammonium-pentachlorostannat ( $62\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ )**

#### ***N*-Benzyl-*N*-(4-methyl-(*E*)-penta-2,4-dienyl)amin (63)**

#### **SR57/58**

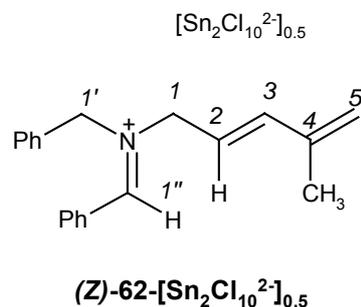
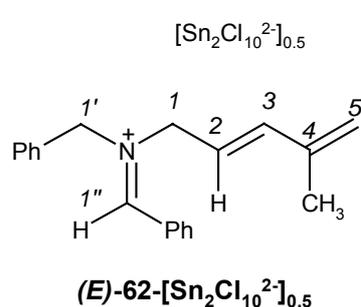
Umsetzung mit  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ : Durchführung nach AAV 1.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-1 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 C 1,2-Dichlorethan).

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C,  $4 \times 10^{-2}$  mbar.

Tabelle 10-1 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **59**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. <b>59</b> ; g (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute
					/g	/g (mmol), %	
<b>SR58-1</b>	2.34 (9.69)	2; 1.28 (19.4)	25	3 d	2.44	1.18 (6.28), 65	
<b>SR58-2</b>	2.03 (8.41)	3; 1.67 (25.2)	25	3 d	2.39	0.980 (5.23), 62	
<b>SR58-3</b>	1.14 (4.72)	2; 0.624 (9.44)	25	48 h	1.44	0.541 (2.89), 61	
<b>SR58-4</b>	1.22 (5.05)	3; 1.00 (15.2)	25	48 h	2.02	0.622 (3.32), 66	
<b>SR58-5</b>	1.16 (4.80)	1; 0.317 (4.80)	83	5 h	1.15	0.543 (2.90), 60	
<b>SR58-6</b>	1.22 (5.05)	2; 0.668 (10.1)	83	2 h	1.65	0.641 (3.42), 68	
<b>SR58-7</b>	2.39 (9.90)	2; 1.31 (19.8)	83	2 h	2.77	1.15 (6.14), 62	



32 (*Z*): 68 (*E*) (**SR58-1**); 33 (*Z*): 67 (*E*) (**SR58-2**); 35 (*Z*): 65 (*E*) (**SR58-6**).

#### **(E)-58**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 5.26 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 5.70 (dt, *J* = 15.8 / 6, anteilig 1 H, 2-H), 6.43 (d, *J* = 15.8, anteilig 1 H, 3-H), 9.20 (s, anteilig 1 H, 1''-H)

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN 75.5 MHz): δ = 55.96 (t, C-1), 65.68 (t, C-1'), 119.33 (d, C-2), 119.86 (t, C-5), 139.81 (d, C-3), 173.91 (d, C-1''),

#### **(Z)-58**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

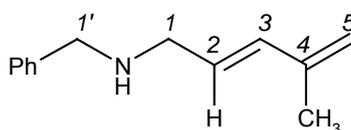
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN 300 MHz): δ = 5.37 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 5.79 (dt, *J* = 15.6 / 7.1, anteilig 1 H, 2-H), 6.51 (d, *J* = 15.6, anteilig 1 H, 3-H), 9.23 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  75.5 MHz):  $\delta = 57.63$  (t, C-1'), 64.15 (t, C-1), 119.59 (d, C-2), 120.45 (t, C-5), 142.80 (d, C-3), 174.48 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-58- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  bzw. **(Z)-58- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  zugeordnet werden:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  300 MHz):  $\delta = 1.81$  (s, je 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.67 ( $m_c$ , je 2 H, 1-H), 5.11 ( $m_c$ , je 2 H, 5-H), 7.30-7.95 (m, je 6 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$  75.5 MHz):  $\delta = 18.24$ , 18.26 (2 q,  $\text{CH}_3$ ), 128.39, 130.00, 130.05, 130.07, 130.10, 130.55, 130.58, 130.62, 133.17, 133.62, 137.12, 137.25 (12 d, Aromat.-C), 127.29, 127.34, 131.19, 131.41, 141.43, 141.59 (6 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-4).



63

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.81$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.26 (dd,  $J = 6.4 / 1.0$ , 2 H, 1-H), 3.71 (s, 2 H, 1'-H), 4.90 (br s, 2 H, 5-H), 5.7 (dt,  $J = 15.7 / 6.4$ , 1 H, 2-H), 6.23 (d,  $J = 15.7$ , 1 H, 3-H), 7.19-7.40 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = 18.29$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 50.67 (t, C-1), 52.98 (t, C-1'), 115.44 (t, C-5), 126.53, 127.74, 127.78, 127.98 (4 d, Aromat.-C, C-2), 133.90 (d, C-3), 139.88, 141.24 (2 s, C-4,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ (187.3)	Ber.	C	83.37	H	9.15	N	7.48
	Gef.	C	82.93	H	9.04	N	7.22

**Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 3-Methyl-1-trimethylsilyl-4-buten-1-in (60)**  
**N-Benzyl-N-(4-methyl-2-trimethylsilyl-(Z)-penta-2,4-dienyl)amin (64)**  
**SR53/54**

Umsetzung mit **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  nach AAV 1 (Lösungsmittel: Dichlormethan).

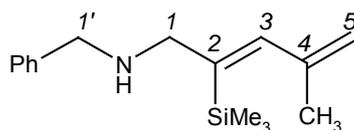
Ansatzgröße: 4.21 g (17.4 mmol) **22**, 1.5 Äq. **60** (3.55 g, 21.1 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 20 h, RT.

Es verbleiben 6.53 g eines gelben Öls.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 175 °C,  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar.

Ausbeute: 3.88 g (14.9 mmol, 86 %) **64** als farblose Flüssigkeit.



64

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.34 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.94 ( $m_c$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.47 (d,  $J$  = 1.5, 2 H, 1-H), 3.90 (s, 2 H, 1'-H), 5.00 ( $m_c$ , 1 H, 5-H), 5.04 ( $m_c$ , 1 H, 5-H), 6.73 ( $m_c$ , 1 H, 3-H), 7.37-7.50 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.43 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 22.75 (q,  $\text{CH}_3$ ), 53.21 (t, C-1'), 56.91 (t, C-1), 113.64 (t, C-5), 126.62, 128.02, 128.11 (3 d, Aromat.-C), 139.34, 140.57, 144.65 (3 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-2, C-4), 144.53 (d, C-3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NSi}$ (259.3)	Ber.	C	74.12	H	9.64	N	5.40
	Gef.	C	73.89	H	9.71	N	5.35

### Umsetzung von $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ mit 1-Ethynyl-cyclohexen (31)

### N-Benzyl-N-[3-(cyclohex-1'-enyl)-(E)-prop-2-enyl]amin (32)

#### SR173/174

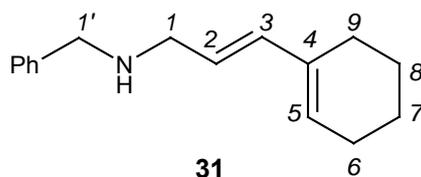
Umsetzung mit  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ : Durchführung nach AAV 1.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 10-2 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 1,2-Dichlorethan).

Siedepunkt (Ofentemperatur): 200 °C,  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar.

Tabelle 10-2 Umsetzungen von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 31

Ansatz	22	Äq. 31;	T	Reaktionszeit	Rohprodukt	Ausbeute
	/ g (mmol)	g (mmol)	/ °C		/ g	/ g (mmol), %
SR174-1	1.58 (6.55)	2;	83	30 min	2.93	1.05 (4.62), 71
		1.39 (13.1)				
SR174-2	1.57 (6.51)	2;	25	30 min	2.77	1.01 (4.44), 68
		1.38 (13.0)				
SR174-3	3.44 (14.3)	2;	25	30 min	4.56	2.34 (10.3), 72
		3.03 (28.5)				



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.49 (br, 1 H, NH), 1.54-1.68 (m, 4 H, 7-H, 8-H), 2.07-2.14 (m, 4 H, 6-H, 9-H), 3.28 (dd,  $J$  = 6.5 / 1.0, 2 H, 1-H), 3.75 (s, 2 H, 1'-H), 5.62 (dtd,  $J$  = 15.6 / 6,  $^5J$  = 0.6, 1 H, 2-H), 5.68 (t,  $J$  = 3.8, 1 H, 5-H), 6.15 (d,  $J$  = 15.6, 1 H, 3-H), 7.18-7.38 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 22.34, 22.40 (2 t, C-7, C-8), 24.40, 25.64 (2 t, C-6, C-9), 51.17 (t, C-1), 53.12 (t, C-1'), 123.85 (d, C-2), 127.93, 127.97, 128.16 (3 d, Aromat.-C), 128.57 (d, C-5), 135.09 (d, C-3), 135.16, 140.20 (2 s, C-4,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 228.2 (12.0), 227.2 (66.5) [ $\text{M}^+$ ], 226.2 (17.4), 136.1 (28.3) [ $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}^+$ ], 132.1 (23.1), 106.1 (14.5) [ $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$ ], 92.1 (16.6), 91.1 (100.0) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 79.1 (14.9), 77.1 (14.7), 65.1 (11.8).

### 10.3.3 Diels-Alder-Reaktionen

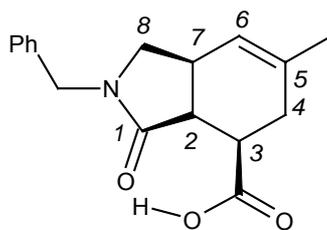
#### **Umsetzung von 63 mit Maleinsäureanhydrid (65):**

#### **2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäure (66)**

#### **SR84**

In 20 mL Toluol werden 2.62 g (13.9 mmol) **63** mit 1.25 g (14.0 mmol) Maleinsäureanhydrid (**65**) 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 3.78 g eines roten Öls, aus dem aus einer 1:1-Mischung von Petrolether und Essigsäureethylester 1.82 g (6.38 mmol, 46 %) **66** als farblose Kristalle auskristallisieren.

Schmelzpunkt: 161-163 °C.

**rac-66**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) <sup>6</sup>:  $\delta$  = 1.71 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20-2.41 (m, 2 H, 4-H), 2.91 (d,  $J_{\text{gem}} = 10.1$ , 1 H, 8-H), 2.84-2.95 (m, 2 H, 7-H, 3-H), 3.31 (dd,  $J = 6.8 / 2.9$ , 1 H, 2-H), 3.53 (dd,  $J_{\text{gem}} = 10.1$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.3$ , 1 H, 8-H), 4.30 (d,  $J_{\text{gem}} = 14.9$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.58 (d,  $J_{\text{gem}} = 14.9$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.12 (s, 1 H, 6-H), 7.11-7.43 (m, 5 H, Aromat.-H), 12.15 (br, COOH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 23.38 (q,  $\text{CH}_3$ ), 29.13 (t, C-4), 34.14 (d, C-7), 41.26, 41.36 (2 d, C-3, C-2), 46.60 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 51.99 (t, C-8), 120.96 (d, C-6), 127.67, 127.73, 128.58 (3 d, Aromat.-C), 134.94, 136.49 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-5), 175.15, 175.39 (2 s, COOH, CO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (285.3)	Ber.	C	71.56	H	6.71	N	4.91
	Gef.	C	71.46	H	6.77	N	4.94

Röntgenstrukturanalyse: siehe [Tabelle 10-1](#), [Abschnitt 10.3.4](#), S. 165, Anhang [Abschnitt 15.1](#), S. 225.

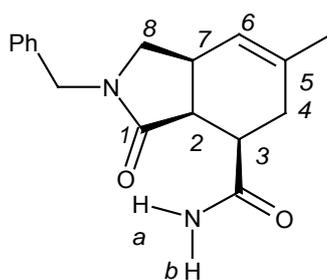
**Umsetzung von 63 mit Maleinsäureimid (70):**

**2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäureamid (71)**  
**SR157**

In 20 mL Toluol werden 2.62 g (13.9 mmol) **63** mit 1.36 g (14.0 mmol) Maleinsäureimid (**70**) 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 3.98 g eines roten Öls, aus dem aus einer 1:1-Mischung von Petrolether und Essigsäureethylester 2.27 g (7.98 mmol, 57 %) **71** als farblose Kristalle auskristallisieren.

Schmelzpunkt: 131-134 °C.

<sup>6</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Nummerierung der ORTEP-Darstellung der Röntgenstrukturanalyse übernommen und bei allen weiteren Diels-Alder-Produkten angewandt.

**rac-71**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.72 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23-2.41 (m, 2 H, 4-H), 2.69-2.74 (m, 1 H, 3-H), 2.86 (d,  $J_{\text{gem}} = 9.8$ , 1 H, 8-H), 2.91 (br, 1 H, 7-H), 3.17 (m, 1 H, 2-H), 3.46 (dd,  $J_{\text{gem}} = 9.8$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.1$ , 1 H, 8-H), 4.29 (d,  $J_{\text{gem}} = 14.8$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.56 (d,  $J_{\text{gem}} = 14.8$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.10 (s, 1 H, 6-H), 5.64 (br, b-NH), 7.12-7.33 (m, 5 H, Aromat.-H), 9.10 (br, a-NH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 23.33 (q,  $\text{CH}_3$ ), 30.71 (t, C-4), 35.34 (d, C-7), 42.11 (d, C-2), 43.57 (d, C-3), 46.46 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 51.34 (t, C-8), 121.45 (d, C-6), 127.57, 127.66, 128.54 (3 d, Aromat.-C), 135.64, 137.35 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  C-5), 174.23, 177.03 (2 s,  $\text{CONH}_2$ , CO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (284.4)	Ber.	C	71.81	H	7.09	N	9.85
	Gef.	C	71.48	H	6.98	N	9.72

(Differenz C: -0.33)

Röntgenstrukturanalyse: siehe [Tabelle 10-1](#), [Abschnitt 10.3.4](#), S. 165, Anhang [Abschnitt 15.2](#), S. 228.

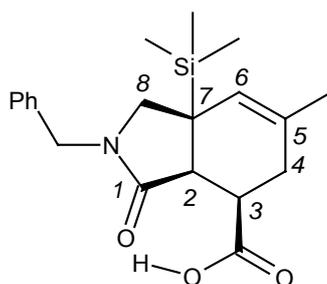
#### **Umsetzung von 64 mit Maleinsäureanhydrid (65):**

#### **2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-7a-trimethylsilyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäure (72)**

#### **SR93**

In 20 mL Toluol werden 3.88 g (14.9 mmol) **64** mit 1.33 g (15.0 mmol) Maleinsäureanhydrid (**65**) 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 3.55 g eines roten Öls, aus dem aus einer 1:1-Mischung von Petrolether und Essigsäureethylester 3.17 g (8.84 mmol, 60 %) **72** als farblose Kristalle auskristallisieren.

Schmelzpunkt: 153-155 °C.

**rac-72**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.06 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.26-2.41 (m, 2 H, 4-H), 2.89 (d,  $J_{\text{gem}} = 9.9$ , 1 H, 8-H), 2.85-2.91 (m, 1 H, 3-H), 3.19 (d,  $J = 2.5$ , 1 H, 2-H), 3.42 (d,  $J_{\text{gem}} = 9.9$ , 1 H, 8-H), 4.18 (d,  $J_{\text{gem}} = 15$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.75 (d,  $J_{\text{gem}} = 15$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.04 (s, 1 H, 6-H), 7.10-7.43 (m, 5 H, Aromat.-H), 13.20 (br, 1 H,  $\text{COOH}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = -3.54 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 23.50 (q,  $\text{CH}_3$ ), 29.35 (t, C-4), 33.63 (d, C-7), 41.31 (d, C-3), 43.37 (d, C-2), 46.60 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 54.28 (t, C-8), 122.88 (d, C-6), 127.54, 127.74, 128.59 (3 d, Aromat.-C), 134.33, 134.91 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  C-5), 175.42, 176.17 (2 s,  $\text{COOH}$ , CO).

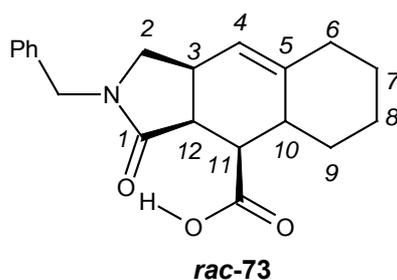
$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}$ (357.5)	Ber.	C	67.00	H	7.87	N	3.91
	Gef.	C	67.22	H	7.67	N	3.91

**Umsetzung von 32 mit Maleinsäureanhydrid (65):**

**2-Benzyl-3-oxo-2,3,3a,4,4a,5,6,7,8,9a-decahydro-1H-benzo[f]isoindol-4-carbonsäure (73)**

**SR180; AM27**

In 10 mL Toluol werden 1.05 g (4.62 mmol) **32** mit 0.41 g (4.62 mmol) Maleinsäureanhydrid (**65**) 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 1.78 g eines roten Öls, aus dem aus einer 1:1-Mischung von Petrolether und Essigsäureethylester 0.948 g (2.91 mmol, 63 %) **73** als farblose Kristalle auskristallisieren. Schmelzpunkt: 168-170 °C.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.18-1.26, 1.32-1.45, 1.47-1.58 (3 m, 3 H, 7-H, 8-H, 9-H), 1.76-1.88 (m, 3 H, 7-H, 8-H, 9-H), 1.91-2.04, 2.15-2.22 (2 m, 2 H, 6-H), 2.68-2.71 (m, 1 H, 10-H), 2.91-2.99 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 12-H), 3.20-3.29 (m, 2 H, 2-H, 11-H), 4.44 (d,  $J_{\text{gem}} = 14.9$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.53 (d,  $J_{\text{gem}} = 14.9$ , 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.43 (s, 1 H, 4-H), 7.19-7.44 (m, 5 H, Aromat.-H), 11.35 (br, 1 H, COOH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 26.71, 28.66, 35.58 (3 t, C-7, C-8, C-9), 34.77 (d, C-3), 35.95 (t, C-6), 41.21 (d, C-10), 43.58 (d, C-12), 46.01 (d, C-11), 46.73 (d,  $\text{PhCH}_2$ ), 49.72 (d, C-2), 117.21 (d, C-4), 127.51, 127.97, 128.71 (3 d, Aromat.-C), 136.22, 144.59 (2 s, C-5,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 174.96, 175.18 (2 s, CO, COOH).

IR (KBr)  $\nu$  = 3435, 2930, 2854, 1702, 1618, 1581, 1498, 1458, 1385, 1361, 1212, 1087, 1030, 972, 921, 866, 746, 698, 652, 588, 485  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 326.2 (11.3), 325.2 (50.7) [ $\text{M}^+$ ], 281.2 (43.9), 280.2 (13.6), 279.2 (28.8), 278.2 (12.8), 147.2 (17.2), 146.2 (43.1), 145.1 (14.1), 131.1 (13.2), 120.1 (10.6), 118.1 (11.1), 105.1 (13.6), 92.1 (11.5), 91.1 (100.0) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

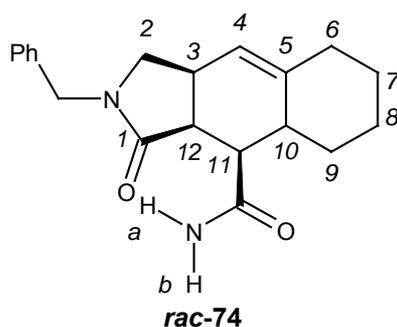
#### **Umsetzung von 32 mit Maleinsäureimid (70):**

#### **2-Benzyl-3-oxo-2,3,3a,4,4a,5,6,7,8,9a-decahydro-1H-benzo[f]isoindol-4-carbonsäureamid (74)**

#### **SR181; AM29**

In 10 mL Toluol werden 1.11 g (4.88 mmol) **114** mit 0.437 g (4.50 mmol) Maleinsäureimid (**70**) 2 h im Druckrohr erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 1.24 g eines roten Öls, aus dem aus einer 1:1:1-Mischung von Petrolether, Diethylether und Essigsäureethylester 0.759 g (2.34 mmol, 48 %) **74** als farblose Kristalle auskristallisieren.

Schmelzpunkt: 199-203 °C.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 1.22, 1.42, 1.84 (3  $m_c$ , 6 H, 7-H, 8-H, 9-H), 2.00, 2.20 (2  $m_c$ , 2 H, 6-H), 2.52 (br, 1 H, 10-H), 2.92-3.00 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 11-H), 3.13 (dd,  $J$  = 6.3 / 6.3, 1 H, 12-H), 3.45 (m, 1 H, 2-H), 4.10 (d,  $J_{\text{gem}}$  = 15.1, 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.79 (d,  $J_{\text{gem}}$  = 15.1, 1 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.01 (s, 1 H, 4-H), 5.68 (br, 1 H, b-NH), 7.20-7.34 (m, 5 H, Aromat.-H), 9.78 (br, 1 H, a-NH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 26.77, 28.82, 30.95 (3 t, C-7, C-8, C-9), 34.19 (d, C-3), 36.44 (t, C-6), 39.50 (d, C-10), 40.97 (d, C-12), 46.55 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 46.90 (d, C-11), 51.68 (t, C-2), 118.00 (d, C-4), 127.68, 127.74, 128.66 (3 d, Aromat.-C), 135.70, 145.30 (2 s, C-4,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 169.18, 200.07 (2 s, CO,  $\text{CONH}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (324.4)	Ber.	C	74.05	H	7.46	N	8.63
	Gef.	C	73.61	H	7.47	N	8.58

(Differenz C: -0.44)

Röntgenstrukturanalyse: siehe [Tabelle 10-1](#), [Abschnitt 10.3.4](#), Anhang [Abschnitt 15.3](#), S. 231.

## 10.3.4 Kristallographische Daten der Diels-Alder-Produkte

Tabelle 10-1 *Kristallographische Daten der Verbindungen 66, 71, 74*

Verbindung	66	71	74
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	285.33	284.35	324.41
Kristallgröße / mm	0.13 × 0.47 × 0.53	0.33 × 0.43 × 0.53	0.13 × 0.30 × 0.53
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	C2 / c	Pca21	P-1
<i>Elementarzelle</i> / Å: a	28.762 (4)	28.774 (7)	6.668 (3)
b	8.8745 (13)	8.907 (4)	8.699 (2)
c	12.1980 (14)	6.089 (3)	15.628 (2)
α, β, γ / °	90.00 (1), 109.272 (11), 90.000 (12)	90.00 (2), 90.00 (2), 90.00 (2)	83.24 (2), 79.40 (2), 74.43 (3)
V / Å <sup>3</sup>	2939.0 (7)	1560.6 (10)	856.1 (4)
Z	8	4	2
ρ / gcm <sup>-3</sup>	1.290	1.210	1.258
μ / mm <sup>-1</sup>	0.088	0.080	0.082
F (000)	1216	608	348
Temperatur / K	295 (2)	295 (2)	295 (2)
θ (Bereich)	2.84 – 23.97	2.29 – 23.97	2.44 – 23.99
Indizes (Bereich)	-32 ≤ h ≤ 0 0 ≤ k ≤ 10 -13 ≤ l ≤ 13	-32 ≤ h ≤ 0 0 ≤ k ≤ 10 -6 ≤ l ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7 -9 ≤ k ≤ 8 -17 ≤ l ≤ 17
Gesamtzahl der Reflexe	2350	2438	2886
unabhängige Reflexe	2300	2434	2683
beobachtete Reflexe mit I > 2σI	1762	1851	1909
Verfeinerte Parameter	192 / 0	191 / 1	217 / 0
R1 (beobachtet)	0.0435	0.0478	0.0742
wR2 (beobachtet)	0.0976	0.1113	0.1697
R1 (alle Daten)	0.0638	0.0702	0.1046
wR2 (alle Daten)	0.1094	0.1373	0.1885
Goof	1.093	1.130	1.106
Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	+0.158 / -0.167	+0.140 / -0.136	+0.286 / -0.245

## 11 En-Reaktionen mit CC-Doppelbindungssystemen

### 11.1 Vorversuche

#### *Darstellung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ohne Chlortrimethylsilan und Umsetzung mit Allyltrimethylsilan (77)*

##### **SR182**

Zu einer aus 1.13 g (4.68 mmol) **22** und 0.550 mL (4.68 mmol) Zinntetrachlorid in 30 mL Dichlormethan bereiteten Suspension von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> werden nach 30 min Rühren 1.49 mL (9.36 mmol) Allyltrimethylsilan (**77**) gegeben. Nach 45 min hat sich der Niederschlag aufgelöst und nach weiteren 15 min wird die Mischung auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleiben 1.45 g eines gelben Öls, das sich laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zu ca. 80 % aus dem Amin **130** und zu ca. 20 % aus dem Desilylierungsprodukt **131** sowie Spuren von Dibenzylamin und Benzaldehyd zusammensetzt.**

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch auf SiO<sub>2</sub> mit einer Diethylether/Hexan-Mischung (2:8) als mobiler Phase getrennt. Dabei werden vier Fraktionen erhalten, wobei in Fraktion 1 (0.198 g, verunreinigt) **131**, in Fraktion 2 (0.087 g) Benzaldehyd erhalten werden. Es war nicht möglich, auf diese Weise das Amin **130** rein darzustellen.

### 11.2 Umsetzungen von *N,N*-Dibenzylmethylenammoniumsalzen mit Alkenen und Allylsilanen

#### 11.2.1 Umsetzungen von *N,N*-Dibenzylmethylenammonium-triflat

##### *Umsetzung von 23-TfO<sup>-</sup> mit Allyltrimethylsilan (77):*

##### ***N**-Benzyl-**N**-(4-trimethylsilylbutyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-triflat (129-TfO<sup>-</sup>)*

##### ***N**-Benzyl-**N**-(4-trimethylsilylbutyl)amin (130);*

##### ***N,N**-Dibenzyl-**N**-(4-butenyl)amin (131)*

##### **SR115/116**

Zu einer Lösung von 1.10 g **22** (4.56 mmol) in 50 mL Dichlormethan wird ein Äquivalent Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester gegeben. Die Lösung wird 30 min gerührt und mit Allyltrimethylsilan (**77**) versetzt. Alle Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren der Zwischenstufe **151-TfO<sup>-</sup>** werden von der entstandenen Lösung nach Ablauf der Reaktionszeit (Tabelle 11-1) bei Raumtemperatur 5 mL abgenommen, die Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und das Salz **151-TfO<sup>-</sup>** durch Überschichten mit Pentan

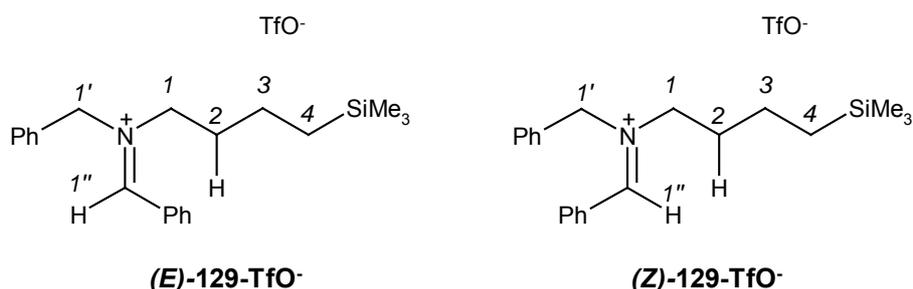
ausgefällt. Nach mehrmaligem Eindampfen i. Vak. und anschließendem Überschichten wird der verbleibende Rückstand i. Vak. getrocknet und in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen.

Die Reaktionslösung wird nach Ablauf der Reaktionszeit auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein gelbes Öl, das mittels Kugelrohrdestillation gereinigt wird.

Tabelle 11-1 Umsetzungen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **77**

Ansatz	Äq. <b>77</b> ; mL (mmol)	Reaktionszeit	Rohprodukt / g	Ausbeute <b>130</b>		Ausbeute <b>131</b>	
				/ g (mmol), % <sup>a)</sup>	/ g (mmol), %		
<b>SR116-1</b>	1; 0.727 (4.56)	1 h	1.37 g	0.348 (1.48), 32	0.342 (1.36), 30		
<b>SR116-2</b>	2; 1.45 (9.11)	30 min	1.48 g	0.481 (2.04), 45	0.420 (1.67), 37		

a) Ausbeuten berechnet aus den Produktverhältnissen der NMR-Spektren (**SR116-1**: 52 % **130** : 48 % **131**; **SR116-2**: 55 % **130** : 45 % **131**).



58 (*E*), 42 (*Z*) (**SR116-1**).

#### **(E)-129-TfO<sup>-</sup>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 5.33 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.28 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 53.72 (t, C-1), 66.14 (t, C-1'), 173.59 (d, C-1'').

#### **(Z)-129-TfO<sup>-</sup>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 5.43 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.39 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 57.71 (t, C-1'), 62.20 (t, C-1), 174.82 (d, C-1'').

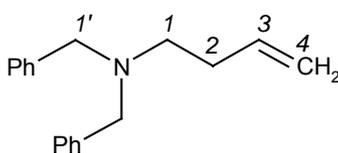
Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen (**Z**)-**129-TfO**<sup>-</sup> bzw. (**E**)-**129-TfO**<sup>-</sup> zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = -0.02, 0.14 (2 s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.51 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 4-H), 1.37 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 3-H), 1.91 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 2-H), 4.02 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 1-H), 7.31-7.97 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = -1.59 (q, SiMe<sub>3</sub>), 16.47, 16.42 (2 t, C-4), 21.33, 21.53 (2 t, C-3), 31.17, 32.32 (2 t, C-2), 127.83, 127.86, 128.62, 130.03, 130.07, 130.27, 130.67, 130.75, 130.77, 130.86 (10 d, Aromat.-C), 131.89, 133.16 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 133.27, 133.43, 137.03, 137.07 (4 d, Aromat.-C).

Da die Signale stark überlagert sind, können keine weiteren Zuordnungen getroffen werden.

NMR **130**: siehe [Abschnitt 11.2.2](#).



**131**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 2.41 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2-H), 2.62 (t, J = 7.0, 2 H, 1-H), 3.71 (s, 4 H, 1'-H), 5.08, 5.11, 5.17 (3 m, 2 H, 4-H), 5.89 (m<sub>c</sub>, 1 H, 3-H), 7.31-7.54 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 31.51 (t, C-2), 52.79 (t, C-1), 58.07 (t, C-1'), 115.21 (t, C-4), 126.66, 128.03, 128.63 (3 d, Aromat.-C), 136.88 (d, C-3), 139.71 (s, C<sub>ipso</sub>).

#### **Umsetzung von 23-TfO<sup>-</sup> mit Styrol (120a):**

#### **N-Benzyl-N-(3-phenylpropyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-triflat (133-TfO<sup>-</sup>)**

#### **N-Benzyl-N-(3-phenylpropyl)amin (134)**

#### **SR103/104**

In 40 mL Dichlormethan (für Ansätze bei Raumtemperatur) bzw. 1,2-Dichlorethan (für Ansätze bei 83 °C) wird **22** (Ansatzgrößen siehe [Tabelle 11-2](#)) mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versetzt. Diese Lösung von **23-TfO**<sup>-</sup> wird 30 min gerührt und anschließend mit Styrol versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt bzw. unter Rückfluss auf 85 °C erhitzt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren der Zwischenstufe **133-TfO**<sup>-</sup> werden von der entstandenen Lösung nach Ablauf der Reaktionszeit ([Tabelle 11-2](#)) bei Raumtemperatur 5 mL abgenommen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen.

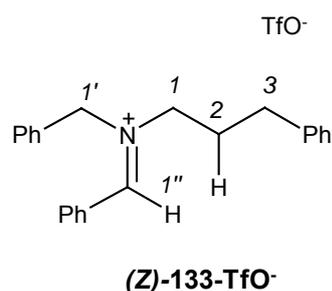
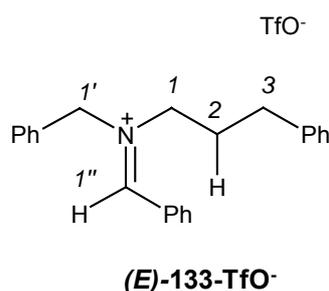
Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge

gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein gelbes Öl, das mittels Kugelrohrdestillation gereinigt wird.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C,  $6.1 \times 10^{-3}$  mbar.

Tabelle 11-2 Umsetzungen von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **120a**

Ansatz	22/ g (mmol)	Äq. 120a; mL (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt / g	Ausbeute / g (mmol), %
<b>SR104-1</b>	1.10 (4.56)	2; 1.04 (9.12)	25	24 h	3.18 g	0.752 g davon 25 % Bzl <sub>2</sub> NH, <b>134</b> : 0.582 (2.58), 57
<b>SR104-2</b>	1.10 (4.56)	2; 1.04 (9.12)	83	1 h	3.71 g	0.799 g, davon 18 % Bzl <sub>2</sub> NH, <b>134</b> : 0.670 (2.97), 65
<b>SR104-3</b>	1.65 (6.84)	1; 0.784 (6.84)	83	1 h	2.36 g	0.829 g, davon 50 % Bzl <sub>2</sub> NH, <b>134</b> : 0.442 (1.96), 29



92 (*E*): 8 (*Z*) (**SR104-3**).

#### **(E)-133-TfO<sup>-</sup>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 5.23 (s, 2 H, 1'-H), 9.12 (s, 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 29.06 (t, C-2), 32.60 (t, C-3), 53.04 (t, C-1), 66.18 (t, C-1'), 173.66 (d, C-1'').

#### **(Z)-133-TfO<sup>-</sup>**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 5.36 (s, 2 H, 1'-H), 9.24 (s, 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 30.33 (t, C-2), 32.74 (t, C-3), 57.81 (t, C-1'), 62.06 (t, C-1), 175.17 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen (**E**)-**133-TfO**<sup>-</sup> bzw. (**Z**)-**133-TfO**<sup>-</sup> zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 2.11-2.23 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 2-H), 2.70 (t, *J* = 7.2, je 2 H, 3-H), 3.88-3.93 (m<sub>c</sub>, je 2 H, 1-H), 7.17-7.91 (m, 15 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 127.24, 127.48 (2 d, Aromat.-C), 127.71, 127.84 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 128.73, 129.53, 129.28, 129.60, 130.32, 130.48, 130.35, 130.41 (8 d, Aromat.-C), 130.51, 131.85 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 130.71, 130.78, 130.81, 130.83, 131.09, 131.13, 133.44, 133.67 (8 d, Aromat.-C), 140.84, 141.28 (2 s, C<sub>ipso</sub>).

Da die Signale des Minderisomers verdeckt werden, können die fehlenden <sup>13</sup>C-Signale nicht zugeordnet werden.

NMR **134** siehe [Abschnitt 11.2.2](#).

### **Versuch der Umsetzung von 23-TfO mit 1-Hexen (137)**

#### **SR108/109**

In 20 mL 1,2-Dichlorethan werden 0.550 g **22** (2.28 mmol) mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versetzt. Zu dieser Lösung von **23-TfO**<sup>-</sup> wird unter Rühren 1-Hexen (2 Äq.: 0.570 mL, 4.56 mmol; 4 Äq.: 1.14 mL, 9.12 mmol) zugegeben und im Druckrohr auf 75 °C erhitzt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren der Zwischenstufe wird eine Probe der Reaktionsmischung genommen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen.

Nach verschiedenen Reaktionszeiten (2 Äq.: 4 h; 4 Äq.: 6h) wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein gelbes Öl (2 Äq.: 0.84 g; 4 Äq.: 1.27 g).

In den genommenen Proben der Reaktionsmischung vor der Hydrolyse lässt sich die Bildung eines En-Reaktionsproduktes nicht nachweisen. Ebenso wenig kann in dem öligen Produkt das Amin **138** nachgewiesen werden.

### 11.2.2 Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit CC-Doppelbindungssystemen

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat ( $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) und Umsetzung mit Alkenen bzw. Allylsilanen**

##### AAV 2

Eine Lösung des *N,O*-Acetals **22** in Dichlormethan (6-10 mL Lösungsmittel pro mmol **22**) oder 1,2-Dichlorethan (für Ansätze bei erhöhten Temperaturen) wird mit äquimolaren Mengen an Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid versetzt, wobei  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 30 min Rühren wird das  $\pi$ -Nucleophil zugespritzt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt bzw. zum Sieden erhitzt, wobei im Laufe der Reaktionszeit die Auflösung des Iminiumsalzes zu beobachten ist. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Ansätze bei erhöhter Temperatur zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufnahme von NMR-Spektren der entstandenen Zwischenstufe werden von der Lösung 5 mL abgenommen, alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und der Rückstand in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen.

Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die öligen Rohprodukte werden mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.

#### **Umsetzung von $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ mit Allyltrimethylsilan (**77**):**

#### ***N*-Benzyl-*N*-(4-trimethylsilylbutyl)amin (**130**)**

##### **SR88/SR91**

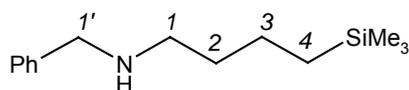
Umsetzung mit  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ : Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-1.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C,  $4 \times 10^{-2}$  mbar.

Tabelle 11-1 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **77**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 77; mL (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute / g / g (mmol), %
					/ g	/ g (mmol), %	
<b>SR91-1</b>	1.24 (5.14)	2;	25	30 min	1.54	0.993 (4.22),	82
		1.64 (10.3)					
<b>SR91-2</b>	1.12 (4.64)	1;	25	60 min	1.22	0.713 (3.03),	65
		0.741 (4.64)					
<b>SR91-3</b>	1.15 (4.77)	1;	25	90 min	1.85	0.733 (3.11),	65
		0.761 (4.77)					
<b>SR91-4</b>	0.900 (3.73)	1;	25	120 min	1.80	0.501 (2.13),	57
		0.595 (3.73)					

**130**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.11 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.62 (m<sub>c</sub>, 2 H, 4-H), 1.46 (m<sub>c</sub>, 3 H, 3-H, NH), 1.65 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2-H), 2.74 (t, *J* = 7.2, 2 H, 1-H), 3.89 (s, 2 H, 1'-H), 7.36-7.54 (m, Aromat.-H).

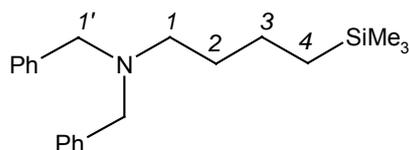
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = -1.83 (q, SiMe<sub>3</sub>), 16.45 (t, C-4), 21.54 (t, C-3), 33.81 (t, C-2), 49.02 (t, C-1), 53.92 (t, C-1'), 126.59, 127.87, 128.10 (3 d, Aromat.-C), 140.37 (s, C<sub>ipso</sub>).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 235.3 (3.3) [M<sup>+</sup>], 210.1 (27.4), 120.1 (58.9) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>], 91.1 (100.0) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

Alternativ wurde die Lösung des Salzes **129**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> reduktiv aufgearbeitet:

***N,N*-Dibenzyl-*N*-(4-trimethylsilylbutyl)amin (**147**)** <sup>[87]</sup>

Hierfür wurde eine nach AAV 2 (Lösungsmittel: Dichlormethan) aus 1.17 g (4.85 mmol) **22**, Chlortrimethylsilan, Zinntetrachlorid und zwei Äquivalenten **77** dargestellte Lösung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur mit 0.734 g (19.4 mmol) Natriumborhydrid in 10 mL Acetonitril umgesetzt. Die Mischung wird 3 h gerührt und mit 15 mL verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Nach Neutralisieren mit 10 mL halbkonzentrierter Ammoniaklösung werden alle festen Bestandteile in einer mit Kieselgur beschichteten Glasfritte abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 15 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleiben 1.16 g eines gelben Öls, das mittels Kugelrohrdestillation (120 °C, 9 × 10<sup>-3</sup> mbar) gereinigt wird. Es verbleiben 0.660 g (2.03 mmol, 42 %) **147** als farbloses Öl.

**147**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.08 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.51 (m, 2 H, 4-H), 1.40, 1.66 (2 m, je 2 H, 2-H, 3-H), 2.45 (m, 2 H, 1-H), 3.67 (s, 4 H, 1'-H), 7.29-7.56 (m, 10 H, Aromat.-H).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 325.2 (1.6) [ $\text{M}^+$ ], 211.2 (16.7), 210.2 (100.0) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}^+$ ], 91.1 (71.8) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 73.1 (12.0).

**Versuch der Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 3-Methyl-1-trimethylsilyl-2-buten (132)  
SR138/139**

Die Umsetzung mit  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  erfolgt gemäß AAV 2 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 0.470 g (1.95 mmol) **22**, 2 Äq. **132** (0.555 g, 3.90 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 48 h, 83 °C. Das Iminiumsalz  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  löst sich während der Reaktionszeit nicht auf. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur werden alle festen Anteile abfiltriert und das Filtrat gemäß AAV 2 wässrig aufgearbeitet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) kann eine olefinische  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta$  = 112.3 nachgewiesen werden.

Es verbleiben 0.920 g eines gelben Öls, das einer Kugelrohrdestillation bei  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar unterzogen wird. In beiden Fraktionen (Fraktion 1: 100 °C, 0.112 g; Fraktion 2: 250 °C, 0.343 g) lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR nur Dibenzylamin als Hydrolyseprodukt von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  und Zersetzungsprodukte von **132** nachweisen.

**Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Styrol (120a):**

***N*-Benzyl-*N*-(3-phenylpropyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-pentachlorostannat  
( $133\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ )**

***N*-Benzyl-*N*-(3-phenylpropyl)amin (134)**

**SR98/99**

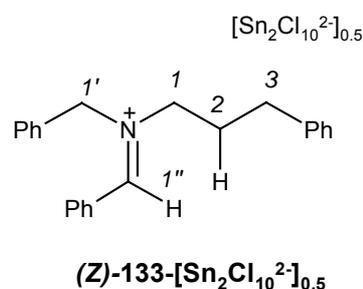
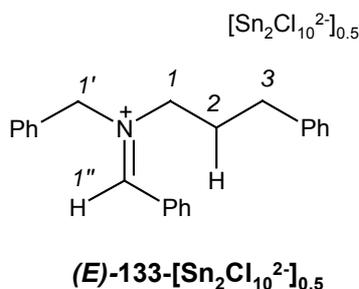
Umsetzung mit  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ : Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-2.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C,  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar.

Tabelle 11-2 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **120a**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 120a; mL (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute / g / g (mmol), %
					/ g	/ g (mmol), %	
<b>SR99-1</b>	1.17 (4.85)	4;	83	60 min	2.87	0.894 (3.97), 82	
		2.22 (19.4)					
<b>SR99-2</b>	1.10 (4.56)	1;	25	3 d	<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	kein Produkt	
		0.522 (4.56)					
<b>SR99-3</b>	1.10 (4.56)	2;	25	3 d	2.00	0.611 (2.71), 59	
		1.04 (9.12)					
<b>SR99-4</b>	1.11 (4.60)	2;	83	60 min	3.06	0.867 (3.85), 84	
		1.05 (9.20)					
<b>SR99-5</b>	1.10 (4.56)	4;	25	24 h	2.77	0.823 (3.65), 80	
		2.09 (18.2)					



86 (*E*) : 14 (*Z*) (**SR99-4**).

#### **(E)**-133-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 2.18 (m<sub>c</sub>, anteilig 2 H, 2-H), 3.91 (m<sub>c</sub>, anteilig 2 H, 1-H), 5.25 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.04 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 28.90, (t, C-2), 32.38 (t, C-3), 52.97 (t, C-1), 66.17 (t, C-1'), 173.09 (d, C-1''),

#### **(Z)**-133-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

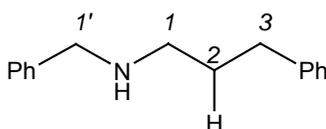
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 2.25 (m<sub>c</sub>, anteilig 2 H, 2-H), 4.00 (m<sub>c</sub>, anteilig 2 H, 1-H), 5.37 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.21 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 30.19 (t, C-2), 32.52 (t, C-3), 57.76 (t, C-1'), 61.83 (t, C-1), 174.59 (d, C-1'').

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-133-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** bzw. **(Z)-133-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 2.69 (m, je 2 H, 3-H), 7.15-8.04 (m, 15-H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 126.98, 127.21 (2 d, Aromat.-C), 127.22, 127.34 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 128.49, 130.61, 129.05, 129.27, 129.28, 129.34, 129.92, 130.19, 130.12, 130.51, 130.56, 130.59 (12 d, Z,E-Aromat.-C), 131.35, 131.43 (2 s, C<sub>ipso</sub>), 133.25, 133.46, 137.09, 137.13 (4 d, Aromat.-C), 140.45, 140.90 (2 s, C<sub>ipso</sub>).



**134**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.17 (br, 1 H, NH), 1.76 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2-H), 2.59 (m<sub>c</sub>, 4 H, 1-H, 3-H), 3.69 (s, 2 H, 1'-H), 7.08-7.32 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 31.50 (t, C-2), 33.35 (t, C-3), 48.60 (t, C-1), 53.73 (t, C-1'), 125.46, 126.57, 127.81, 128.03, 128.06, 128.11 (6 d, Aromat.-C), 140.28, 141.88 (2 s, C<sub>ipso</sub>).

C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N (225.3)	Ber.	C	85.28	H	8.50	N	6.22
	Gef.	C	84.97	H	8.50	N	6.18

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit p-Methylstyrol (120b):**

**N-Benzyl-N-(3-(p-methyl)phenylpropyl)-(E/Z)-benzylidenammonium-pentachlorostannat (135-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>)**

**N-Benzyl-N-(3-(p-methyl)phenylpropyl)amin (136)**

**SR100/101**

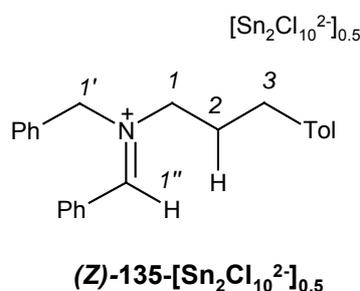
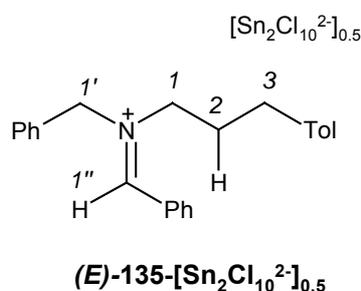
Umsetzung mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**: Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-3.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C, 3.5 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 11-3 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **120b**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. <b>120b</b> ; mL (mmol)	T / °C	Rkt.-Zeit	Rohprodukt		Ausbeute
					/ g	/ g (mmol), %	
<b>SR101-1</b>	1.11 (4.60)	1; 0.606 (4.60)	25	5 d	<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	kein Produkt nicht aufgelöst	
<b>SR101-2</b>	1.12 (4.64)	2; 1.22 (9.28)	25	2 d	<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>	kein Produkt nicht aufgelöst	
<b>SR101-3</b>	1.11 (4.60)	4; 2.42 (18.4)	25	3 h		3.21	0.944 (3.94), 86
<b>SR101-4</b>	1.09 (4.52)	2; 1.19 (9.03)	83	30 min		4.24	0.731 (3.05), 68
<b>SR101-5</b>	1.14 (4.72)	1; 0.622 (4.72)	83	1 h		2.80	0.853 (3.56), 76



89 (*E*) : 11 (*Z*) (**SR101-5**).

#### **(E)**-135-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 2.16 (m<sub>c</sub>, anteilig 2 H, 2-H), 2.30 (s, anteilig 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.66 (t, *J* = 7.2, anteilig 2 H, 3-H), 3.85 (m<sub>c</sub>, anteilig 2 H, 1-H), 5.20 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 8.98 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 20.98 (q, CH<sub>3</sub>), 29.13 (t, C-2), 32.10 (t, C-3), 53.10 (t, C-1), 66.20 (t, C-1'), 173.30 (d, C-1'').

#### **(Z)**-135-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 5.34 (s, anteilig 2 H, 1'-H), 9.11 (s, anteilig 1 H, 1''-H).

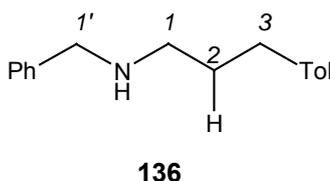
<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 63.63 (t, C-1').

Da die Signale des Minderisomers stark verdeckt sind und nur eine geringe Intensität aufweisen, können keine weiteren Zuordnungen getroffen werden.

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **(E)-135-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** bzw. **(Z)-135-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** zugeordnet werden:

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz): δ = 7.04-7.98 (m, 14 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ = 127.46 (s, C<sub>ipso</sub>), 129.37, 130.11, 130.28, 130.62, 130.74, 130.80 (6 d, Aromat.-C), 131.53 (s, C<sub>ipso</sub>), 133.57 (d, Aromat.-C), 136.95 (s, C<sub>ipso</sub>), 137.26 (d, Aromat.-C), 137.51 (s, C<sub>ipso</sub>).



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.33 (br, 1 H, NH), 1.71 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2-H), 2.22 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (m<sub>c</sub>, 4 H, 1-H, 3-H), 3.64 (s, 2 H, 1'-H), 7.01-7.26 (m, 9-H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 20.51 (q, CH<sub>3</sub>), 31.40, (t, C-2), 32.72 (t, C-3), 48.40 (t, C-1), 53.51 (t, C-1'), 126.31, 127.60, 127.80, 128.53 (4 d, Aromat.-C), 134.40, 138.61, 140.17 (3 s, C<sub>ipso</sub>).

Das Fehlen von zwei aromatischen Dubletts wird auf ähnliche Verschiebungen und Überlagerungen der Signale zurückgeführt.

C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N (239.4)	Ber.	C	85.31	H	8.84	N	5.85
	Gef.	C	85.23	H	8.81	N	5.68

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 1-Hexen (137): N-Benzyl-N-heptylamin (138)**  
**SR105/106**

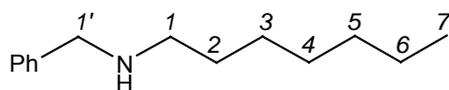
Umsetzung mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>**: Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 / 75°C 1,2-Dichlorethan). Einige Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-4.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C, 4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 11-4 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **137**

Ansatz	<b>22</b> /g (mmol)	Äq. <b>137</b> ; mL (mmol)	T / °C	Rkt.-Zeit	Rohprodukt		Ausbeute
					/g	/g (mmol), %	
<b>SR106-1</b>	0.690 (2.86)	4;	25	4 d	<b>23</b> -[Sn <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0.5</sub>		
		1.43 (11.4)			nicht aufgelöst		
<b>SR106-2</b>	0.558 (2.31)	2;	75, p	16 h	1.90	0.355 (1.73), 75	
		0.578 (4.62)					
<b>SR106-3</b>	0.551 (2.28)	4;	75, p	6 h	3.98	0.371 (1.81), 79	
		1.14 (9.13)					
<b>SR106-4</b>	0.731 (3.03)	2;	75, p	16 h	2.51	0.430 (2.09), 69	
		0.758 (6.06)					

**138**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.87 (m<sub>C</sub>, 3 H, 7-H), 1.27, 1.49 (2 m<sub>C</sub>, 11 H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, NH), 2.59 (t, J = 7.1, 2 H, 1-H), 3.75 (s, 2 H, 1'-H), 7.17-7.36 (m, 5 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 13.93 (q, C-7), 22.50 (t, C-6), 27.22, 29.14, 29.98 (3 t, C-3, C-4, C-5), 31.73 (t, C-2), 49.36 (t, C-1), 53.94 (t, C-1'), 126.68, 127.95, 128.16 (3 d, Aromat.-C), 140.35 (s, C<sub>ipso</sub>).

C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N (205.3)	Ber.	C	81.89	H	11.29	N	6.82
	Gef.	C	81.91	H	11.02	N	6.47

### **Versuch der Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Methylencyclopentan (**139**)**

#### **SR94/95**

Der Versuch der Umsetzung mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> erfolgt gemäß AAV 2 in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr bei 75 °C.

Ansatzgröße: 0.580 g (2.40 mmol) **22**, 2 Äq. **139** (0.505 mL, 4.80 mmol). Nach 24 h werden zu der Suspension weitere 2 Äq. **139** zugespritzt. Nach Entnahme einer Probe zur Aufnahme eines NMR-Spektrums der Zwischenstufe wird die dunkle Reaktionsmischung nach insgesamt 3 d Reaktionszeit gemäß AAV 2 wässrig aufgearbeitet. Im verbleibenden Rückstand (2.14 g) lässt sich im NMR-Spektrum neben Dibenzylamin nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachweisen.

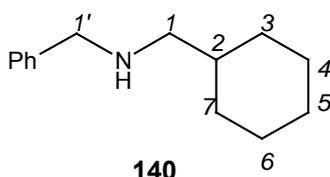
**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Cyclohexen (117):****N-Benzyl-N-(cyclohexylmethyl)amin (140)****SR258**

Umsetzung mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>: Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 1.00 g (4.14 mmol) **22**, 2 Äq. **117** (0.839 mL, 8.24 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 24 h, 83 °C. Das Iminiumsalz **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> löst sich während der Reaktionszeit nicht auf. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur werden alle festen Anteile abfiltriert und das Filtrat gemäß AAV 2 wässrig aufgearbeitet.

Es verbleiben 0.251 g (verunreinigt mit Dibenzylamin, ca. 1.23 mmol, 30 %) eines gelben Öls, in dem das Amin als Hauptkomponente **140** in den NMR-Spektren nachgewiesen werden kann.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.87-0.95, 1.14-1.48, 1.67-1.77 (3 m, 10 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.63-1.65 (m, 1 H, 2-H), 2.44 (d, *J* = 6.6, 2 H, 1-H), 3.75 (s, 2 H, 1'-H), 7.18-7.38 (m, 5 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 25.96 (t, C-4, C-6), 26.58 (t, C-5), 31.33, (t, C-3, C-7), 37.84 (d, C-2), 53.02 (t, C-1), 53.98 (t, C-1'), 127.93, 127.99, 128.18 (3 d, Aromat.-C), 140.40 (s, C<sub>ipso</sub>).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 203.2 (1.9) [M<sup>+</sup>], 120.1 (48.4) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>], 106.1 (35.4) [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>], 92.1 (15.4), 91.1 (100.0) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit cis-1-Phenylpropen (141):****N-Benzyl-N-(2-methyl-3-phenylpropyl)amin (142)****SR260**

Umsetzung mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>: Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

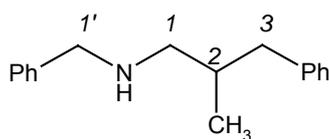
Ansatzgröße: 0.610 g (2.53 mmol) **22**, 2 Äq. **141** (0.598 g, 5.06 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 24 h, 83 °C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird gemäß AAV 2 wässrig aufgearbeitet.

Es verbleiben 0.842 g eines gelben Öls, in dem das Amin **142** im NMR neben Dibenzylamin nachgewiesen werden kann. Das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C, 7.4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Ausbeute: 0.324 g (1.35 mmol, 54 %) **142** als farblose Flüssigkeit.

**142**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.87 (d,  $J$  = 6.9, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (br, NH), 1.88 ( $m_c$ , 1 H, 2-H), 2.34 (dd,  $J_{\text{gem}} = 13.2$ ,  $J_{\text{vic}} = 8.3$ , 1 H, 3-H), 2.43 (dd,  $J_{\text{gem}} = 11.7$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.7$ , 1 H, 1-H), 2.54 (dd,  $J_{\text{gem}} = 11.7$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.1$ , 1 H, 1-H), 2.71 (dd,  $J_{\text{gem}} = 13.2$ ,  $J_{\text{vic}} = 6.0$ , 1 H, 3-H), 3.71 (s, 2 H, 1'-H), 7.08-7.30 (m, 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 17.87 (q,  $\text{CH}_3$ ), 35.29 (d, C-2), 41.26 (t, C-3), 53.94 (t, C-1'), 55.25 (t, C-1), 125.55, 126.64, 127.89, 127.98, 128.14, 128.99 (6 d, Aromat.-C), 140.52, 140.83 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 239.2 (3.4) [ $\text{M}^+$ ], 120.1 (82.8) [ $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+$ ], 91.2 (100.0) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

**Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit *trans*- $\beta$ -Trimethylsilyl-styrol (143):**

***N*-Benzyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenylpropyl)amin (144)**

**SR134/135**

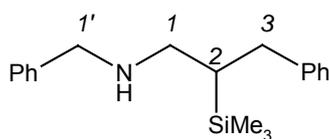
Umsetzung mit 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ : Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-5.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C,  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar.

Tabelle 11-5 Umsetzungen von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 143

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 143; g (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute
					/g	/g (mmol), %	
SR135-1	0.670 (2.78)	2;	25	24 h	1.42	0.753 (2.53),	91
		0.979 (5.55)					
SR135-2	0.711 (2.95)	2;	25	24 h	1.48	0.832 (2.80),	95
		1.04 (5.89)					

**144**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.30 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.36 (br, 1 H, NH), 1.43-1.52 (m, 1 H, 2-H), 2.82-2.99 (m, 4 H, 1-H, 3-H), 3.88 (s, 2 H, 1'-H), 7.13-7.69 (m, 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = -2.25$  (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 29.18 (d, C-2), 34.75 (t, C-3), 49.81 (t, C-1), 53.97 (t, C-1'), 126.49, 127.83, 128.00, 128.08, 128.30, 128.56 (6 d, C-Aromat.), 140.56, 142.57 (2 s, 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NSi}$ (297.5)	Ber.	C	76.70	H	9.15	N	4.71
	Gef.	C	76.98	H	8.99	N	4.37

**Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Norbornen (105):**

**N-Benzyl-N-(1-(2'-norbornyl)methyl)amin (145)**

**SR136/137**

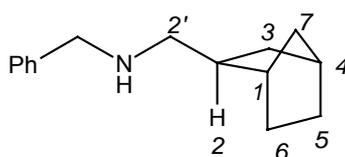
Umsetzung mit **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$** : Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: Dichlormethan). Das feste Norbornen (**105**) wird in 2 mL Dichlormethan gelöst und anschließend der Reaktionsmischung zugespritzt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-6.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C,  $9 \times 10^{-3}$  mbar.

Tabelle 11-6 Umsetzungen von **23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$**  mit **105**

Ansatz	22 /g (mmol)	Äq. 105; g (mmol)	T / °C	Reaktionszeit	Rohprodukt		Ausbeute
					/g	/g (mmol), %	
SR137-1	1.14 (4.72)	2;	25	2.5 h	2.57	0.990 (4.60), 97	
		0.890 (9.45)					
SR137-2	0.700 (2.90)	2;	25	2.5 h	0.800	0.433 (2.01), 69	
		0.546 (5.80)					



**145**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.86$ -1.03 (m, 1 H, 3-H), 1.04-1.07 (m, 1 H, 6-H), 1.08-1.10 (m, 1 H, 7-H), 1.11-1.19 (m, 1 H, 5-H), 1.22-1.26 (m, 1 H, 6-H), 1.29 (br, 1 H, NH), 1.36-1.42 (m, 1 H, 3-H), 1.43-1.44 (m, 1 H, 7-H), 1.45-1.52 (m, 1 H, 5-H), 1.56-1.63 (m, 1 H, 2-H), 2.05 (m, 1 H, 1-H), 2.16 (m, 1 H, 4-H), 2.31 (dd,  $J = 11.3 / 7.0$ , 1 H, 2'-H), 2.46 (dd,  $J = 11.3 / 8.1$ , 1 H, 2'-H), 3.76 (s, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.22-7.31 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 28.75$  (t, C-7), 29.86 (t, C-5), 35.21 (t, C-6), 36.08 (t, C-3), 36.14 (d, C-4), 39.29 (d, C-1), 42.36 (d, C-2), 53.99 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 55.04 (t, C-2'), 126.59, 127.85, 128.14 (3 d, Aromat.-C), 140.55 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N (215.3)	Ber.	C	83.67	H	9.83	N	6.50
	Gef.	C	83.88	H	9.62	N	6.37

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (84):  
N,N-Dibenzyl-N-(3-methylenyl-4-trimethylsilylbutyl)amin (148)**

**SR92**

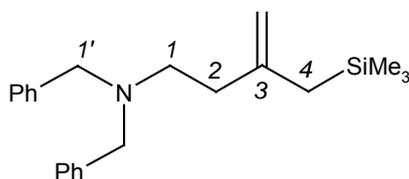
Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgröße: 0.505 g (2.09 mmol) **22**, 1. Äq. **84** (0.268 g, 2.09 mmol).

Reaktionszeit, -temperatur: 30 min, 25 °C. Es verbleiben 0.850 g eines gelben Öls. Das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 225 °C, 7.4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Ausbeute: 0.440 g (1.30 mmol, 62 %) **148** als farblose Flüssigkeit.



**148**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.15 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.58 (s, 2 H, 4-H), 2.37 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2-H), 2.74 (m<sub>c</sub>, 2 H, 1-H), 3.75 (s, 4 H, 1'-H), 4.68, 4.72 (2 m, je 1 H, =CH<sub>2</sub>), 7.00-7.62 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = -1.36 (q, SiMe<sub>3</sub>), 26.65 (t, C-4), 35.53 (t, C-2), 51.99 (t, C-1), 58.19 (t, C-1'), 107.97 (t, =CH<sub>2</sub>), 126.71, 128.06, 128.72 (3 d, Aromat.-C), 139.78, 145.75 (2 s, C<sub>ipso</sub>, C-3).

C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> NSi (337.6)	Ber.	C	78.28	H	9.25	N	4.15
	Gef.	C	78.35	H	9.45	N	4.15

**Umsetzung von 23-TfO<sup>-</sup> mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (84):  
N,N-Dibenzyl-N-(3-methylenyl-4-trimethylsilyl-butyl)amin (148)**

**SR117**

In 40 mL Dichlormethan werden 1.17 g **22** (4.85 mmol) mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versetzt und 30 min gerührt. Zu dieser Lösung von **23-TfO<sup>-</sup>** wird unter Rühren ein Äquivalent **84** (0.622 g, 4.85 mmol) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 30 min wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Reaktionsprodukt (1.68 g) wird mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 0.881 g **148** (2.61 mmol, 54 %) als farblose Flüssigkeit.

NMR: siehe oben.

***Darstellung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> ohne Chlortrimethylsilan und Umsetzung mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (84)***

***SR190***

Zu einer aus 1.10 g (4.55 mmol) **22** und einem Äquivalent Zinntetrachlorid in 30 mL Dichlormethan bereiteten Suspension von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> werden nach 30 min Rühren 1.58 mL (9.10 mmol) (2-Methylallyl)trimethylsilan (**84**) gegeben. Nach 5 min hat sich **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> aufgelöst. Nach weiteren 25 min wird die Mischung auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleiben 1.80 g eines gelben Öls, in dem mittels <sup>1</sup>H-NMR-Analyse nur das Amin **148** nachgewiesen werden kann. Das Rohprodukt wird mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.****

Ausbeute: 1.27 g (3.76 mmol, 83 %) **148** als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C, 3.5 × 10<sup>-2</sup> mbar.

NMR: siehe oben.

***Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten (149):***

***N-Benzyl-N-(3,5,5-trimethylhexyl)amin (150);***

***N,N-Dibenzyl-N-(5,5-dimethyl-3-methylenylhexyl)amin (151)***

***SR126/127***

Umsetzung mit **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>: Durchführung nach AAV 2.**

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-7; alle Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr durchgeführt. Das Produktverhältnis **150** : **151** wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgrund der Integralverhältnisse der Signale beider Verbindungen bestimmt. Die berechneten Ausbeuten beziehen sich ebenfalls auf dieses Verhältnis, da beide Verbindungen bei gleichen Bedingungen abdestilliert werden.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C, 9.5 × 10<sup>-3</sup> mbar.

Tabelle 11-7 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **149**

Ansatz	<b>22</b> /g (mmol)	Äq. <b>149</b> ; mL (mmol)	T / °C	Rkt.-zeit	Rohprodukt / g Verh. <b>150</b> : <b>151</b>	Ausbeute <sup>a)</sup> / g (mmol), %
<b>SR127-1</b>	0.590 (2.44)	2; 0.775 (4.89)	75, p	15 h	1.34 23 : 77	0.700 g: 0.125 (0.534, 22) <b>150</b> 0.575 (1.79, 73) <b>151</b>
<b>SR127-2</b>	0.761 (3.15)	2; 1.00 (6.31)	75, p	4 h	0.891 29 : 71	0.655 g: 0.150 (0.642, 20) <b>150</b> 0.505 (1.57, 50) <b>151</b>

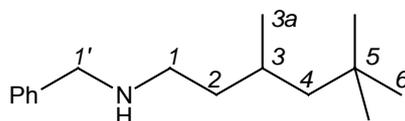
a) Die Ausbeuten wurden aus den Produktverhältnissen berechnet.

Versuch der Trennung nach Hinsberg:

Eine bei 83 °C unter Rückfluss in 1,2-Dichlorethan durchgeführte Umsetzung aus 1.06 g **22** (4.39 mmol), Chlortrimethylsilan, Zinntetrachlorid und einem Äquivalent **149** (0.670 mL, 4.39 mmol) ergab nach 2 h Reaktionszeit und wässriger Aufarbeitung gemäß AAV 2 1.27 g des öligen Rohproduktes. Dieses wird mit 2.5 g Toluolsulfonsäurechlorid in 30 mL 10%iger Natronlauge versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei ein zähes Öl anfällt.<sup>[87]</sup> Die Mischung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 10 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleiben 0.35 g eines Öls, in dem nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachgewiesen werden kann.

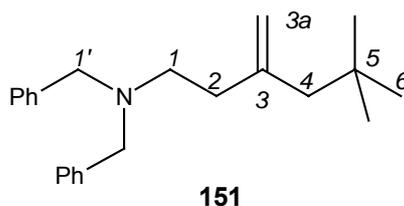
Die wässrige Phase wird mit NaOH neutralisiert und mit 10 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein öliger Rückstand, in dem nur Spuren des Amins **151** nachgewiesen werden können.

In den Spektren der Mischungen sind beide Produkte gut voneinander zu unterscheiden und die einzelnen Signale aufgrund der Integralhöhen eindeutig zuzuordnen. <sup>13</sup>C-Signale werden mithilfe eines <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HETCOR-Spektrums zugeordnet.

**150**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.88 (s, 9 H, 6-H), 0.90 (d, J = 7.2, 3 H, 3a-H), 1.08-1.58 (m, 5 H, 2-H, 3-H, 4-H), 2.62 (m, 2 H, 1-H), 3.77 (s, 2 H, 1'-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 22.76 (q, C-3a), 27.42 (d, C-3), 30.03 (q, C-6), 31.08 (s, C-5), 39.75 (t, C-4), 47.55 (t, C-2), 51.39 (t, C-1), 54.19 (t, C-1').



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.85 (s, 9 H, 6-H), 1.79 (s, 2 H, 4-H), 2.23-2.28 (m, 2 H, 2-H), 2.52-2.57 (m, 2 H, 1-H), 3.57 (s, 4 H, 1'-H), 4.64, 4.76 (2 m, je 1 H, 3a-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 29.93 (q, C-6), 31.40 (s, C-5), 35.24 (t, C-2), 49.43 (t, C-4), 52.55 (t, C-1), 58.24 (t, C-1'), 113.67 (t, C-3a).

Folgende Signale lassen sich nicht eindeutig einer der Verbindungen **150** oder **151** zuordnen:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.17-7.37 (m, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 126.75, 126.86, 128.10, 128.13, 128.34, 128.78 (6 d, Aromat.-C), 139.86, 140.45, 146.05 (3 s, **151**-C-3, 2  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

**Umsetzung von 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 2-Methyl-2-buten (152):**

**N-Benzyl-N-(2,3-dimethylbutyl)amin (153);**

**N,N-Dibenzyl-N-(2-methyl-3-methylenylbutyl)amin (154)**

**SR128/129**

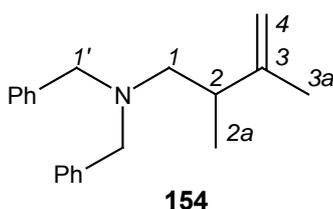
Umsetzung mit 23- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ : Durchführung nach AAV 2.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-8, alle Ansätze werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan im Druckrohr durchgeführt. Das Produktverhältnis **153** : **154** wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Integralverhältnisse der Signale beider Verbindungen bestimmt. Der Ansatz **SR129-1** wird nach der Aufarbeitung einer Kugelrohrdestillation unterworfen (Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C,  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar), wobei das tertiäre Amin **154** leicht verunreinigt abgetrennt werden kann. Eine Isolierung von **153** war auf destillativem Wege nicht möglich.

Der Ansatz **SR129-2** wird mittels einer Säulenchromatographie getrennt. Als stationäre Phase dient dabei Kieselgel, welches durch den Zusatz von 1% Triethylamin zum Laufmittel basisch gemacht wird. Als mobile Phase dient Toluol; es verbleiben zwei Fraktionen.

Tabelle 11-8 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **152**

Ansatz	<b>22</b> /g (mmol)	Äq. <b>152</b> ; mL (mmol)	T / °C	Rkt.- zeit	Rohprodukt / g Verh. <b>153</b> : <b>154</b>	Ausbeute / g (mmol), %
<b>SR129-1</b>	0.590 (2.44)	2; 0.518 (4.89)	75, p	15 h	0.661 12 : 88	0.542 (1.94, 63) <b>154</b>
<b>SR129-2</b>	0.741 (3.07)	2; 0.651 (6.14)	75, p	4 h	0.811 Fraktion1: 18 : 82 Fraktion2: 0.105, Spuren von <b>153</b>	0.462 (1.65, 54) <b>154</b>

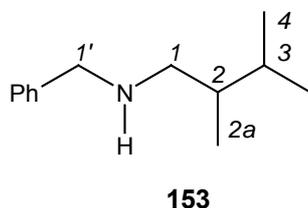


<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.96 (d, *J* = 6.7, 3 H, 2a-H), 1.50 (q überlagert, *J* = 0.5, 3 H, 3a-H), 2.21 (dd, *J*<sub>gem</sub> = 12, *J*<sub>vic</sub> = 7.1, 1 H, 1-H), 2.32-2.52 (2 m überlagert, 2 H, 1-H, 2-H), 3.52 (2 d, überlagert, *J*<sub>gem</sub> = 13.5, 4 H, 1'-H), 4.67, 4.70 (2 m, je 1 H, 4-H), 7.12-7.36 (m, 10 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 17.86 (q, C-2a), 18.96 (q, C-3a), 39.33 (d, C-2), 58.54 (t, C-1), 58.64 (t, C-1'), 110.02 (t, C-4), 126.72, 128.02, 129.00 (3 d, Aromat.-C), 139.82, 148.99 (2 s, C-3, C<sub>ipso</sub>).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 279.2 (0.29) [M<sup>+</sup>], 211.2 (20.0), 210.2 (100.0) [C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sup>+</sup>], 91.1 (57.8) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

Spuren von **153** werden in Spektren von Mischungen mit folgenden Signalen nachgewiesen:



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.75-1.90 (m, anteilig 6 H, 2a-H, 4-H), 3.65 (s, anteilig 2 H, 1'-H).

### Versuch der Umsetzung von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit (-)-**α**-Pinen (**155**)

#### SR148/149

Der Versuch der Umsetzung mit **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> erfolgt gemäß AAV 2, alle Ansätze werden in 1,2-Dichlorethan durchgeführt.

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 11-9. Die Ansätze werden nach der Aufarbeitung einer Kugelrohrdestillation bei  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar unterworfen, wobei jeweils zwei Fraktionen abgetrennt werden (Siedepunkt Fraktion 1 (Ofentemperatur): 100 °C, Siedepunkt Fraktion 2 (Ofentemperatur): 250 °C). In allen Fraktionen können neben Dibenzylamin nur Gemische nicht identifizierter Substanzen nachgewiesen werden.

Tabelle 11-9 Umsetzungen von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** mit **155**

<b>Ansatz</b>	<b>22</b> /g (mmol)	<b>Äq. 155;</b> mL (mmol)	<b>T</b> / °C	<b>Rkt.-zeit</b>	<b>Rohprodukt</b> / g	<b>Abdestillierte</b> <b>Fraktionen / g</b>
<b>SR149-1</b>	0.952 (3.94)	2; 1.25 (7.88)	83	30 min	1.79	0.062, 1.04
<b>SR149-2</b>	0.610 (2.53)	2; 0.803 (5.06)	75, p	2.5 h	2.09	0.050, 0.451

## 12 Umsetzung von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit $\alpha$ -Methylstyrolen

### 12.1 Darstellung der $\alpha$ -Methylstyrole

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *p*- oder *m*-substituierten $\alpha$ -Methylstyrolen aus *p*- oder *m*-substituierten Acetophenonen**

##### AAV 3

Die Grignard-Verbindung aus 12.5 mL (0.200 mol) Methyljodid und 4.86 g (0.200 mol) Magnesium wird in 100 mL Diethylether vorgelegt und 0.200 mol der Acetophenon-Verbindung in 70 mL Diethylether zugetropft. Die Mischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Es wird auf 200 mL Eiswasser gegossen und so viel halbkonzentrierte Salzsäure zugegeben, dass sich der Niederschlag auflöst. Man extrahiert dreimal mit je 40 mL Diethylether und wäscht die gesammelten organischen Phasen mit 50 mL Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Gehalt an tertiärem Alkohol mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Das erhaltene Rohprodukt wird zu einer äquimolaren Menge an *p*-Toluolsulfonsäurechlorid getropft und die Mischung bei 0 °C mit zwei Äquivalenten Pyridin versetzt, 45 min gerührt und nach Auftauen 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird mit so viel (ca. 35 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro 0.1 mol Alkohol) Dichlormethan aufgenommen, dass sich der entstandene Feststoff gerade auflöst und anschließend mit einer Mischung aus 200 mL Eiswasser und 50 mL konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion mit je 40 mL Dichlormethan werden die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt.<sup>[87]</sup>

#### **Darstellung von *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**)**

Versuchsdurchführung nach AAV 3, halbe Ansatzgröße, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ansatzgröße: 15.0 g (0.100 mol) *p*-Methoxyacetophenon (**165b**)

Rohprodukt Alkohol **166b**: 12.5 g (75.2 mmol, 75 %) als gelbliche Flüssigkeit.

NMR: <sup>[101 a)]</sup>

Die Wassereliminierung zum Styrol **110b** geschieht hier bereits bei der Destillation im Hochvakuum.<sup>[102]</sup> Aus der bei  $1.5 \times 10^{-2}$  mbar und 116-120 °C abdestillierten Fraktion kristallisiert das Produkt bereits in der Destillationapparatur als farbloser Feststoff aus. Es werden 9.63 g (65 % Gesamtausbeute) *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) erhalten.

Smp: 34 °C <sup>[102]</sup>

NMR: <sup>[143]</sup>

**Darstellung von  $\alpha,\rho$ -Dimethylstyrol (110c)** <sup>[101 b)]</sup>

Versuchsdurchführung nach AAV 3

Ansatzgröße: 26.8 g (0.200 mol, 26.7 mL)  $\rho$ -Methylacetophenon (**165c**)

Rohprodukt Alkohol **166c**: 27.0 g (90 %) als farblose Flüssigkeit.

NMR: <sup>[144]</sup>

Ansatzgröße Tosylierung und Eliminierung: 34.3 g (0.180 mol)  $\rho$ -Toluolsulfonsäurechlorid

29.1 mL (0.360 mol) Pyridin

Rohprodukt Styrol **110c**: 25.6 g einer gelblichen Flüssigkeit, aus der bei  $5.2 \times 10^{-2}$  mbar und 40-44 °C 19.5 g (74 % Gesamtausbeute)  $\alpha,\rho$ -Dimethylstyrol (**110c**) als farblose Flüssigkeit abdestilliert werden.

NMR: <sup>[145]</sup>

**Darstellung von  $\rho$ -Brom- $\alpha$ -methylstyrol (110d)**

Versuchsdurchführung nach AAV 3

Ansatzgröße: 39.8 g (0.200 mol)  $\rho$ -Bromacetophenon (**165d**)

Rohprodukt Alkohol **166d**: 30.9 g (72 %) als gelbliche Flüssigkeit.

NMR: <sup>[101 c)]</sup>

Ansatzgröße Tosylierung und Eliminierung: 27.4 g (0.144 mol)  $\rho$ -Toluolsulfonsäurechlorid

23.3 mL (0.288 mol) Pyridin

Rohprodukt Styrol **110d**: 25.6 g einer gelblichen Flüssigkeit, aus der bei 25 mbar und 115-120 °C 18.4 g (47 % Gesamtausbeute)  $\rho$ -Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110d**) abdestilliert werden

NMR: <sup>[146]</sup>

**Darstellung von  $m$ -Brom- $\alpha$ -methylstyrol (110e)**

Durchführung nach AAV 3, 25 % Ansatzgröße

Ansatzgröße :6.65 mL (50.0 mmol)  $m$ -Bromacetophenon (**165e**)

Rohprodukt Alkohol **166e**: 10.2 g (95 %) als gelbliche Flüssigkeit.

NMR: <sup>[143]</sup>

Ansatzgröße Tosylierung und Eliminierung: 9.04 g (47.4 mmol)  $\rho$ -Toluolsulfonsäurechlorid

7.66 mL (94.8 mmol) Pyridin

Rohprodukt Styrol **110e**: 6.9 g einer gelblichen Flüssigkeit, aus der mittels wiederholter fraktionierender Destillation bei  $5.3 \times 10^{-1}$  mbar und 72-75 °C 2.87 g (29 % Gesamtausbeute)  $m$ -Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110e**) abdestilliert werden

NMR: <sup>[147]</sup>

**Darstellung von *p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**)** <sup>[103, 87, 104]</sup>

Zur Darstellung von *p*-Nitrocumol (**168**) wird eine Mischung aus 7.06 mL 68 %iger Salpetersäure und 8.16 mL konzentrierter Schwefelsäure zu 14.0 mL (0.10 mol) Cumol (**167**) getropft, wobei die Temperatur 50 °C nicht überschreiten darf. Die Mischung wird unter Rühren 2 h auf 40-50 °C erhitzt und anschließend in 100 mL Eiswasser gegossen. Es wird dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL Wasser gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleiben 17.81 g eines gelben Öls. Eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ergibt eine Mischung aus 70 % *p*- (**168**), 25 % *o*-Nitrocumol und 5 % der Dinitroverbindung. Das Rohprodukt wird mehrmaliger fraktionierender Destillation bei  $7.7 \times 10^{-2}$  mbar unterworfen, wobei das gewünschte *para*-Produkt **168** bei 80-86 °C abdestilliert wird. Tiefer siedende Fraktionen bestehen aus Mischungen beider Hauptprodukte und werden erneut destilliert. Auf diese Weise lassen sich 6.41 g *p*-Nitrocumol (**168**) (38.8 mmol, 39 % Ausbeute) erhalten.

NMR: <sup>[148]</sup>

Das Produkt wird zur Darstellung von *p*-Nitro- $\alpha$ -Methylstyrol (**110f**) in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff mit 6.90 g (38.8 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 50 mg Dibenzoylperoxid langsam zum Sieden erhitzt. Nach 4 h ist das Ende der Reaktion an der abgeschlossenen Bildung des Succinimids, welches leichter als das Lösungsmittel ist, zu beobachten. Der Feststoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt **169** der fraktionierenden Destillation unterworfen, wobei durch HBr-Abspaltung **110f** rein erhalten werden kann. Bei 1.3 mbar und 126- 130 °C kristallisiert das Produkt bereits in der Destillationsapparatur als gelblicher Feststoff aus. Es werden 3.21 g (19.7 mmol, 51 % Ausbeute) *p*-Nitro- $\alpha$ -Methylstyrol (**110f**) erhalten.

NMR (**168**): <sup>[104a)]</sup>; NMR (**110f**) <sup>[149]</sup>

**Darstellung von 1,1,3,3,3-Pentadeutero-2-phenylpropen (**110g**)** <sup>[105]</sup>

Zur Darstellung des Alkohols **166g** wird die Grignard-Verbindung **170** aus 10.73 mL (101.9 mmol) Brombenzol und 2.06 g (84.9 mmol) Magnesium in 40 mL Diethylether vorgelegt und 5.00 mL (67.9 mmol) Hexadeuteroacetone (**171**) in 5 mL Diethylether zugetropft. Die Mischung wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Aufarbeitung mit 100 mL 20 %iger Ammoniumchloridlösung wird dreimal mit je 10 mL Diethylether ausgeschüttelt, die gesammelten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und es verbleiben 10.07 g (verunreinigt) an **166g** in Form eines gelben Öls.

MS Lit. <sup>[105]</sup> NMR: <sup>[106a)]</sup>

Das erhaltene Rohprodukt **166g** wird zu 11.5 g (60.8 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid getropft und die Mischung bei 0 °C mit 9.83 mL (121 mmol) Pyridin versetzt, 45 min gerührt und nach Auftauen 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird in 50 mL Dichlorethan aufgenommen und mit 100 mL Eiswasser hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion mit je 10 mL Dichlorethan werden die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und

die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleiben 3.96 g eines braunen Öls. Aus diesem werden bei 5.0-4.7 mbar und 87-90 °C 2.52 g (20.5 mmol, 30 % Gesamtausbeute) **110g** destilliert.

NMR: [106a]

## 12.2 Umsetzungen von Dibenzylmethylenammonium-pentachlorostannat mit $\alpha$ -Methylstyrolen

### ***Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit $\alpha$ -Methylstyrolen in Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan***

#### AAV 4

Zur Darstellung von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** werden 0.550 g (2.28 mmol) *N,N*-Dibenzyl(methoxymethyl)amin (**22**) in 10 mL (Raumtemperatur) bzw. 12 mL (Ansätze bei 83 °C) Lösungsmittel (Raumtemperatur: Dichlormethan, Ansätze bei 83 °C: 1,2-Dichlorethan) mit 0.247 g (2.28 mmol, 0.289 mL) Chlortrimethylsilan und 0.266 mL (2.28 mmol) Zinntetrachlorid versetzt, wobei das Salz als farbloser Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird 10 min gerührt (für Ansätze bei 83 °C: zum Sieden erhitzt) und 2.28 mmol der  $\alpha$ -Methylstyrolverbindung zugespritzt. Sobald sich der Niederschlag aufgelöst hat, wird auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlorethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird das Produktverhältnis des Rohprodukts mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

### ***Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit $\alpha$ -Methylstyrolen in Acetonitril***

#### AAV 5

Zur Darstellung von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub>** werden 0.550 g (2.28 mmol) des *N,O*-Acetals **22** in 10 mL (Raumtemperatur) bzw. 12 mL (Ansätze bei 81 °C) Acetonitril mit 0.289 mL (2.28 mmol) Chlortrimethylsilan und 0.266 mL (2.28 mmol) Zinntetrachlorid versetzt und die Lösung 10 min gerührt (für Ansätze bei 83 °C: zum Sieden erhitzt) und 2.28 mmol der  $\alpha$ -Methylstyrolverbindung zugespritzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Mischung auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 20 min mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL verdünnter Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird das Produktverhältnis des Rohprodukts mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

**Umsetzung von 23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit  $\alpha$ -Methylstyrol (110a):  
**N-Benzyl-N-(3-phenylbutyl)amin (162a);  
 N,N-Dibenzyl-N-(3-phenylbut-3-enyl)amin (164a)**  
**SR118/119****

a) Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: 25 °C Dichlormethan, 83 °C 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 12-1. Das Produktverhältnis **162a : 164a** wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgrund der Integralverhältnisse der Signale beider Verbindungen bestimmt. Die berechneten Ausbeuten beziehen sich ebenfalls auf dieses Verhältnis, da beide Verbindungen bei gleichen Bedingungen abdestilliert werden.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 250 °C,  $9.5 \times 10^{-3}$  mbar.

Tabelle 12-1 Umsetzungen von **23-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **110a****

<b>Ansatz</b>	<b>22</b>	<b>Äq. 110a;</b>	<b>T / °C</b>	<b>Rkt.-zeit</b>	<b>Umsatz</b>	<b>Rohprodukt / g</b>
	<b>/g (mmol)</b>	<b>mL (mmol)</b>			<b>/ %</b>	<b>Verh. 162a:164a</b>
<b>SR119-1</b>	1.16 (4.80)	2;	25	17 h	> 95	2.13
		1.25 (9.60)				47 : 53
<b>SR119-2</b>	1.16 (4.80)	3;	25	15 h	> 95	2.79
		1.87 (14.4)				50 : 50
<b>SR119-3</b>	1.57 (6.50)	1;	83	1 h	> 95	2.75
		0.845 (6.50)				42 : 58
<b>CK4-2</b>	2.35 (4.64)	2;	83	45 min	> 90	1.78
		1.21 (9.28)				45 : 55

Versuch der Hinsberg-Trennung des Ansatzes **SR119-3**

Aus dem öligen Rohprodukt des Ansatzes **SR119-3** (2.75 g) wird bei  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar und 75 °C in einer Kugelrohrdestille 0.24 g (verunr.) Benzaldehyd abdestilliert. Der Rückstand wird mit 4 g Toluolsulfonsäurechlorid in 40 mL 10%iger Natronlauge versetzt und kurze Zeit erwärmt.<sup>[87]</sup> Es bildet sich eine ölige Mischung. Diese wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 10 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleiben 0.350 g eines Öls, in dem nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachgewiesen werden kann.

Die wässrige Phase wird mit NaOH neutralisiert und mit 10 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein öliger Rückstand, in dem das Amin **164a** nicht nachgewiesen werden kann.

Säulenchromatographische Reinigung des Ansatzes **CK4-2**

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch auf Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit einem n-Hexan/Chloroform Gemisch im Verhältnis 20:1 als Laufmittel gereinigt. Es werden zwei Fraktionen

erhalten, wobei in der ersten Fraktion (0.623 g) **162a** nicht umgesetztes  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**) nachgewiesen werden kann. Mit der zweiten Fraktion können 0.341 g (1.04 mmol, 23 %) **164a** isoliert werden.

b) Durchführung nach AAV 4 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan) bzw. AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril); 0.296 mL (2.28 mmol)  $\alpha$ -Methylstyrol (**110a**)

Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 12-2

Tabelle 12-2 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **110a**

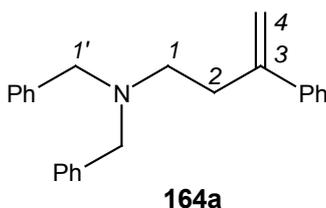
Ansatz in 1,2-Dichlorethan

Ansatz	Temperatur / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>162a</b> : <b>164a</b>
<b>SR233-1</b>	83	30 min	> 95	0.714 43 : 57

Ansätze in Acetonitril

Ansatz	Temperatur / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>162a</b> : <b>164a</b>
<b>SR226-1</b>	25	20 min	24	0.597 (44 : 55)
<b>SR226-2</b>	25	24 h	> 95	0.541 50 : 50
<b>SR226-3</b>	25	4 d	> 95	0.632 52 : 48
<b>SR238-1</b>	81	30 min	90	0.423 41 : 59
<b>SR238-2</b>	81	30 min	91	0.667 42 : 58

c) Charakterisierung

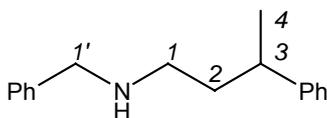


<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 2.58 (m, 2 H, 1-H), 2.71 (m, 2 H, 2-H), 3.58 (s, 4 H, 1'-H), 4.99, 5.26 (2 m, je 1 H, 4-H), 7.16-7.34 (m, 15 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = 33.04$  (t, C-2), 52.55 (t, C-1), 58.27 (t, C-1'), 113.09 (t, C-4), 125.91, 126.74, 127.23, 128.11, 128.19, 128.70 (6d, Aromat.-C), 139.69, 140.79, 146.51 (3s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}$ (327.5)	Ber.	C	88.03	H	7.69	N	4.28
	Gef.	C	87.55	H	7.51	N	4.15

Die NMR-Spektren eines Gemisches beider Amine **162a** und **164a** ergeben durch den Vergleich mit den obigen Spektren die Zuordnung der Signale von **162a**:



**162a**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 1.20$  (d,  $J = 7.3$  Hz, 4-H), 1.30 (br, 1 H, NH), 1.73 (m, 2 H, 2-H), 2.41-2.78 (m, teilweise verdeckt, 3 H, 1-H, 3-H), 3.62 (s, 2 H, 1'-H), 7.03-7.31 (m, teilweise verdeckt, 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta = 22.34$  (q, C-4), 37.71 (d, C-3), 38.35 (t, C-2), 47.48, (t, C-1), 53.81 (t, C-1'), 125.75, 126.58, 126.74, 127.87, 127.95, 128.20, (6 d, Aromat.-C), 140.29, 146.97 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

**Umsetzung von 23-[ $\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ ] $_{0.5}$  mit *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**)**

***N*-Benzyl-*N*-[3-(*p*-methoxyphenyl)butyl]amin (**162b**);**

***N,N*-Dibenzyl-*N*-[3-(*p*-methoxyphenyl)but-3-enyl]amin (**164b**);**

***N,N*-Dibenzyl-*N*-[3-(*p*-methoxyphenyl)but-2-enyl]amin (**173**)**

a) Durchführung nach AAV 2 (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgröße: 1.16 g (4.81 mmol) **22**, 2 Äq. **110b**

Reaktionstemperatur: 25 °C

Reaktionszeit: 20 min

Rohprodukt: 2.38 g einer Mischung der Amine **164b** (> 90) und **162b** (< 10).

Säulenchromatographische Reinigung

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch auf Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Toluol als Laufmittel gereinigt. Es werden zwei Fraktionen erhalten, wobei in der ersten Fraktion (1.29 g, 75 % verunr.) **164b** neben nicht umgesetztem *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol (**110b**) nachgewiesen werden

kann. In der zweiten Fraktion (0.160 g) kann das sekundäre Amin **162b** in Spuren nachgewiesen werden.

b) Durchführung nach AAV 4 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan) bzw. AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril); 0.338 g (2.28 mmol) **110b**

Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 12-3.

Tabelle 12-3 Umsetzungen von **23**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **110b**

Ansätze in 1,2-Dichlorethan

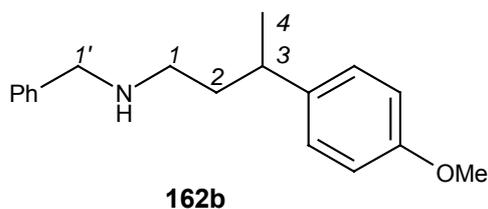
<b>Ansatz</b>	<b>T / °C</b>	<b>Reaktionszeit</b>	<b>Umsatz / %</b>	<b>Rohprodukt / g</b> <b>Verh. Produkte</b>
<b>SR235-1</b>	83	20 min	> 95	0.842 54 <b>162b</b> : 46 <b>173</b>
<b>SR235-2</b>	83	5 min	> 95	0.951 < 10 <b>162b</b> : > 90 <b>164b</b>
<b>SR235-3</b>	83	20 min	> 95	0.761 52 <b>162b</b> : 48 <b>173</b>

Ansätze in Acetonitril

<b>Ansatz</b>	<b>T / °C</b>	<b>Reaktionszeit</b>	<b>Umsatz / %</b>	<b>Rohprodukt</b> <b>Verh. 162b : 164b</b>
<b>SR224-1</b>	25	20 min	> 95	0.790 < 5 : > 95
<b>SR237-1</b>	81	5 min	> 95	0.821 12 : 88
<b>SR237-2</b>	81	20 min	> 95	0.755 17 : 83

Reinigung: Das Rohprodukt des Ansatzes **SR235-1** wird einer Kugelrohrdestillation bei 250 °C und  $4.8 \times 10^{-3}$  mbar unterzogen. Dabei können 0.280 g (verunr., ca. 46 %) des sekundärenamins **162b** abgetrennt werden. Vergleicht man die NMR-Spektren dieser Fraktion mit den Rohspektren, lassen sich charakteristische Signale für **173** zuordnen.

## c) Charakterisierung

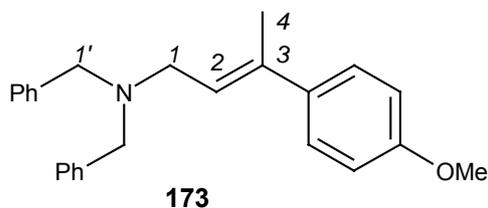


$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.20 (d,  $J$  = 7.0, 3 H, 4-H), 1.45 (br, 1 H, NH), 1.74 (m, 2 H, 2-H), 2.53 (m, 2 H, 1-H), 2.73 (m, 1 H, 3-H), 3.69 (s, 2 H, 1'-H), 3.74 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.80-7.33 (m, 9 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 22.57 (q, C-4), 36.97 (d, C-3), 38.55 (t, C-2), 47.60 (t, C-1), 53.90 (t, C-1'), 55.05 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 113.65, 127.62, 127.94, 128.00, 128.19 (5 d, Aromat.-C), 139.14, 140.34 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 157.70 (s,  $\text{COCH}_3$ ).

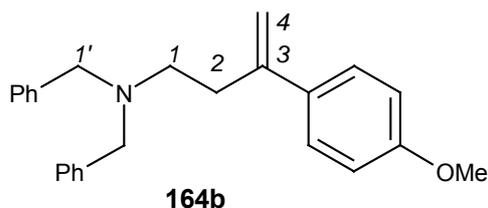
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 269.2 (27.3) [ $\text{M}^+$ ], 162.1 (17.7), 147.1 (27.8), 135.1 (12.2), 121.1 (12.0), 120.1 (48.58), 119.1 (11.3), 118.1 (10.2), 106.1 (10.9), 92.1 (10.6), 91.1 (100.0) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

Die Verbindung **173** wird in den NMR-Spektren der Rohsubstanzen **SR235-1** und **SR235-2** durch folgende Signale nachgewiesen.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.93 (d,  $J$  = 0.6, 3 H, 4-H), 3.19 (d,  $J$  = 6.4, 2 H, 1-H), 3.61 (s, 4 H, 1'-H), 5.88 (m, 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 16.10 (q, C-4), 51.67 (t, C-1), 55.07 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 58.20 (t, C-1').



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.58 (m, 2 H, 1-H), 2.66 (m, 2 H, 2-H), 3.57 (s, 4 H, 1'-H), 3.73 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.90, 5.18 (2 d,  $J$  = 1.0 / 1.4, je 1 H, 4-H), 6.73-6.76, 7.12-7.33 (2 m, 14 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 33.17 (t, C-2), 52.60 (t, C-1), 55.11 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 58.28 (t, C-1'), 111.39 (t, C-4), 113.52, 126.67, 127.95, 128.05, 128.66 (5 d, Aromat.-C), 133.16, 139.75, 145.77 (3s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-3), 158.89 (s,  $\text{COCH}_3$ ).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 357.2 (25.0) [ $\text{M}^+$ ], 356.2 (14.9), 342.2 (34.0) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 266.2 (27.8) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}^+$ ], 223.1 (17.5), 222.1 (100.0), 210.1 (22.2) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}^+$ ], 161.1 (42.4), 160.1 (13.9), 135.1 (51.9), 91.1 (79.6) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

**Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit  $\alpha$ , $p$ -Dimethylstyrol (**110c**):**

***N*-Benzyl-*N*-[3-(*p*-methylphenyl)butyl]amin (**162c**):**

***N,N*-Dibenzyl-*N*-[3-(*p*-methylphenyl)but-3-enyl]amin (**164c**)**

Durchführung nach AAV 4 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan) bzw. AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril);  
0.301 g (2.28 mmol) **110c**

Tabelle 12-4 Umsetzungen von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **110c**

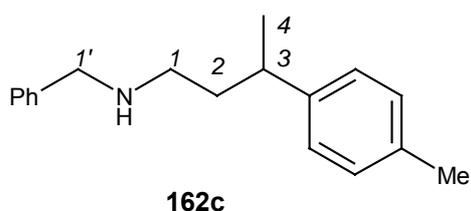
Ansatz in 1,2-Dichlorethan

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>162c</b> : <b>164c</b>
<b>SR234-1</b>	83	20 min	> 95	0.737 32 : 68

Ansätze in Acetonitril

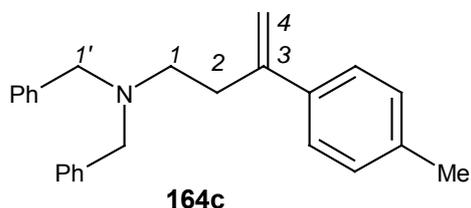
Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>162c</b> : <b>164c</b>
<b>SR228-1</b>	20	20 min	80	0.710 34 : 66 0.726
<b>SR228-2</b>	20	24 h	> 95	38 : 62
<b>SR239-1</b>	81	20 min	> 95	0.842 32 : 68
<b>SR239-2</b>	81	20 min	> 95	0.722 35 : 65

Die Signale der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Rohspektren der Gemische von **162c** und **164c** lassen sich durch Vergleich mit ähnlichen Spektren zuordnen.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.21 (d,  $J$  = 7 Hz, 4-H), 1.75 (m, 2 H, 2-H), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (m, verdeckt, anteilig 2 H, 1-H), 2.67 (m, verdeckt, anteilig 1 H, 3-H), 3.68 (s, 2 H, 1'-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 20.94 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.54 (q, C-4), 37.47 (d, C-3), 38.38 (t, C-2), 47.63, (t, C-1), 53.87 (t, C-1').



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.29 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -H), 2.58 (m, 2 H, 1-H), 2.67 (m, 2 H, 2-H), 3.58 (s, 4 H, 1'-H), 4.94, 5.23 (2 d,  $^4J$  = 1.3 / 1.5, je 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 20.99 (q,  $\text{CH}_3$ ), 33.06 (t, C-2), 52.65 (t, C-1), 58.26 (t, C-1'), 112.20 (t, C-4).

Die folgenden Signale lassen sich nicht eindeutig einer der beiden Verbindungen **162c** oder **164c** zuordnen:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.01\text{--}7.85$  (m, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 126.65, 126.72, 128.04, 128.07, 128.27, 128.31, 128.65, 128.84, 128.89, 129.01$  (10 d, Aromat.-C), 135.28, 136.83, 137.87, 139.74, 140.19, 144.05, 146.30 (7 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $\text{CCH}_3$ , **164c**-C-3)

**Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit *p*-Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110d**):**

***N*-Benzyl-*N*-[3-(*p*-bromphenyl)butyl]amin (**162d**):**

***N,N*-Dibenzyl-*N*-[3-(*p*-bromphenyl)but-3-enyl]amin (**164d**)**

a) Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  nach AAV 2 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 1.14 g (4.72 mmol) **22**, 2 Äq. **110d** (1.86 g, 9.44 mmol).

Reaktionstemperatur: 83 °C

Reaktionszeit: 18 h

Rohprodukt: 2.61 g einer Mischung der Amine **162d** und **164d** im Verhältnis 48 :52

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch auf Silicagel mit Toluol als Laufmittel (basisch durch 3 % Triethylamin) gereinigt. Es werden vier Fraktionen erhalten, wobei in der zweiten Fraktion **164d** (0.432 g, 1.06 mmol, 22 %) nachgewiesen werden kann. Die Fraktionen 1 (0.601 g) und 3 (0.138 g) enthalten Gemische nicht identifizierter Substanzen neben nicht umgesetztem **110d**. Hauptbestandteil der vierten Fraktion (0.856 g) ist das sekundäre Amin **162d**, das durch Kugelrohrdestillation bei 250 °C (Ofentemperatur) und  $4.3 \times 10^{-3}$  mbar analysenrein isoliert werden kann (0.207 g, 0.650 mmol, 14 %).

b) Durchführung nach AAV 4 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan) bzw. AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril); 0.449 g (2.28 mmol) **110d**

Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 12-5

Tabelle 12-5 Umsetzungen von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **110d**

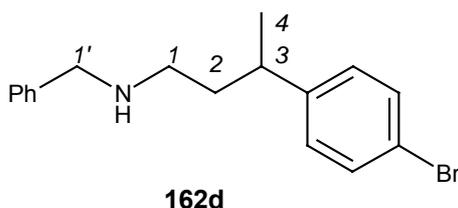
Ansätze in 1,2-Dichlorethan

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>162d</b> : <b>164d</b>
<b>SR236-1</b>	83	1 h	88	0.781 40 : 60
<b>SR236-2</b>	83	4 h	88	0.845 42 : 58

## Ansätze in Acetonitril

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g	
				Verh. 162d : 164d	
SR240-1	81	1 h	71	0.873	
				48 : 52	
SR240-2	81	4 h	> 95	0.819	
				47 : 53	

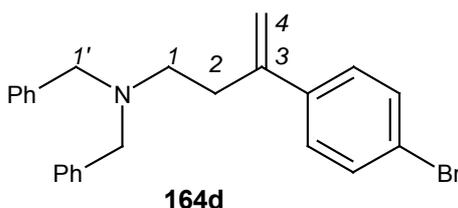
## c) Charakterisierung



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 1.22 (d,  $J$  = 6.9, 3 H, 4-H), 1.79 (m, 2 H, 2-H), 2.54 (m, 2 H, 1-H), 2.77 (m, 1 H, 3-H), 3.77 (s, 2 H, 1'-H), 7.05-7.41 (m, 9 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 22.4 (q, C-4), 37.4 (d, C-3), 38.4 (t, C-2), 47.5, (t, C-1), 54.0 (t, C-1'), 119.6 (s, CBr), 126.9, 128.1, 128.4, 128.7, 131.5, (5 d, Aromat.-C), 140.3, 146.2 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NBr}$ (318.3)	Ber.	C	64.16	H	6.33	N	4.40
	Gef.	C	64.01	H	6.26	N	4.31



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 2.53 (m, 2 H, 1-H), 2.63 (m, 2 H, 2-H), 3.54 (s, 4 H, 1'-H), 4.99, 5.22 (2 d,  $^4J$ =1.1 / 1.3, je 1 H, 4-H), 7.04-7.38 (m, 14 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 33.06 (t, C-2), 52.21 (t, C-1), 58.34 (t, C-1'), 113.69 (t, C-4), 121.11 (s, CBr), 126.76, 127.56, 128.09, 128.66, 131.21 (5d, Aromat.-C), 139.56, 139.58, 145.45 (3s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-3).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 406.1 (0.3) [ $\text{M}^+$ ], 211.2 (17.2), 210.2 (100.0) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}^+$ ], 91.1 (57.8) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

**Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit *m*-Brom- $\alpha$ -methylstyrol (**110e**):  
*N*-Benzyl-*N*-[3-(*m*-bromphenyl)butyl]amin (**162e**);  
*N,N*-Dibenzyl-*N*-[3-(*m*-bromphenyl)but-3-enyl]amin (**164e**)**

Durchführung nach AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril); 0.449 g (2.28 mmol) **110e**

Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 12-6

Tabelle 12-6 Umsetzungen von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **110e**

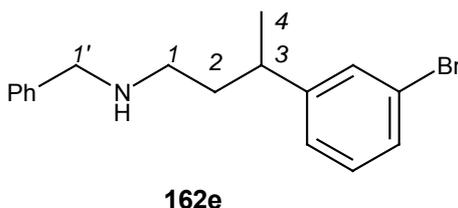
Ansätze in 1,2-Dichlorethan mit zwei Äquivalenten **110e** (4.56 mmol, 1.29 g)

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>162e</b> : <b>164e</b>
<b>Stan18</b>	83	30 min	60	1.83 37 : 63
<b>Stan12</b>	83	3 h	83	1.62 38 : 62

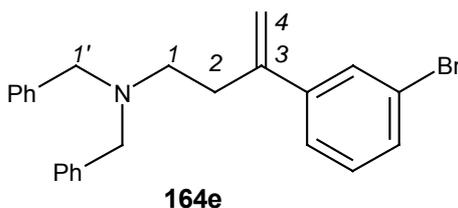
Ansätze in Acetonitril

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g
<b>SR232-1</b>	25	30 min	kein Produkt	0.781
<b>SR232-2</b>	81	4 h	kein Produkt	0.845

Die Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Rohspektren des Gemischs von **162e** und **164e** lassen sich durch Vergleich mit ähnlichen Spektren zuordnen.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 1.21 (d,  $J$  = 6.8, 3 H, 4-H), 1.76 (m, 2 H, 2-H), 3.71 (s, 2 H, 1'-H).



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 3.56 (s, 4 H, 1'-H), 5.02, 5.24 (2 m, je 1 H, 4-H).

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der Verbindungen **162e** bzw. **164e** zugeordnet werden:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 2.42\text{-}2.74$  (m, anteilig 3 H, **162e** 1-H, 3-H; anteilig 4 H, **164e** 1-H, 2-H),  $7.02\text{-}7.89$  (m, Aromat.-H).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten aufgrund der geringen Signalintensität und des hohen Maßes an Verunreinigungen nicht ausgewertet werden.

**Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit *p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**):**

***N*-Benzyl-*N*-[3-(*p*-nitrophenyl)butyl]amin (**162f**);**

***N,N*-Dibenzyl-*N*-[3-(*p*-nitrophenyl)but-3-enyl]amin (**164f**)**

a) Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  nach AAV 2 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 1.16 g (4.81 mmol) **22**, 2 Äq. **110f** (1.57 g, 9.62 mmol).

Reaktionstemperatur: 83 °C

Reaktionszeit: 24 h

Rohprodukt: 2.31 g, die Produkte **162f** und **164f** (Gesamtumsatz 33 %) sind neben nicht umgesetztem **110f** in Spuren nachweisbar.

Umsetzung im Druckrohr (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan, 75 °C):

Ansatzgröße: 0.580 g (2.40 mmol) **22**, 2 Äq. **110f** (0.783 g, 4.80 mmol).

Reaktionstemperatur: 75 °C

Reaktionszeit: 16 h

Rohprodukt: 1.24 g.

In den Rohprodukten lassen sich die Amine **162f** und **164f** (Gesamtumsatz 67 %) neben nicht umgesetztem **110f** und einem Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachweisen. Hierfür dienen folgende Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.15$  (d,  $J = 6.9$ , **162f**-4-H),  $3.53$  (s, **164f**-1'-H).

b) Durchführung nach AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril); 0.372 g (2.28 mmol) *p*-Nitro- $\alpha$ -methylstyrol (**110f**)

Reaktionsbedingungen und Ergebnis: Tabelle 12-7.

Tabelle 12-7 Umsetzungen von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **110f**

Ansatz in Acetonitril

Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. 162f : 164f
<b>SR248-1</b>	81	4 h	7	0.81 (in Spuren 50 : 50)

### 12.3 Umsetzungen von D<sub>5</sub>- $\alpha$ -Methylstyrol

*Umsetzung von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit D<sub>5</sub>- $\alpha$ -Methylstyrol (110g):*

*N-Benzyl-N-(2,2,4,4,4-pentadeutero-3-phenylbutyl)amin (162g);*

*N,N-Dibenzyl-N-(2,2,4,4-tetradeutero-3-phenylbut-3-enyl)amin (164g)*

**SR242**

Durchführung nach AAV 5 (Lösungsmittel: Acetonitril); 0.281 g (2.28 mmol) **110g**

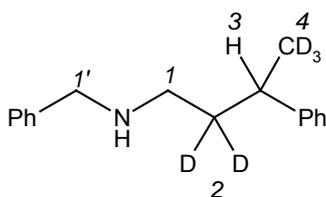
Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 12-1.

Tabelle 12-1 Umsetzungen von  $23\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **110g**

Ansätze in Acetonitril

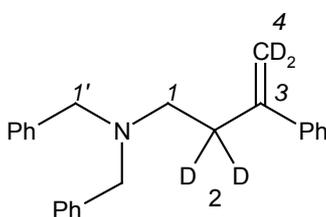
Ansatz	T / °C	Reaktionszeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. 162g : 164g
<b>SR246-1</b>	25	24 h	83	0.663 55 : 45
<b>SR245-1</b>	81	40 min	86	0.760 47 : 53
<b>SR245-2</b>	81	30 min	80	0.671 52 : 48

Die Signale der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Rohspektren lassen sich durch Vergleich mit den Spektren der undeuterten Verbindungen **162a** und **164a** zuordnen. Durch H/D-Austausch sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Spuren von nicht- bzw. partiell deuterierten Verbindungen **162** und **164** zu erkennen (Deuterierungsgrad ca. 95 %).

**162g**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 2.49$  (s, 2 H, 1-H), 2.56 (s, 1 H, 3-H), 3.66 (s, 2 H, 1'-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 22.55$  ( $m_c$ , C-4), 37.44 (d, C-3), 37.77 ( $m_c$ , C-2), 47.43, (t, C-1), 53.92 (t, C-1').

**164g**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 2.51$  (s, 2 H, 1-H), 3.56 (s, 4 H, 1'-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 32.47$  ( $m_c$ , C-2), 53.05 (t, C-1), 58.23 (t, C-1'), 112.55 ( $m_c$ , C-4).

Die folgenden Signale lassen sich nicht eindeutig einer der beiden Verbindungen **162g** oder **164g** zuordnen:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.05$ -7.80 (m, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 126.63$ , 126.78, 126.80, 127.91, 128.00, 128.02, 128.08, 128.18, 128.24, 128.25, 128.59, 128.79 (12 d, Aromat.-C), 139.60, 139.64, 139.70, 140.27, 140.43 (5 s,  $C_{\text{ipso}}$ , **164g**-C-3)

## 13 NMR-kinetische Verfolgung der Reaktionen des Dibenzylmethylenammoniumions

### 13.1 Probenvorbereitung und Aufnahme der NMR-Spektren

Für die NMR-kinetische Verfolgung der Reaktionen des Dibenzylmethylenammoniumions (**23**) mit verschiedenen Nucleophilen wurde das Gerät Varian VXR 400S (400 MHz) benutzt, bei dem eine Thermostatisierung der NMR-Proben durch einen heizbaren Stickstoffstrom möglich ist. Alle Messungen wurden bei 20 °C in deuteriertem Acetonitril vorgenommen.

Für die kinetische Reaktionsverfolgung wurde ein bekanntes Volumen einer Maßlösung des Kationen-Vorläufers **22** unter Argon-Atmosphäre in ein NMR-Rohr gefüllt, mit einer äquimolaren Menge an Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versetzt und mit einem Gummiseptum verschlossen. Die Probe wurde im NMR-Gerät thermostatisiert und ein Spektrum der Iminiumsalz-Lösung aufgenommen. Anschließend wurde das Röhrchen entnommen, eine definierte Menge Nucleophil zugespritzt und die Mischung ca. 10 sec geschüttelt. Der Zugabezeitpunkt galt als Start der Reaktion ( $t_0 = 0$  s), wobei die Zeit zwischen Zugabe und Aufnahme des ersten Spektrums per Hand gestoppt wurde. Sie betrug zwischen zwei und drei Minuten. Die automatisierte Spektrenakquisition wurde von einer Computer-Routine übernommen, mit deren Hilfe auch die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Spektren festgelegt wurden. Für jeden Meßpunkt wurden 4 Hochfrequenz-Pulse zu einem Spektrum summiert, was zu einer Meßzeit von 16 sec pro Spektrum führte.

Die Berechnung der Edukt- und Produkt-Konzentrationen erfolgte auf der Grundlage der bekannten Elektrophil- und Nucleophil-Ausgangskonzentrationen.

## 13.2 NMR-kinetische Messung der Reaktionen von Dibenzylmethylenammonium-triflat mit Heteroarenen

### 13.2.1 Charakterisierung der Produkte

**Umsetzung von 23-TfO<sup>-</sup> mit N-Methylpyrrol (176):**

**N,N-Dibenzyl-N-(N'-methylpyrrol-2-ylmethyl)ammonium-triflat (177-TfO<sup>-</sup>)**

**N,N-Dibenzyl-N-(N'-methylpyrrol-3-ylmethyl)ammonium-triflat (179-TfO<sup>-</sup>)**

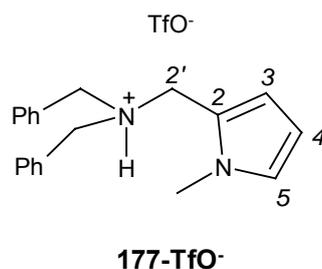
**SR267**

**und hydrolytische Aufarbeitung:**

**N,N-Dibenzyl-N-(N'-methylpyrrol-2-ylmethyl)amin (178)**

**N,N-Dibenzyl-N-(N'-methylpyrrol-3-ylmethyl)amin (180)**

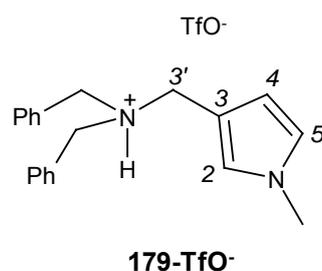
**SR269**



(Zuordnung über <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY und durch den Vergleich mit simulierten NMR-Spektren)

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 3.65 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.12 (dd, *J* = 3.8 / 2.8, 1 H, 3-H), 6.48 (dd, *J* = 3.8 / 1.7, 1 H, 4-H), 6.75 (m, 1 H, 5-H).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.5 MHz): δ = 33.39 (q, NCH<sub>3</sub>), 56.23 (t, C-2'), 56.95 (t, PhCH<sub>2</sub>), 107.98 (d, C-3), 114.35 (d, C-4), 125.98 (d, C-5).



<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ = 3.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.20 (m, 1 H, 4-H), 6.72 (m, 1 H, 5-H), 6.86 (m, 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.5 MHz):  $\delta = 48.38$  (t, C-3'), 51.56 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 108.17 (d, C-4), 119.61 (d, C-5), 122.79 (d, C-2).

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der beiden Verbindungen **177-TfO<sup>-</sup>** oder **179-TfO<sup>-</sup>** zugeordnet werden:

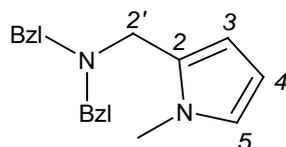
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta = 4.11$ -4.32 (m, je 6 H, **177-TfO<sup>-</sup>**-2'-H, **179-TfO<sup>-</sup>**-3'-H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.37-7.53 (m, je 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.5 MHz):  $\delta = 130.99$ , 131.17, 131.63, 131.81, 132.21, 132.95 (6 d, Aromat.-C), 130.57, 131.47 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

Da die  $^{13}\text{C}$ -Spektren aufgrund der Zersetzung des Gemisches meist bereits einen hohen Grad an Verunreinigungen aufweisen, können keine weiteren Zuordnungen getroffen werden.

Zur Charakterisierung der Hydrolyseprodukte **178** und **180** wird eine Mischung von 0.171 g (7.08 mmol) **22** in 4 mL Acetonitril mit 0.137 mL (7.08 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 82.0  $\mu\text{L}$  (9.20 mmol) *N*-Methylpyrrol (**176**) wird die Mischung 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 3 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 2 mL Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 5 mL verdünnter Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird das Produktverhältnis des Rohprodukts mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Ausbeute: 1.75 g (6.02 mmol, 76 %) eines Gemisches aus **178** und **180**.



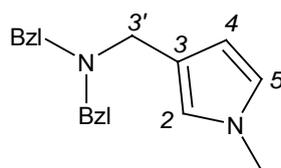
**178**

Verhältnis: 71 **178** : 29 **180**

(Zuordnung über  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HETCOR, sowie durch Vergleich mit simulierten Spektren)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 3.39$  (s, 2 H, 2'-H), 3.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.44 (s, 4 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.88 (m, 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.5 MHz):  $\delta = 33.28$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 49.26 (t, C-2'), 56.94 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 105.95 (d, C-3), 109.48 (d, C-4), 122.56 (d, C-5), 138.97 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 139.97 (s, C-2).

**180**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 3.34 (s, 2 H, 3'-H), 3.47 (s, 4 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.54 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 35.54 (q,  $\text{CH}_3$ ), 49.46 (t, C-3'), 56.55 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 108.66 (d, C-4), 120.72, 121.62 (2 d, C-2, C-5), 119.29 (s, C-3), 139.79 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

Folgende Signale können nicht eindeutig einer der beiden Verbindungen **178** oder **180** zugeordnet werden:

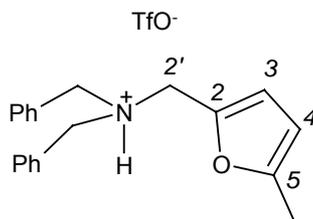
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 5.98, (m, anteilig 1 H: **178**-4-H; anteilig 1 H: **180**-4-H), 6.61 (m, anteilig 1 H: **178** 5-H; anteilig 2 H: **180** 2-H, 5-H), 7.18-7.39 (m, anteilig je 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100.5 MHz):  $\delta$  = 126.61, 126.84, 128.09, 128.11, 128.14, 128.68 (6 s, Aromat.-C).

#### **Umsetzung von 23-TfO<sup>-</sup> mit 2-Methylfuran (181):**

#### ***N,N*-Dibenzyl-*N*-(5-methylfuran-2-ylmethyl)ammonium-triflat (182-TfO<sup>-</sup>)**

**SR270**

**182-TfO<sup>-</sup>**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.16-4.33 (m, 6 H,  $\text{PhCH}_2$ , 2'-H), 6.13 (dq,  $J$  = 3.2 / 1.1, 1 H, 4-H), 6.58 (dt,  $J$  = 3.2 / 0.3, 1 H, 3-H), 7.36-7.96 (m, 10 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 13.73 (q,  $\text{CH}_3$ ), 49.53 (t, C-2'), 57.83 (t,  $\text{PhCH}_2$ ), 108.29 (d, C-3), 117.89 (d, C-4), 106.41, 111.38 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 130.14, 130.22, 132.10 (3 d, Aromat.-C), 141.48, 141.89 (2 s, C-2, C-5).

### 13.2.2 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Dibenzylmethylenammonium-triflat mit *N*-Methylpyrrol und 23-Methylfuran

Tabelle 13-1 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit **176**

Ansatz	[ <b>23-TfO<sup>-</sup></b> ] <sub>0</sub>	[ <b>176</b> ] <sub>0</sub>	Verhältnis <b>177 : 179</b>	Umsatz / %	<i>k</i> / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<b>SR267-1</b>	1.51 × 10 <sup>-1</sup>	1.96 × 10 <sup>-1</sup>	64 : 36	89	5.88 × 10 <sup>-2</sup>
<b>SR267-2</b>	1.49 × 10 <sup>-1</sup>	2.98 × 10 <sup>-1</sup>	68 : 32	97	5.10 × 10 <sup>-2</sup>
<b>SR267-3</b>	1.50 × 10 <sup>-1</sup>	2.25 × 10 <sup>-1</sup>	66 : 34	87	4.84 × 10 <sup>-2</sup>
<b>SR267-4</b>	1.50 × 10 <sup>-1</sup>	2.55 × 10 <sup>-1</sup>	65 : 35	97	4.36 × 10 <sup>-2</sup>
<b>SR267-5</b>	1.74 × 10 <sup>-1</sup>	2.08 × 10 <sup>-1</sup>	68 : 32	96	6.57 × 10 <sup>-2</sup>

Tabelle 13-2 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit 2-Methylfuran (**181**)

Ansatz	[ <b>23-TfO<sup>-</sup></b> ] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	[ <b>181</b> ] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	Umsatz / %	<i>k</i> / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<b>SR270-1</b>	1.75 × 10 <sup>-1</sup>	3.51 × 10 <sup>-1</sup>	40	1.80 × 10 <sup>-4</sup>
<b>SR270-2</b>	1.74 × 10 <sup>-1</sup>	4.35 × 10 <sup>-1</sup>	39	2.03 × 10 <sup>-4</sup>
<b>SR270-3</b>	1.94 × 10 <sup>-1</sup>	2.91 × 10 <sup>-1</sup>	56	4.39 × 10 <sup>-5</sup>
<b>SR270-4</b>	1.95 × 10 <sup>-1</sup>	2.53 × 10 <sup>-1</sup>	32	2.06 × 10 <sup>-5</sup>
<b>SR270-5</b>	1.69 × 10 <sup>-1</sup>	5.08 × 10 <sup>-1</sup>	43	2.50 × 10 <sup>-4</sup>

### 13.3 NMR-kinetische Messungen ausgewählter En-Reaktionen von Dibenzylmethylenammonium-triflat

Tabelle 13-1 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**)

Ansatz	[ <b>23-TfO<sup>-</sup></b> ] <sub>0</sub>	[ <b>43</b> ] <sub>0</sub>	Verhältnis <i>(Z)</i> -44-TfO <sup>-</sup> : <i>(E)</i> -44-TfO <sup>-</sup>	Umsatz / %	<i>k</i> / L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<b>SR271-1</b>	1.72 × 10 <sup>-1</sup>	2.58 × 10 <sup>-1</sup>	83 : 17	86	8.47 × 10 <sup>-4</sup>
<b>SR271-2</b>	1.56 × 10 <sup>-1</sup>	5.36 × 10 <sup>-1</sup>	82 : 18	45	9.10 × 10 <sup>-4</sup>
<b>SR271-3</b>	1.67 × 10 <sup>-1</sup>	3.25 × 10 <sup>-1</sup>	80 : 20	81	9.29 × 10 <sup>-4</sup>

NMR: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

Tabelle 13-2 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von **23-TfO<sup>-</sup>** mit Phenylacetylen (**3**)

<b>Ansatz</b>	<b>[23-TfO<sup>-</sup>]<sub>0</sub></b>	<b>[3]<sub>0</sub></b>	<b>Verhältnis</b> <b>(E)-34-TfO<sup>-</sup> : (Z)-34-TfO<sup>-</sup></b>	<b>Umsatz</b> <b>/ %</b>	<b>k</b> <b>/ L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>
<b>SR273-1</b>	$1.72 \times 10^{-1}$	$2.58 \times 10^{-1}$	53 : 47	42	$7.80 \times 10^{-5}$
<b>SR273-2</b>	$1.68 \times 10^{-1}$	$5.03 \times 10^{-1}$	52 : 48	89	$6.99 \times 10^{-5}$
<b>SR273-3</b>	$1.71 \times 10^{-1}$	$3.42 \times 10^{-1}$	52 : 48	42	$6.69 \times 10^{-5}$

NMR: siehe Abschnitt 10.1.2.

## 14 Variation der Reste am Stickstoff

### 14.1 Versuche der Darstellung eines N-silylierten Iminiumions

#### **Darstellung von N-Benzyl,N-trimethylsilylamin (191)**

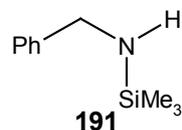
##### **SR71, SR74**

a) Darstellung mit Chlortrimethylsilan <sup>[135]</sup>

In 450 mL Diethylether werden 109.3 mL (1.00 mol) Benzylamin auf -20 °C abgekühlt und 50.6 mL (0.400 mol) Chlortrimethylsilan zugetropft. Die Mischung wird aufgetaut und unter kräftigem Rühren 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand (75.3 g) wird unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Dabei lässt sich das Produkt **191** bei  $8 \times 10^{-2}$  mbar in zwei Fraktionen abdestillieren: 31.2 g (44-50 °C) und 7.10 g (50-56 °C). Beide Fraktionen enthalten aber noch große Anteile (ca. 25 %) an Benzylamin, so dass beide Fraktionen zusammen mit dem Rohprodukt des Ansatzes **SR74** erneut destilliert werden. Es ergibt sich eine Ausbeute von 23.0 g (0.134 mol, 33%).

b) Darstellung mit Hexamethyldisilazan <sup>[136]</sup>

In 200 mL absolutiertem Diethylether werden 54.7 mL Benzylamin (0.500 mol) vorgelegt und mit einer katalytischen Menge (ca. 5 mL) Chlortrimethylsilan versetzt. Unter Rühren werden 51.1 mL Hexamethyldisilazan (0.25 mol) zugetropft und die Mischung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei stetige NH<sub>3</sub>-Entwicklung zu beobachten ist. Nach 48 h wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Produkt **191** wird bei 91 °C und 21 mbar abgetrennt. Ausbeute: 35.0 g (0.195 mol, 39 %) als farblose Flüssigkeit. Die Vorfraktionen (71-75 °C und 78-84 °C), die noch Anteile an Benzylamin enthalten, werden zusammen mit den Fraktionen aus Ansatz **SR71** destilliert. Bei 150-153 °C und 150 mbar werden so weitere 12.5 g (69.7 mmol) des Produktes **191** erhalten.



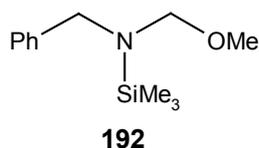
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0.2 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 4.0 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.0-7.4 (m, 5 H, Aromat.-H).

#### **Umsetzung von 191 zu N-Benzyl-N-trimethylsilyl(methoxymethyl)amin (192) <sup>[137]</sup>**

##### **SR72**

In 50 mL absolutiertem Tetrahydrofuran werden 17.9 g N-Benzyl-N-trimethylsilylamin (**191**) (0.100 mol) vorgelegt und bei -40 °C mit 70 mL einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan (0.112 mol) versetzt. Die Mischung wird auf 0 °C gebracht und 8.35 mL Chlordimethylether

(0.110 mol) werden zugetropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel vom Filtrat i. Vak. abdestilliert. Die resultierende Suspension wird in 50 mL Pentan aufgeschlämmt und Lithiumchlorid erneut abfiltriert. Pentan wird i. Vak. abdestilliert. Wird das erhaltene Rohprodukt einer Vakuumdestillation ( $8 \times 10^{-2}$  mbar) unterzogen, so lassen sich bei 140-150 °C nur Zersetzungsprodukte zurückgewinnen. Das Rohprodukt **192** (13.0 g, 66.4 mmol, 66 %) eines zweiten Ansatzes wird daher ohne destillative Reinigung eingesetzt.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.39 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.37 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.25 (s, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.37 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 7.37-7.51 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = -0.23 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 49.10 (t,  $\text{Ph-CH}_2$ ), 53.76 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 81.42 (t,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 126.33, 127.60, 127.94 (3 d, Aromat.-C), 140.51 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

### ***Versuch der Ionisation von 192 mit Lewis-Säuren***

a) Zinn(IV)chlorid

#### ***SR76***

Zu einer Lösung von 1.03 g **192** (4.96 mmol) in 50 mL Dichlormethan werden 0.628 mL (4.96 mmol) Chlortrimethylsilan und 0.582 mL (4.96 mmol) Zinntetrachlorid gegeben. Die gelbe Lösung wird 30 min gerührt und anschließend i. Vak. von allen flüchtigen Anteilen befreit. Es verbleibt ein gelbes Öl, in dem NMR-spektroskopisch nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachgewiesen werden kann.

b) Antimon(V)chlorid

#### ***SR77***

Zu einer Lösung von 1.07 g **192** (5.15 mmol) in 50 mL Dichlormethan werden 0.652 mL (5.15 mmol) Chlortrimethylsilan und 0.659 mL (5.15 mmol) Antimonpentachlorid gegeben. Die tiefrote Lösung wird 30 min gerührt und anschließend i. Vak. von allen flüchtigen Anteilen befreit. Es verbleibt ein rotes Öl, in dem NMR-spektroskopisch nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachgewiesen werden kann.

c) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester

#### ***SR78***

Zu einer Lösung von 0.290 g **192** (1.39 mmol) in 0.7 mL deuteriertem Acetonitril werden im NMR-Röhrchen 0.252 mL (1.39 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester gegeben. Nach

30 min wird von der gelben Lösung ein NMR-Spektrum aufgenommen, in dem nur ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen nachzuweisen ist.

## 14.2 Umsetzungen von *N*-Benzyl-*N*-isopropylmethylenammonium-pentachlorostannat

### ***Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 25-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> und Umsetzung mit $\pi$ -Nucleophilen***

#### AAV 6

Eine Lösung von *N*-Benzyl-*N*-isopropyl(methoxymethylamin) **24** in Dichlormethan (6-10 mL Lösungsmittel pro mmol **24**) für Ansätze bei Raumtemperatur oder 1,2-Dichlorethan (für Ansätze bei erhöhten Temperaturen) wird mit äquimolaren Mengen an Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid versetzt, wobei sich das lösliche Salz **25-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> bildet. Nach 30 min Rühren wird das  $\pi$ -Nucleophil zugespritzt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt bzw. zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden Ansätze bei erhöhter Temperatur zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt.**

Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird das Produktverhältnis des Rohprodukts mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die öligen Rohprodukte werden mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.

#### ***Umsetzung von 25-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Phenylacetylen (3):***

#### ****N*-Isopropyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (195);***

#### ****N*-Benzyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (35)***

#### ***SR213***

Durchführung nach AAV 6 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

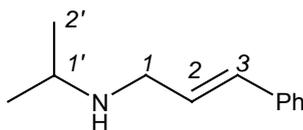
Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: Tabelle 14-1.

In den Rohprodukten aller Umsetzungen lässt sich NMR-spektroskopisch **195** als Hauptprodukt nachweisen.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 175 °C, 4 × 10<sup>-2</sup> mbar.

Tabelle 14-1 Umsetzungen von **25**-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit **3**

Ansatz	<b>24</b> /g (mmol)	Äq. <b>3</b> ; mL (mmol)	T / °C	Rkt.-zeit	Umsatz / %	Rohprodukt / g Verh. <b>35</b> : <b>195</b>	Ausbeute <b>195</b> / g (mmol), %
<b>SR213-1</b>	0.880 (4.55)	2; 1.00 (9.11)	83	90 min	87	1.08 10 : 90	0.480 (2.74), 60
<b>SR213-2</b>	0.901 (4.66)	2; 1.02 (9.32)	83	90 min	85	1.13 8 : 92	nicht gereinigt

**195**

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.08 (d, *J* = 6.3, 9 H, 2'-H), 1.30 (br, 1 H, NH), 2.87 (sept, *J* = 6.3, 1 H, 1'-H), 3.38 (dd, *J* = 6.3 / 1.3, 2 H, 1-H), 6.29 (dt, *J* = 15.9 / 6.3, 1 H, 2-H), 6.50 (d, *J* = 15.9, 1 H, 3-H), 7.18-7.37 (m, 5 H, Aromat.-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 22.77 (q, C-2'), 47.94 (d, C-1'), 49.30 (t, C-1), 126.05, 127.09, 128.32 (3 d, Aromat.-C), 128.58 (d, C-2), 130.83 (d, C-3), 137.01 (s, C<sub>ipso</sub>).

C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N (175.3)	Ber.	C	82.23	H	9.77	N	8.00
	Gef.	C	81.77	H	9.40	N	7.58

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohsubstanz wurde das Amin **35** an folgendem Signal nachgewiesen:

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.82 (s, 2 H, 1'-H).

Charakterisierung **35**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

**Umsetzung von 25-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**):**

***N*-Isopropyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (**196**):**

***N*-Benzyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (**45**)**

**SR145, SR217**

Durchführung nach [AAV 6](#) (Lösungsmittel: Dichlormethan).

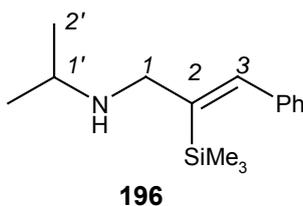
Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ergebnisse: [Tabelle 14-2](#).

In den Rohprodukten aller Umsetzungen lässt sich NMR-spektroskopisch **196** als Hauptprodukt nachweisen.

Siedepunkt (Ofentemperatur): 150 °C, 9 × 10<sup>-3</sup> mbar.

Tabelle 14-2 Umsetzungen von  $4\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **43**

Ansatz	<b>24</b>	Äq. <b>43</b> ;	T	Rkt.-zeit	Umsatz	Rohprodukt / g	Ausbeute <b>196</b>
	/g (mmol)	mL (mmol)	/ °C		/ %	Verh. <b>45</b> : <b>196</b>	/ g (mmol), %
<b>SR145</b>	0.678 (3.51)	2;	25	7 h	92	1.55	0.630 (2.55), 73
		1.37 (7.02)				< 5 : > 95	
<b>SR217</b>	0.781 (4.04)	2;	25	1 h	86	1.62	0.345 (1.39), 34
		1.57 (8.08)				< 5 : > 95	



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.05 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.16 (d,  $J$  = 6.2, 9 H, 2'-H), 2.94 (sept,  $J$  = 6.2, 1 H, 1'-H), 3.50 (d,  $J$  = 1.5, 2 H, 1-H), 7.26-7.51 (m, 6 H, Aromat.-H, 3-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.28 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 23.01 (q, C-2'), 48.09 (d, C-1'), 55.04 (t, C-1), 126.70, 127.65, 128.43 (3d, Aromat.-C), 140.26, 141.66 (2 s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , C-2), 142.99 (d, C-3).

Charakterisierung **45**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

**Umsetzung von  $25\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 1-Ethynyl-cyclohexen (**31**):**  
***N*-Isopropyl-*N*-[3-(cyclohex-1'-enyl)-(E)-prop-2-enyl]amin (**197**);**  
***N*-Benzyl-*N*-[3-(cyclohex-1'-enyl)-(E)-prop-2-enyl]amin (**32**);**  
**SR208**

Durchführung nach [AAV 6](#) (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgröße: 0.769 g (3.98 mmol) **24**, 2 Äq. **31** (0.846 g, 7.97 mmol).

Reaktionstemperatur, -zeit: 25 °C, 30 min.

Im Rohprodukt (0.912 g) lassen sich NMR-spektroskopisch neben dem Hauptprodukt **197** 11 % des *N*-Benzylamins **32** nachweisen (Gesamtumsatz > 95 %). Das Rohprodukt wird einer Kugelrohrdestillation bei  $9 \times 10^{-3}$  mbar unterzogen, bei der zunächst drei Fraktionen erhalten werden (jeweils Ofentemperaturen):

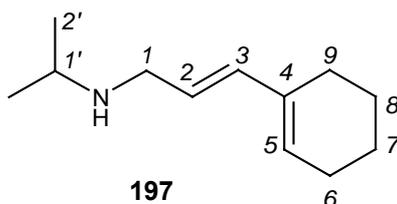
Fraktion 1: 0.587 g (100 °C), Hauptprodukt **197**, Anteile (ca. 10 %) **32**, Benzaldehyd nachweisbar.

Fraktion 2: 0.135 g (200 °C), Hauptprodukt **197**, Anteile (ca. 15 %) **32**.

Fraktion eins wird erneut destilliert.

Fraktion 3: 0.321 g (60 °C) Hauptprodukt **197**, Anteile (ca. 15 %) **32**.

Fraktion 4: 0.133 g (125 °C) Produkt **197**: Ausbeute nach zweifacher Destillation: 0.742 mmol, 19 %) **197** als farblose Flüssigkeit.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 1.06 (d,  $J$  = 6.3, 9 H, 2'-H), 1.34 (br, 1 H, NH), 1.55-1.68 (m, 4 H, 7-H, 8-H), 2.10-2.16 (m, 4 H, 6-H, 9-H), 2.83 (sept,  $J$  = 6.3, 1 H, 1'-H), 3.27 (dd,  $J$  = 6.6 / 0.7, 2 H, 1-H), 5.62 (dtd,  $J$  = 15.7 / 6.6,  $^5J$  = 0.6, 1 H, 2-H), 5.69 ( $m_c$ , 1 H, 5-H), 6.14 (d,  $J$  = 15.7, 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 22.41, 22.47 (2 t, C-7, C-8), 22.82 (q, C-2'), 24.45, 25.70 (2 t, C-6, C-9), 47.93 (d, C-1'), 49.48 (t, C-1), 124.27 (d, C-2), 128.56 (d, C-5), 134.86 (d, C-3), 135.26 (s, C-4).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 179.2 (100.0) [ $\text{M}^+$ ], 178.2 (16.9), 164.1 (53.7) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 150.1 (10.4), 136.1 (42.2) [ $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}^+$ ], 122.1 (11.3), 121.1 (53.5) [ $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$ ], 93.1 (25.1), 92.1 (10.51), 79.1 (34.4), 77.1 (13.6), 67.1 (13.8), 41.1 (10.9).

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Rohsubstanz und den Mischfraktionen der Destillation wurde das Amin **32** an folgendem Signal nachgewiesen:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 3.76 (s, 2 H, 1'-H).

Charakterisierung **32**: siehe [Abschnitt 10.3.2](#).

### 14.3 Umsetzungen von *N*-Benzyl-*N*-ethylmethylenammonium-pentachlorostannat

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Benzyl-*N*-ethylmethylenammonium-pentachlorostannat $27\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ und Umsetzung mit $\pi$ -Nucleophilen**

##### AAV 7

Eine Lösung von *N*-Benzyl-*N*-ethyl(methoxymethylamin) **26** in Dichlormethan (6-10 mL Lösungsmittel pro mmol **26**) oder 1,2-Dichlorethan (für Ansätze bei erhöhten Temperaturen) wird mit äquimolaren Mengen an Chlortrimethylsilan und Zinntetrachlorid versetzt, wobei sich das lösliche Salz **27**- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  bildet. Nach 30 min Rühren wird das  $\pi$ -Nucleophil zugespritzt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt bzw. zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden Ansätze bei erhöhter Temperatur zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie das Produktverhältnis des Rohprodukts bestimmt. Die öligen Rohprodukte werden mittels Kugelrohrdestillation gereinigt.

**Umsetzung von 27- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Phenylacetylen (3):**

***N*-Benzyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (35);**

***N*-Ethyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (200)**

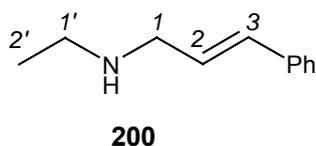
**SR215**

Durchführung nach [AAV 7](#) (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan).

Ansatzgröße: 0.810 g (4.52 mmol) **26**, 2 Äq. **3** (0.993 mL, 9.04 mmol).

Reaktionstemperatur, -zeit: 83 °C, 90 min.

Im Rohprodukt (0.990 g) lassen sich NMR-spektroskopisch beide Produkte **35** (56 %) und **200** (44 %) zu etwa gleichen Teilen nachweisen (Gesamtumsatz 87 %). Das Rohprodukt wird bei  $1.5 \times 10^{-2}$  mbar mithilfe einer Kugelrohrdestillation gereinigt. In Fraktion 1 lässt sich bei 100 °C (Ofentemperatur) das *N*-Ethylamin **200** isolieren (0.081 g, 0.0502 mmol, 11 %). Fraktion 2 (0.193 g, 250 °C Ofentemperatur) enthält das Benzylamin **35**, die Fraktion enthält allerdings noch Verunreinigungen von **200**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 1.13 (t,  $J$  = 7.2, 3 H, 2'-H), 1.31 (br, 1 H, NH), 2.70 (q,  $J$  = 7.2, 2 H, 1'-H), 3.40 (dd,  $J$  = 6.3 / 1.4, 2 H, 1-H), 6.30 (dt,  $J$  = 15.9 / 6.3, 1 H, 2-H), 6.47 (d,  $J$  = 15.9, 1 H, 3-H), 7.20-7.38 (m, 5 H, Aromat.-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 15.21 (q, C-2'), 43.54 (t, C-1'), 51.66 (t, C-1), 126.13, 127.18, 128.40 (3 d, Aromat.-C), 128.52 (d, C-2), 131.01 (d, C-3), 137.09 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

Charakterisierung **35**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

**Umsetzung von 27- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Trimethylsilylphenylacetylen (43):**

***N*-Benzyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (45);**

***N*-Ethyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (201)**

**SR219**

Durchführung nach [AAV 7](#) (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgröße: 0.722 g (4.03 mmol) **26**, 2 Äq. **43** (1.57 mL, 8.06 mmol).

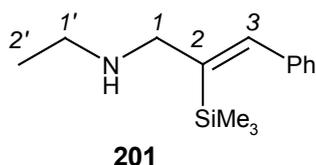
Reaktionstemperatur, -zeit: 25 °C, 7 h.

Im Rohprodukt (1.31 g) lassen sich NMR-spektroskopisch beide möglichen Produkte **45** (59 %) und **201** (41 %) nachweisen (Gesamtumsatz 95 %). Das Rohprodukt wird mithilfe einer Kugelrohrdestillation gereinigt.

In Fraktion 1 (0.281 g, 75 °C,  $1.1 \times 10^{-1}$  mbar) lässt sich vor allem nicht umgesetztes Trimethylsilylphenylacetylen neben Spuren des *N*-Ethylamins **201** nachweisen.

Fraktion 2 (125 °C,  $8.1 \times 10^{-2}$  mbar) enthält **201** in reiner Form (0.103 g, 0.0441 mmol, 16 %).

Fraktion 3 (225 °C,  $6.2 \times 10^{-2}$  mbar) enthält das *N*-Benzylamin **45** (0.344 g) mit 10 % Verunreinigung von **201**, was einer 27 %igen Ausbeute (0.316 g, 1.07 mmol) an **45** entspricht.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 0.08 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.26 (t,  $J$  = 7.1, 3 H, 2'-H), 1.55 (br, 1 H, NH), 2.81 (q,  $J$  = 7.2, 2 H, 1'-H), 3.55 (d,  $J$  = 1.6, 2 H, 1-H), 7.29-7.42 (m, 6 H, Aromat.-H, 3-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.18 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 15.27 (q, C-2'), 43.45 (t, C-1'), 57.02 (t, C-1), 126.72, 127.67, 128.43 (3 d, Aromat.-C), 141.62 (d, C-3), 140.29, 142.70 (2 s, C-2,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

Charakterisierung **45**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

**Umsetzung von 27- $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit 1-Ethynyl-cyclohexen (**31**):**

***N*-Benzyl-*N*-[3-(cyclohex-1'-enyl)-(E)-prop-2-enyl]amin (**32**)**

***N*-Ethyl-*N*-[3-(cyclohex-1'-enyl)-(E)-prop-2-enyl]amin (**136**)**

**SR221**

Durchführung nach [AAV 7](#) (Lösungsmittel: Dichlormethan).

Ansatzgröße: 0.740 g (4.13 mmol) **26**, 2 Äq. **31** (0.877 g, 8.26 mmol).

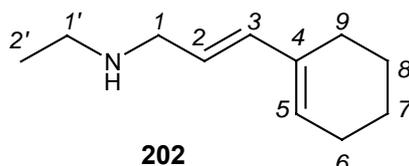
Reaktionstemperatur, -zeit: 25 °C, 30 min.

Im Rohprodukt (1.57 g) lassen sich NMR-spektroskopisch beide Amine **32** (62 %) und **202** (38 %) nebeneinander nachweisen (Gesamtumsatz > 95 %). Das Reaktionsprodukt wird mit Hilfe einer Kugelrohrdestillation gereinigt.

In Fraktion 1 (0.102 g, 100 °C,  $1.6 \times 10^{-1}$  mbar) lässt sich das *N*-Ethylamin **202** (0.0893 g, 0.541 mmol, 13 %) neben nicht umgesetztem 1-Ethynyl-cyclohexen (anteilig 18 %) nachweisen.

Fraktion 2 (0.0850 g, 175 °C,  $7.4 \times 10^{-2}$  mbar) enthält beide Amine **32** (0.0267 g, 0.117 mmol, 3 %) und **202** (0.0583 g, 0.3525 mmol, 8 %) im Verhältnis 25 : 75.

Fraktion 3 (0.221 g, 250 °C,  $3.8 \times 10^{-2}$  mbar) enthält das *N*-Benzylamin **32** (0.972 mmol, 24 %).



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 1.12 (t,  $J$  = 7.1, 3 H, 2'-H), 1.56-1.68 (m, 4 H, 7-H, 8-H), 2.10-2.12 (m, 4 H, 6-H, 9-H), 2.40 (br, 1 H, NH), 2.67 (q,  $J$  = 7.1, 2 H, 1'-H), 3.30 (d,  $J$  = 6.6, 2 H, 1-H), 5.62 (dt,  $J$  = 15.7 / 6.6, 1 H, 2-H), 5.69 (m, 1 H, 5-H), 6.15 (d,  $J$  = 15.7, 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 14.91 (q, C-2'), 22.41, 22.47 (2 t, C-7, C-8), 24.46, 25.72 (2 t, C-6, C-9), 43.24 (t, C-1'), 51.51 (t, C-1), 123.50 (d, C-2), 128.82 (d, C-5), 135.23 (d, C-3), 135.37 (s, C-4).

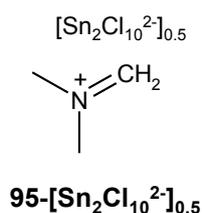
Charakterisierung **32**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

#### 14.4 Umsetzungen mit *N,N*-Dimethylmethylenammonium-pentachlorostannat

##### **Darstellung von *N,N*-Dimethylmethylenammonium-pentachlorostannat ( $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ )** **SR85**

Zur Darstellung von  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  werden 3.00 g Dimethylmethylenammoniumchlorid (**95-Cl**) (32.1 mmol) in 50 mL Dichlormethan bei 0 °C mit 3.77 mL (32.1 mmol) Zinntetrachlorid versetzt. Die Suspension wird 30 min gerührt und der Feststoff abfiltriert. Der Niederschlag wird mit einer Dichlormethan / Diethylether-Mischung (1 : 1) gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 9.97 g (28 mmol, 88 %)  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  als farbloser Feststoff.



$^1\text{H}$  NMR (DMSO 300 MHz):  $\delta$  = 3.67 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 8.22 (t,  $J_{\text{HN}}$  = 1.1, 2 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO 75.5 MHz):  $\delta$  = 47.83 (q,  $\text{CH}_3$ ), 168.40 (t,  $J_{\text{CN}}$  = 11.7,  $=\text{CH}_2$ ).

**Umsetzung von  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit Trimethylsilylphenylacetylen (**43**):  
*N*-Methyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (**204**);  
*N,N*-Bis(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (**206**)**

a) Aus *N,N*-Dimethylmethylenammonium-pentachlorostannat  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$

**SR86, SR89**

In 50 mL 1,2-Dichlormethan werden 2.00 g  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  (5.65 mmol) mit **43** versetzt und auf 83 °C erhitzt (Tabelle 14-1).

Für die Aufnahme der NMR-Spektren der Zwischenprodukte wird eine Probe der Reaktionsmischung genommen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in CD<sub>3</sub>CN aufgenommen. In allen entnommenen Proben lassen sich keine eindeutigen Zwischenstufen nachweisen.

Tabelle 14-1 Umsetzungen von  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  mit **43** (83 °C, Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan)

Ansatz	$95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ /g (mmol)	Äq. <b>43</b> ; mL (mmol)	Reaktionszeit	Aufarbeitung und Rohprodukt /g
<b>SR86-1</b>	2.00 (5.65)	3;	10 h	Hydrolyse, 2.93
		3.29 (16.9)		
<b>SR86-2</b>	2.00 (5.65)	4;	3 h	Hydrolyse, 4.65
		4.40 (22.6)		
<b>SR89</b>	2.00 (5.65)	3;	6 h	Reduktion, 2.88
		3.29 (16.9)		

Hydrolytische Aufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Im Rückstand lässt sich kein eindeutiges Reaktionsprodukt nachweisen.

Reduktive Aufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wird zu einer Suspension von 0.86 g (4 Äq.: 22.6 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 10 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben. Nach 3 h Rühren wird durch Zugabe von 15 mL 2 m Salzsäure überschüssiges Hydrid aus der Suspension entfernt. Nach Neutralisation mit 10 mL halbkonzentriertem Ammoniak wird die Mischung über Kieselgur filtriert und das Filtrat dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es kann kein eindeutiges Reaktionsprodukt aus dem verbleibenden Rückstand isoliert werden.

b) Aus *in situ* gebildetem  $95\text{-}[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$

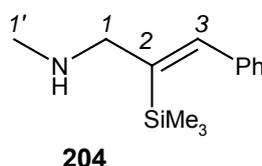
**SR253**

Zu einer Suspension von 0.300 g (3.21 mmol)  $95\text{-Cl}^-$  in 20 mL Dichlormethan werden 0.377 mL (3.21 mmol) Zinntetrachlorid gegeben und die Mischung 30 min lang gerührt. Nach Zugabe von 3 Äq. (1.88 mL, 9.63 mmol) **43** färbt sich die Mischung braun und wird bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Zur Aufnahme eines NMR-Spektrums der Zwischenstufe werden der Reaktionsmischung 5 mL entnommen, alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen.

Zur Hydrolyse wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand (1.78 g) enthält die Amine **204** und **206** im Verhältnis 80 : 20 und wird mit Hilfe einer Kugelrohrdestillation bei  $1.5 \times 10^{-1}$  mbar fraktioniert.

Fraktion 1 besteht (0.610 g, 100 °C Ofentemperatur) hauptsächlich aus **43**.

In Fraktion 2 (0.111 g, 200 °C Ofentemperatur) lässt sich das Monoadditionsprodukt **204** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum an folgenden Signalen nachweisen:



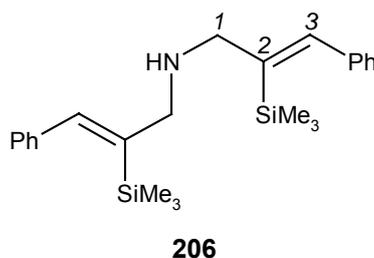
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 2.51$  (s, 3 H, 1'-H), 3.44 (d,  $J = 1.6$ , 2 H, 1-H).

Charakterisierung siehe [Abschnitt 14.5](#)

Zusätzlich enthält die Fraktion aber noch Zersetzungsprodukte.

Fraktion 3 (0.123 g, 250 °C Ofentemperatur) enthält neben dem Mono- das Diadditionsprodukt **206**.

Es lässt sich im NMR-Spektrum an folgendem Signal nachweisen:



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 3.51$  (d,  $J = 1.6$ , 4 H, 1-H).

Die Fraktion weist ebenfalls ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen auf. Eine Reindarstellung bzw. weitere Reinigung der Produkte ist nicht möglich.

#### 14.5 *N*-Benzyl-*N*-methylmethylenammonium-pentachlorostannat und Umsetzungen

**Umsetzung von *N*-Benzyl-*N*-methylmethylenammonium-pentachlorostannat ( $29\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ) mit Phenylacetylen (**3**):**

***N*-Benzyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (**35**);**

***N*-Methyl-*N*-(3-phenyl-(*E*)-prop-2-enyl)amin (**208**)**

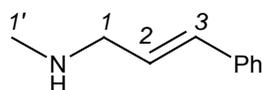
##### **CMS3**

Eine Lösung von 0.830 g (5.02 mmol) *N*-Benzyl-*N*-methyl(methoxymethylamin) **28** in 40 mL Dichlormethan wird mit äquimolaren Mengen Chlortrimethylsilan und (nach 30 min Rühren) Zinntetrachlorid versetzt. Zu dieser Suspension von  $29\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$  werden zwei Äquivalente Phenylacetylen (**3**) (1.10 mL, 10.1 mmol) injiziert und die Mischung für 60 min zum Rückfluss erhitzt, wobei sich der Niederschlag auflöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. verbleiben 1.73 g eines öligen Rohproduktes. Im Rohprodukt lassen sich NMR-spektroskopisch beide Amine **35** und **208** im Verhältnis 65 : 35 nebeneinander nachweisen. Das Reaktionsprodukt wird mithilfe einer Kugelrohrdestillation bei  $3.5 \times 10^{-2}$  mbar gereinigt. Dabei verbleiben drei Fraktionen (jeweils Ofentemperaturen):

Fraktion 1: 0.234 g (70 °C) Benzaldehyd.

Fraktion 2: 0.080 g (120 °C) Hauptprodukt Benzyl-methylamin als Hydrolyseprodukt des Iminiumsalzes  $29\text{-[Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}]_{0.5}$ ; nur Spuren von En-Reaktionsprodukten.

Fraktion 3: 0.411 g (220 °C) Beide Amine im Verhältnis 66 : 34. 0.328 g **35** (1.11 mmol, 22 %), 0.0830 g **208** (0.560 mmol, 11 %).



**208**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 2.46 (s, 3 H, 1'-H), 3.43 (dd,  $J$  = 6.2 / 1.4, 2 H, 1-H), 6.29 (m, überlagert, anteilig, 1 H, 2-H), 6.53 (d,  $J$  = 15.8, 1 H, 3-H), 7.17-7.47 (m, anteilig 5 H, Aromat.-H).

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Fraktion 3 lassen sich folgende Signale der Verbindung **208** zuordnen:

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 35.79 (q, C-1'), 53.74 (t, C-1), 131.48 (d, C-3).

Charakterisierung **35**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

**Umsetzung von 29-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> mit Trimethylsilylphenylacetylen (43):**

***N*-Benzyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (45);**

***N*-Methyl-*N*-(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (204);**

***N,N*-Bis(2-trimethylsilyl-3-phenyl-(*Z*)-prop-2-enyl)amin (206)**

**NiG**

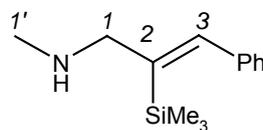
Eine Lösung von 0.819 g (4.96 mmol) *N*-Benzyl-*N*-methyl(methoxymethylamin) **28** in 40 mL Dichlormethan wird mit äquimolaren Mengen Chlortrimethylsilan und (nach 30 min Rühren) Zinntetrachlorid versetzt. Zu dieser Suspension von **29-[Sn<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>]<sub>0.5</sub> werden zwei Äquivalente Trimethylsilylphenylacetylen (**43**) (1.83 mL, 9.38 mmol) injiziert und die Mischung 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich der Niederschlag auflöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit 20 mL verdünnter Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verdünnter NaOH gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. verbleiben 2.39 g eines öligen Rohproduktes. Im Rohprodukt lassen sich NMR-spektroskopisch alle möglichen Amine **204**, **45** und **206** im Verhältnis 41 : 30 : 29 nebeneinander nachweisen. Das Reaktionsprodukt wird mithilfe einer Kugelrohrdestillation bei  $4.0 \times 10^{-2}$  mbar gereinigt. Dabei verbleiben drei Fraktionen (jeweils Ofentemperaturen):**

Fraktion 1: 0.842 g (75 °C) Benzaldehyd, **43**.

Fraktion 2: 0.372 g (150 °C) Hauptprodukt **204** (1.69 mmol, 34 %).

Fraktion 3: 0.621 g (225 °C) Beide Amine **204** (0.265, 1.21 mmol, 26 %) und **45** (0.356 g, 1.21 mmol, 26 %) zu gleichen Teilen.

Rückstand: 0.475 g.



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 0.03 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.65 (br, 1 H, NH), 2.52 (s, 3 H, 1'-H), 3.42 (d, J = 1.6, 2 H, 1-H), 7.24-7.38 (m, 6 H, Aromat.-H, 3-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz): δ = 0.16 (q, SiMe<sub>3</sub>), 35.83 (q, C-1'), 59.40 (t, C-1), 126.76, 127.68, 128.40 (3 d, Aromat.-C), 142.04 (d, C-3), 140.20, 142.42 (2 s, C<sub>ipso</sub>, C-2).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Rohsubstanz lässt sich die Verbindung **206** an dem Signal  $\delta = 3.50$  (überlagert, anteilig 4 H, 1-H) nachweisen.

Charakterisierung **45**: siehe [Abschnitt 10.1.2](#).

## 15 Anhang: Kristallographische Daten

### 15.1 2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäure (66)

Tabelle 15-1 Atomkoordinaten der Verbindung **66**

Atom	x	y	z
O(1)	7872(1)	433(2)	795(1)
O(2)	7318(1)	-1718(2)	-1497(2)
O(3)	7844(1)	-3599(2)	-894(2)
N(1)	8232(1)	2460(2)	265(1)
C(1)	8047(1)	1068(2)	120(2)
C(2)	8090(1)	-450(2)	1009(2)
C(3)	8184(1)	-1231(2)	-1034(2)
C(4)	8642(1)	-1678(2)	-32(2)
C(5)	9062(1)	-611(3)	108(2)
C(6)	9000(1)	707(3)	-429(2)
C(7)	8517(1)	1383(2)	-1137(2)
C(8)	8439(1)	2908(2)	-632(2)
C(9)	8238(1)	3457(2)	1213(2)
C(10)	8752(1)	3738(2)	2029(2)
C(11)	9080(1)	2564(3)	2439(2)
C(12)	9548(1)	2833(4)	3171(2)
C(13)	9699(1)	4278(5)	3517(2)
C(14)	9377(1)	5443(4)	3127(3)
C(15)	8906(1)	5183(3)	2379(2)
C(16)	7733(1)	-2173(2)	-1157(2)
C(17)	9551(1)	-1147(3)	912(3)

Tabelle 15-2 Bindungslängen **66** in Å

---

O(1)-C(1)	1.233(2)
O(2)-C(16)	1.198(2)
O(3)-C(16)	1.318(3)
N(1)-C(1)	1.335(3)
N(1)-C(9)	1.452(3)
N(1)-C(8)	1.463(3)
C(1)-C(2)	1.526(3)
C(2)-C(3)	1.518(3)
C(2)-C(7)	1.531(3)
C(3)-C(16)	1.508(3)
C(3)-C(4)	1.524(3)
C(4)-C(5)	1.499(3)
C(5)-C(6)	1.324(3)
C(5)-C(17)	1.503(3)
C(6)-C(7)	1.499(3)
C(7)-C(8)	1.533(3)
C(9)-C(10)	1.504(3)
C(10)-C(15)	1.378(3)
C(10)-C(11)	1.383(3)
C(11)-C(12)	1.369(4)
C(12)-C(13)	1.375(4)
C(13)-C(14)	1.365(4)
C(14)-C(15)	1.380(4)

---

Tabelle 15-3 Bindungswinkel **66** in °

---

C(1)-N(1)-C(9)	124.7(2)
C(1)-N(1)-C(8)	113.4(2)
C(9)-N(1)-C(8)	122.0(2)
O(1)-C(1)-N(1)	124.7(2)
O(1)-C(1)-C(2)	127.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)	107.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	116.0(2)
C(3)-C(2)-C(7)	112.1(2)
C(1)-C(2)-C(7)	101.9(2)
C(16)-C(3)-C(2)	113.2(2)
C(16)-C(3)-C(4)	115.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	110.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	112.2(2)
C(6)-C(5)-C(4)	122.1(2)
C(6)-C(5)-C(17)	123.1(2)
C(4)-C(5)-C(17)	114.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)	125.8(2)
C(6)-C(7)-C(8)	110.6(2)
C(6)-C(7)-C(2)	110.3(2)
C(8)-C(7)-C(2)	102.0(2)
N(1)-C(8)-C(7)	102.1(2)
N(1)-C(9)-C(10)	112.3(2)
C(15)-C(10)-C(11)	118.5(2)
C(15)-C(10)-C(9)	120.3(2)
C(11)-C(10)-C(9)	121.2(2)
C(12)-C(11)-C(10)	120.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.6(3)
C(10)-C(15)-C(14)	120.4(3)
O(2)-C(16)-O(3)	122.8(2)
O(2)-C(16)-C(3)	125.0(2)
O(3)-C(16)-C(3)	112.1(2)

---

**15.2 2-Benzyl-6-methyl-3-oxo-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1H-isoindol-4-carbonsäureamid  
(71)**Tabelle 15-1 Atomkoordinaten der Verbindung **71**

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
N(1)	797(1)	1531(3)	993(5)
N(2)	225(1)	-3256(4)	354(7)
O(1)	474(1)	-366(3)	-989(4)
O(2)	398(1)	-4628(3)	3293(7)
C(1)	637(1)	122(4)	745(6)
C(2)	679(1)	-685(4)	2913(6)
C(3)	815(1)	-2348(4)	2887(7)
C(4)	1260(1)	-2555(5)	1567(7)
C(5)	1630(1)	-1474(5)	2286(7)
C(6)	1529(1)	-280(5)	3486(7)
C(7)	1053(1)	244(4)	4100(6)
C(8)	963(2)	1827(4)	3199(7)
C(9)	768(2)	2680(4)	-665(7)
C(10)	1230(1)	3184(4)	-1570(6)
C(11)	1620(2)	2281(5)	-1461(8)
C(12)	2036(2)	2761(6)	-2377(9)
C(13)	2062(2)	4147(7)	-3345(9)
C(14)	1678(2)	5022(6)	-3468(9)
C(15)	1263(2)	4561(5)	-2580(8)
C(16)	452(1)	-3492(5)	2200(8)
C(17)	2114(1)	-1844(6)	1529(11)

Tabelle 15-2 Bindungslängen **71** in Å

---

N(1)-C(1)	1.344(5)
N(1)-C(9)	1.440(5)
N(1)-C(8)	1.450(5)
N(2)-C(16)	1.316(6)
O(1)-C(1)	1.235(4)
O(2)-C(16)	1.221(5)
C(1)-C(2)	1.508(5)
C(2)-C(3)	1.532(5)
C(2)-C(7)	1.538(5)
C(3)-C(16)	1.519(5)
C(3)-C(4)	1.523(5)
C(4)-C(5)	1.500(5)
C(5)-C(6)	1.322(6)
C(5)-C(17)	1.505(6)
C(6)-C(7)	1.494(6)
C(7)-C(8)	1.535(5)
C(9)-C(10)	1.506(6)
C(10)-C(15)	1.376(5)
C(10)-C(11)	1.383(5)
C(11)-C(12)	1.387(6)
C(12)-C(13)	1.371(7)
C(13)-C(14)	1.353(7)
C(14)-C(15)	1.376(7)

---

Tabelle 15-3 Bindungswinkel **71** in °

---

C(1)-N(1)-C(9)	124.4(3)
C(1)-N(1)-C(8)	112.7(3)
C(9)-N(1)-C(8)	122.6(3)
O(1)-C(1)-N(1)	123.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)	127.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)	108.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.2(3)
C(1)-C(2)-C(7)	102.1(3)
C(3)-C(2)-C(7)	110.2(3)
C(16)-C(3)-C(4)	110.6(3)
C(16)-C(3)-C(2)	118.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	109.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	111.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.5(4)
C(6)-C(5)-C(17)	123.3(4)
C(4)-C(5)-C(17)	115.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	126.2(4)
C(6)-C(7)-C(8)	110.6(3)
C(6)-C(7)-C(2)	110.9(3)
C(8)-C(7)-C(2)	102.0(3)
N(1)-C(8)-C(7)	102.7(3)
N(1)-C(9)-C(10)	114.7(3)
C(15)-C(10)-C(11)	118.9(4)
C(15)-C(10)-C(9)	119.4(4)
C(11)-C(10)-C(9)	121.7(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.1(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(5)
C(14)-C(13)-C(12)	119.8(5)
C(13)-C(14)-C(15)	121.1(5)
C(14)-C(15)-C(10)	120.1(5)
O(2)-C(16)-N(2)	122.4(4)
O(2)-C(16)-C(3)	119.5(5)
N(2)-C(16)-C(3)	118.0(4)

---

**15.3 2-Benzyl-3-oxo-2,3,3a,4,4a,5,6,7,8,9a-decahydro-1H-benzo[f]isoindol-4-carbonsäureamid (74)**Tabelle 15-1 Atomkoordinaten der Verbindung **74**

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
O(1)	-1208(5)	5366(4)	3936(2)
O(2)	-2554(6)	10741(4)	4387(2)
N(1)	2313(6)	4286(4)	3639(2)
N(2)	-3127(6)	8284(4)	4623(3)
C(5)	2395(7)	8187(5)	2318(3)
C(20)	-1950(7)	9303(5)	4304(3)
C(9)	-1464(7)	8521(6)	2438(3)
C(11)	231(7)	8596(5)	3805(3)
C(12)	1380(6)	6887(5)	4075(3)
C(1)	625(7)	5468(5)	3864(3)
C(8)	-1279(8)	9001(7)	1460(3)
C(10)	266(7)	8949(5)	2816(3)
C(13)	2177(8)	2778(5)	3349(3)
C(4)	3866(7)	7137(6)	2679(3)
C(14)	2168(7)	2923(5)	2379(3)
C(15)	4027(9)	2622(7)	1801(4)
C(3)	3681(7)	6478(6)	3614(3)
C(7)	882(9)	8213(7)	974(3)
C(2)	4325(7)	4644(6)	3657(4)
C(6)	2598(8)	8638(7)	1353(3)
C(16)	4021(13)	2799(9)	917(4)
C(17)	2181(15)	3282(8)	593(4)
C(19)	302(9)	3402(6)	2049(4)
C(18)	315(12)	3577(7)	1163(5)

Tabelle 15-2 Bindungslängen **74** in Å

---

O(1)-C(1)	1.233(5)
O(2)-C(20)	1.222(5)
N(1)-C(1)	1.329(5)
N(1)-C(2)	1.462(6)
N(1)-C(13)	1.468(6)
N(2)-C(20)	1.332(6)
C(5)-C(4)	1.310(7)
C(5)-C(6)	1.504(7)
C(5)-C(10)	1.507(6)
C(20)-C(11)	1.522(6)
C(9)-C(8)	1.527(7)
C(9)-C(10)	1.533(6)
C(11)-C(12)	1.528(6)
C(11)-C(10)	1.538(6)
C(12)-C(3)	1.536(6)
C(12)-C(1)	1.541(6)
C(8)-C(7)	1.521(7)
C(13)-C(14)	1.508(6)
C(4)-C(3)	1.501(7)
C(14)-C(15)	1.375(7)
C(14)-C(19)	1.376(7)
C(15)-C(16)	1.373(8)
C(3)-C(2)	1.533(7)
C(7)-C(6)	1.525(8)
C(16)-C(17)	1.356(10)
C(17)-C(18)	1.372(9)
C(19)-C(18)	1.375(8)

---

Tabelle 15-3 Bindungswinkel **74** in °

C(1)-N(1)-C(2)	114.5(4)
C(1)-N(1)-C(13)	122.8(4)
C(2)-N(1)-C(13)	122.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	123.2(4)
C(4)-C(5)-C(10)	123.3(4)
C(6)-C(5)-C(10)	113.4(4)
O(2)-C(20)-N(2)	123.2(4)
O(2)-C(20)-C(11)	120.1(4)
N(2)-C(20)-C(11)	116.7(4)
C(8)-C(9)-C(10)	110.3(4)
C(20)-C(11)-C(12)	118.3(4)
C(20)-C(11)-C(10)	110.9(4)
C(12)-C(11)-C(10)	114.2(3)
C(11)-C(12)-C(3)	111.1(4)
C(11)-C(12)-C(1)	119.7(3)
C(3)-C(12)-C(1)	101.3(3)
O(1)-C(1)-N(1)	124.2(4)
O(1)-C(1)-C(12)	127.5(4)
N(1)-C(1)-C(12)	108.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)	111.6(4)
C(5)-C(10)-C(9)	109.7(4)
C(5)-C(10)-C(11)	111.0(4)
C(9)-C(10)-C(11)	116.3(4)
N(1)-C(13)-C(14)	110.5(4)
C(5)-C(4)-C(3)	126.3(4)
C(15)-C(14)-C(19)	118.4(5)
C(15)-C(14)-C(13)	120.7(5)
C(19)-C(14)-C(13)	120.9(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.7(6)
C(4)-C(3)-C(2)	109.9(4)
C(4)-C(3)-C(12)	111.5(4)
C(2)-C(3)-C(12)	104.1(4)
C(8)-C(7)-C(6)	110.0(5)
N(1)-C(2)-C(3)	101.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	110.4(4)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(7)

Tabelle 15-3 Fortsetzung

---

C(16)-C(17)-C(18)	119.0(6)
C(18)-C(19)-C(14)	120.3(6)
C(17)-C(18)-C(19)	120.7(6)

---

## 16 Literatur

235

- [1] Übersichtsartikel: a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597-618; b) W. Carruthers in *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis (Tetrahedron Organic Chemistry Series)*, Kap. 5. Pergamon Press, Elmsford, New York, **1990**, 241-268; c) K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1021-1050.
- [2] Übersichtsartikel: a) W. Oppolzer, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 506-516; b) D. F. Taber, *Intramolecular Diels-Alder and Alder-Ene-Reactions. (Reactivity and structure)*. Springer Verlag, **1984**. Berlin, Heidelberg.
- [3] Übersichtsartikel: B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol 2* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon Press, Oxford, **1991**, 527-561.
- [4] a) J. P. Benner, G. B. Gill, S. J. Parrott, B. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1984**, 291-313; b) J. P. Benner, G. B. Gill, S. J. Parrott, B. Wallace, M. J. Begley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1984**, 315-329.
- [5] a) S. Sakane, K. Marouka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5535-5538; b) S. Sakane, K. Marouka, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2203-2209.
- [6] A. D. Batcho, D. E. Berger, S. G. Davoust, P. M. Wovkulich, M. R. Usokoković, *Helv. Chim. Act.* **1981**, *64*, 1682-1687.
- [7] a) J. K. Whitesell, D. E. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3585-3588; b) J. K. Whitesell, D. E. Allen, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3025-3026.
- [8] Übersichtsartikel: a) R. M. Borzilleri, S. M. Weinreb, *Synthesis*, **1995**, 347-360; b) S. Laschat, *Liebigs Ann. / Recueil.* **1997**, 1-11.
- [9] a) S. Laschat, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 475-478; b) S. Laschat, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2829-2838.
- [10] A. Monses, S. Laschat, S. Kotila, T. Fox, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann. / Recueil.* **1997**, 533-540.
- [11] S. Laschat, T. Fox, *Synthesis*, **1997**, 475-479.
- [12] G. Demailly, G. Solladie, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3102-3108.
- [13] J.-M. Lin, K. Koch, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 167-174.
- [14] J. Jin, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5773-5784.
- [15] A. H. Moustafa, W. Wirschun, C. C. Freyhardt, J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, *J. prakt. Chem.* **1997**, *339*, 615-622.
- [16] R. Abu-El-Halawa, J. C. Jochims, *Synthesis*, **1992**, 871-874.
- [17] Übersichtsartikel: a) E. F. Kleinmann in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 2* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Cap. 4.1, 893-951; b) H. Heaney M. in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 2* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon Press, Oxford, **1991**, 953-973; c) Tramontini, *Synthesis*, **1973**, 703-732; d) M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1791-1837; e) H. Böhme, M. Haake in *Iminium Salts in Organic*

*Chemistry, Part 1 [Adv. Org. Chem., Vol 9 (1)]*, H. Böhme, H. G. Viehe, Eds. Interscience, New York, 1976, pp 107-223.

- [18] C. Mannich, F. T. Chang, *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 418-420.
- [19] M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1096-1122.
- [20] D. Enders, D. Ward, J. Adam, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1059-1062.
- [21] H. K. Hombrecher, G. Horter, *Liebigs. Ann. Chem.* **1991**, 219-227.
- [22] D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1978-1980.
- [23] E. R. H. Jones, J. Marszak, H. Bader, *J. Chem. Soc.* **1947**, *28*, 1578-1579.
- [24] V. U. Ahmad, K.-H. Feuerherd, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3624-3635.
- [25] a) H. Arnold, L. E. Overman, M. J. Sharp, M. C. Witschel, *Org. Synth.* **1991**, *70*, 111-119; b) L. E. Overman, A. K. Sarkar, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4103-4106.
- [26] L. E. Overman, I. M. Rodriguez-Campos, *Synlett* **1992**, 995-996.
- [27] Y. Murata, L. E. Overman, *Heterocycles* **1996**, *42*, 549-553.
- [28] L. E. Overman, M. J. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 612-614.
- [29] a) L. E. Overman, M. J. Sharp, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 901-904; b) L. E. Overman, L. A. Robinson, J. Zablocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 368-369; c) N.-H. Lin, L. E. Overman, M. H. Rabinowitz, L. A. Robinson, M. J. Sharp, J. Zablocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9062-9072; d) C. Caderas, R. Lett, L. E. Overman, M. H. Rabinowitz, L. A. Robinson, M. J. Sharp, J. Zablocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9073-9082; e) A. S. Franklin, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 505-522.
- [30] a) D. Damour, J. Pornet, L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4689-4690; b) D. Damour, J. Pornet, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 289-297.
- [31] Einen Überblick über Tandem- oder Dominoreaktionen gibt: L. F. Tietze, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1181-1187.
- [32] L. F. Tietze, J. R. Wünsch, M. Noltemeyer, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2081-2099.
- [33] P. M. Esch, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3445-3462.
- [34] M. J. Fisher, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1447-1459.
- [35] A. R. Ofial, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 145-146.
- [36] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677-2689.
- [37] R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841-1860.
- [38] T. D. Stewart, W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4172-4183.
- [39] F. Knoll, U. Krumm, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 31-39.
- [40] C. Rochin, O. Banot, J. Dunoguès, F. Duboudin, *Synthesis* **1986**, 228-229.
- [41] S. Rehn, Diplomarbeit, Universität München, **1996**.
- [42] H. Böhme, A. Sickmüller, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 208-216.
- [43] H. Böhme, K. Hartke, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1305-1309.
- [44] J. v. Braun, Roever, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1196-1199.

- [45] a) W. R. Jackson, P. Perlmutter, A. J. Smallridge, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 251-261; b) C. Gilly, G. Taillander, M. H. Péra, C. Luu-Duc, P. Demenge, M. T. de Catanho, *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, *32*, 365-370; c) R. Heilmann, R. Glenat, G. de Gaudemaris, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 284-286.
- [46] a) C.-H. Jun, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177-187; b) L. Labaudinière, J. Hanaizi, J.-F. Normant, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6903-6908.
- [47] M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689-1708.
- [48] S. Kobayashi, M. Yasuda, I. Hachiya, *Chem. Lett.* **1996**, 407-408.
- [49] N. de Kimpe, E. Stanoeva, R. Verhé, N. Schamp, *Synthesis* **1988**, 587-592.
- [50] R. I. Kruglikova, L. A. Kundryutskova, *Zh. Org. Khim.* **1973**, *9*, 2477-2480.
- [51] I. N. Nasarow, S. A. Mistrjukow, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1958**, 335-338.
- [52] Allgemeine Literatur zur Darstellung und Reaktionen von Eninen: H. Neunhoeffer, W. K. Franke, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. V/1d, 620-696.
- [53] W. H. Carothers, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4071-4076.
- [54] S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1978**, Band XIII/5, 45-40.
- [55] J. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2652-2659.
- [56] G. T. Crisp, M. G. Gebauer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8425-8431.
- [57] Angaben über Diederwinkel, Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen aus: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. Aufl. **1991**, Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [58] M. Binder, C. Tamm, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 369-420.
- [59] Zur Nomenklatur und Nummerierung der Cytochalasane: M. Binder, C. Tamm, W. B. Turner, H. Minato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1973**, 1146-1147.
- [60] K. A. Alvi, B. Nair, H. Pu, R. Ursino, C. Gallo, U. Mocek, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2148-2151.
- [61] a) B. M. Kim, J. P. Guare, *Heterocycles* **1995**, *41*, 403-408; b) B. M. Kim, J. P. Guare, S. M. Pitzenberger, *Heterocycles* **1995**, *41*, 409-414.
- [62] a) J. Auerbach, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3311-3312; b) E. Vedejs, J. B. Campbell Jr., R. C. Gadwood, J. D. Rodgers, K. L. Spear, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1534-1546.
- [63] a) M. E. Jung, L. J. Street, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8327-8329; b) H. G. Gschwend, H.-P. Meier, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 291-292; c) H. W. Gschwend, A. O. Lee, H.-P. Meier, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2169-2175; d) M. T. Cox, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 903-905; e) J. M. Mellor, A. M. Wagland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 997-1005.
- [64] a) S.-I. Murahashi, T. Naota, N. Miyaguchi, T. Makato, *Tetradedron Lett.* **1992**, *33*, 6991-6994; b) S.-I. Murahashi, T. Naota, T. Nakato, *Synlett.* **1992**, 835-836.
- [65] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, H. Ohmizu, S. Kashimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5753-5757.
- [66] M. Lögers, L. E. Overman, G. S. Welmaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9139-9150.
- [67] A. I. Meyers, D. B. Miller, F. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4778-4787.

- [68] a) L. F. Tietze, M. Bratz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 997-1002; b) L. F. Tietze, M. Bratz, M. Pretor, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1955-1961.
- [69] K. E. Frank, J. Aubé, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7239-7242.
- [70] S. D. Larsen, P. A. Grieco, W. F. Fobare, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3512-3513.
- [71] a) P. A. Grieco, W. F. Fobare, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5067-5070; b) P. A. Grieco, W. F. Fobare, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1987**, 185-186.
- [72] a) A. R. Katritzky, Z. Luo, X.-L. Cui, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3328-3331; b) A. R. Katritzky, S. Rachwal, B. Rachwal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1987**, 799-804,
- [73] B. Princet, H. Gardès-Gariglio, J. Pomet, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 186-190.
- [74] S. Kobayashi, S. Iwamoto, S. Nagayama, *Synlett.* **1997**, 1099-1101.
- [75] T. Akiyama, J. Iwai, *Synlett.* **1998**, 273-274.
- [76] K.-T. Kang, E. H. Kim, W. J. Kim, N. S. Song, J. K. Shin, B. Y. Cho, *Synlett.* **1998**, 921-923.
- [77] P. Magnus, J. Lacour, W. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9347-9348.
- [78] a) allgemeiner Literaturüberblick über Cyclisierungsreaktionen von Vinyl- und Alkynylsilanen: T. A. Blumenkopf, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1988**, *86*, 857-873; b) P. Castro, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5243-5246.
- [79] A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5823-5830.
- [80] C. Churland, J. Pomet, D. C. Oniciu, A. R. Katritzky, *Organometallics* **1999**, *18*, 4270-4274.
- [81] a) G. F. Hennion, C. C. Price, V. C. Wolff Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4633-4636; b) C. J. Schmidle, R. C. Mansfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4636-4638.
- [82] a) H. Krieger, K. Manninen, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *52*, 6483-6488; b) K. Manninen, J. Haapala, *Act. Chem. Scand. B.* **1974**, *28*, 433-440.
- [83] K. Manninen, *Act. Chem. Scand. B.* **1978**, *32*, 691-702.
- [84] H. Böhme, W. Fresenius, *Arch. Pharm.* **1972**, *305*, 601-610.
- [85] T. Cohen, A. Onopchenko, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4531-4537.
- [86] S. Laschat, M. Grehl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2023-2034.
- [87] Allgemeine Versuchsvorschrift aus: *Organikum*, 19. Aufl, Dt. Verl. der Wiss. Leipzig, Berlin, 1993.
- [88] a) H. Mayr, G. Hagen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 91-92; b) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954-4961.
- [89] M. Herrlich, Dissertation München **2001**.
- [90] R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3951-3953.
- [91] N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P. H. Mueller, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4974-4976.
- [92] R. Pock, H. Klein, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 929-942.
- [93] M. C. J. Harris, R. J. Whitby, J. Blagg, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2431-2434.
- [94] G. A. Buntin, W. R. Diveley, *U. S. Patent* **1967**, US 3304167.
- [95] A. J. M. Janssen, A. J. H. Klunder, B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 5513-5538.
- [96] F. Kasper, H. Zobel, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 336-349.

- [97] a) W. R. Meindl, E. v. Angerer, H. Schönenberger, G. Ruckdeschel, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1111-1118; b) C. L. Bumgardner, E. L. Lawton, J. G. Carver, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 407-409; c) R. M. Barmore, S. R. Logan, B. C. v. Wagenen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3451-3454.
- [98] G. Ruckdeschel, D. Stransky, H. Schönenberger, *Pharmazie* **1976**, *31*, 374-381.
- [99] T. Rische, L. Bärfacker, P. Eilbracht, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 653-660.
- [100] T. Rische, P. Eilbracht, *Synthesis*, **1997**, 1331-1337.
- [101] a) T. L. Amyes, I. W. Stevens, J. P. Richard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6057-6066; b) E. Kugler, E. Kováts, *Helv. Chim. Acta.* **1963**, *46*, 1480-1513; c) M. I. Dawson, L. Jong, P. D. Hobbs, J. F. Cameron, W. Chao, M. Pfahl, M. Lee, B. Shroot, M. Pfahl, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3368-3383.
- [102] Dimere Produkte werden erwähnt in: D. Seymour, K. B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1177-1179.
- [103] E. C. Sterling, M. T. Bogart, *J. Org. Chem.* **1939**, *4*, 20-25.
- [104] a) S. W. Paine, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1996**, 2571-1575; b) G. Brubacher, E. Suter, *Helv. Chim. Act.* **1950**, *33*, 256-261.
- [105] M. Protiva, J. Jílek, M. Rajšner, K. Šindelář, V. Bártl, M. Ryska, I. Koruna, J. Holubek, E. Svátek, J. Metyšova, A. Dlabač, J. Pomykáček, F. Mikšík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, *7*, 1811-1833.
- [106] a) C. Somich, P. H. Mazzocchi, H. L. Ammon, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3614-3619; b) G. M. Atkins, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4744-4755; c) E. M. Burgess, H. R. Jr. Penton, E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 26-31.
- [107] W. J. Drury III, D. Ferraris, C. Cox, B. Young, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 110066-11007.
- [108] D. A. Singleton, C. Hang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 895-899.
- [109] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990-1010.
- [110] Einen Literaturüberblick und eine neue Betrachtung über konzertierte und stufenweise Übergangszustände gibt: K. N. Houk, J. González, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81-90.
- [111] a) S. Eldin, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4851-4857; b) S. Eldin, J. A. Digits, S.-T. Huang, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6631-6632.
- [112] J. Hine, R. A. Evangelista, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1649-1655.
- [113] H. Mayr, A. R. Ofial, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3503-3506.
- [114] G. M. Böttger, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1589-1593.
- [115] a) A. Albert, *Heterocyclic Chemistry*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York, **1968**; b) R. A. Jones (Hrsg.) *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 48, Pt. 1, Wiley, New York, **1990**.
- [116] P. Politzer, H. Weinstein, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 915-923.
- [117] H. J. Anderson, S. J. Griffiths, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2227-2234.
- [118] H. M. Gilow, D. E. Burton, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2221-2225.
- [119] H. J. Anderson, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 21-27.
- [120] P. D. Croce, C. La Rosa, A. Ritieni, *Synthesis*, **1989**, 783-784.

- [121] M. C. Harsanyi, R. K. Norris, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2209-2213.
- [122] J. R. Carson, N. M. Davis, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 839-843.
- [123] O. Carmona, R. Greenhouse, R. Landeros, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5336-5339.
- [124] J. DeSales, R. Greenhouse, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3668-3672.
- [125] H. Heaney, G. Papageorgiou, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3473-3486.
- [126] H. Heaney, G. Papageorgiou, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14381-14396.
- [127] K. Koszinowski, Diplomarbeit. München, **2000**.
- [128] H. Mayr, A. R. Ofial, E.-U. Würthwein, N. C. Aust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12727-12733;
- [129] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, Publikation eingereicht.
- [130] A. R. Ofial, Dissertation Darmstadt, **1996**.
- [131] H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454-4459.
- [132] M. Herrlich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [133] R. A. Pilli, D. Russowsky, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1987**, 1053-1054.
- [134] H.-J. Grumbach, M. Arend, N. Risch, *Synthesis* **1996**, 883-887.
- [135] Silylierungen mit Chlortrimethylsilan: a) R. O. Sauer, R. H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 241-244; b) R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1707-1710.
- [136] Silylierungen mit HMDS: a) C. A. Bruynes, T. K. Jurriens, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3966-3969; b) S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 50-58.
- [137] a) G. Courtois, L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1659-1660; b) G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 127-141.
- [138] B. Bøe, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 139-217.
- [139] H. Frey, G. Kaupp, *Synthesis*, **1990**, 931-934.
- [140] J.-B. Baudin, S. A. Julia, Y. Wang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 952-962.
- [141] V. P. Kozyukov, V. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *J. Gen. Chem. USSR* **1983**, *53*, 1887-1892.
- [142] J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138-2152.
- [143] W. H. Richardson, D. L. Stigall-Estberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4173-4179.
- [144] R. W. Murray, H. Gu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5673-5677.
- [145] Y. Tzeng, W. Cheng, T. Luh, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 385-393.
- [146] G. Fraenkel, J. M. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2869-2880.
- [147] T. Kauffmann, D. Stach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 913-921.
- [148] A. K. Manglik, R. B. Moodie, K. Schofield, G. D. Tobin, R. G. Coombes, P. Hadjigeorgiou, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 1606-1616.
- [149] S. W. Paine, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2577-2581.

## Lebenslauf

Name: Susanne Hedwig Rehn  
Geburtsdatum: 18.05.1971  
Geburtsort: München  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig  
Eltern: Hedwig Rehn, geb. Mayr  
Berthold Rehn

## Schulausbildung

1977 - 1981 Grundschole Ebenhausen  
1981 - 1990 Gymnasium Icking  
29.6.1990 Allgemeine Hochschulreife

## Studium

November 1990 - März 1993 Grundstudium im Fach Chemie Diplom an der Ludwig-Maximilians Universität München (LMU)  
13.5.1993 Diplom-Vorprüfung  
Mai 1993 - Februar 1996 Hauptstudium im Fach Chemie an der LMU  
22.2.1996 Diplom-Hauptprüfung  
April 1996 - Dezember 1996 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Mayr  
16.12.1996 Abgabe der Diplomarbeit mit dem Thema: "Die Alkin-Iminiumion-En-Reaktion zur stereoselektiven Synthese von Allylaminen"  
seit Januar 1997 Anfertigung einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Mayr  
seit Januar 1997 wissenschaftliche Angestellte am Institut für Organische Chemie der LMU