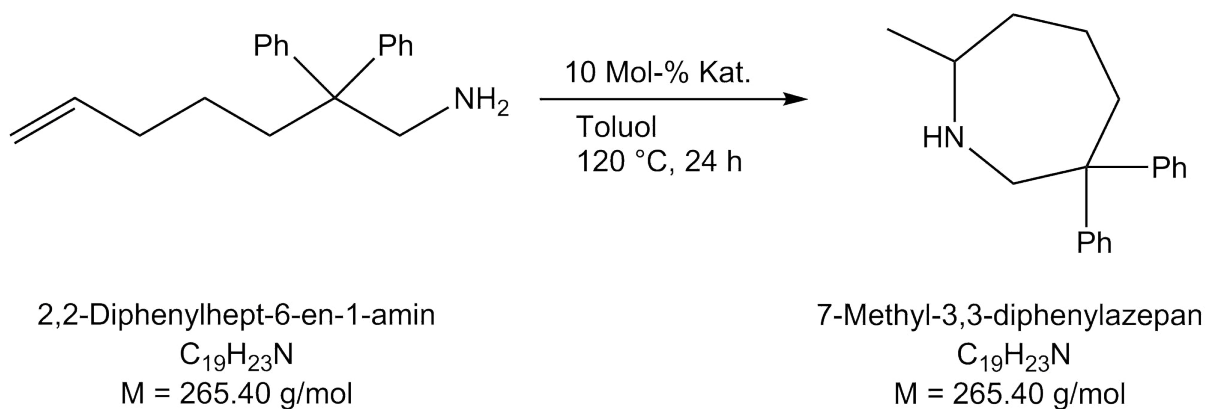


Darstellung von 7-Methyl-3,3-diphenylazepan

Präparat Nr. 6 von 7

1. Reaktionstyp: Intramolekulare Hydroaminierung



2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollte 7-Methyl-3,3-diphenylazepan aus 2,2-Diphenylhept-6-en-1-amin (625 mg, 2.4mmol) hergestellt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes ergab folgenden Ansatz:^[1]

Bezeichnung	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Menge [mg]	Equiv
2,2-Diphenylhept-6-en-1-amin	265.40	2.4	625	1.00
Tris(dimethylamido)(trityl(6-(tritylamino)pyridin-2-yl)amido)-titanium	772.86	0.1	77	0.04
Toluol			2 mL	LM

3. Durchführung^[1]

In der Glove-Box wurden zunächst Tris(dimethylamido)(trityl(6-(tritylamino)pyridin-2-yl)amido)-titanium (77 g mol⁻¹, 0.1 mmol) und Toluol (1 mL) in einem 50 ml Schlenk-Rohr vorgelegt. Danach wurde 2,2-Diphenylhept-6-en-1-amin (625 mg, 2.4 mmol)

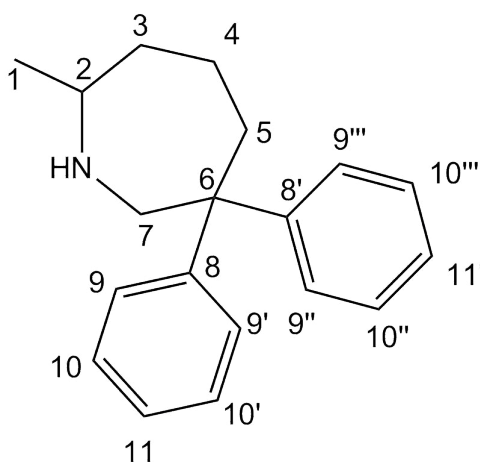
hinzugegeben. Anschließend wurden die im Rohr verbliebene Edukte mit Toluol (1 mL) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C 24 Stunden lang rühren gelassen und dann abgekühlt. Danach wurde das Gemisch mit CH_2Cl_2 (20 mL) hydrolysiert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 PE/EE = 30:1 \rightarrow EE, $R_f=0.15$) gereinigt. Das Produkt (610 mg, 2.3 mmol, 97 %) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

4. Ausbeute

625 mg (2.4 mmol) = 100 %

610 mg (2.3 mmol) = 97 % (Lit.^[1] (105 °C, 24 h): 75 %)

5. Spektrenauswertung



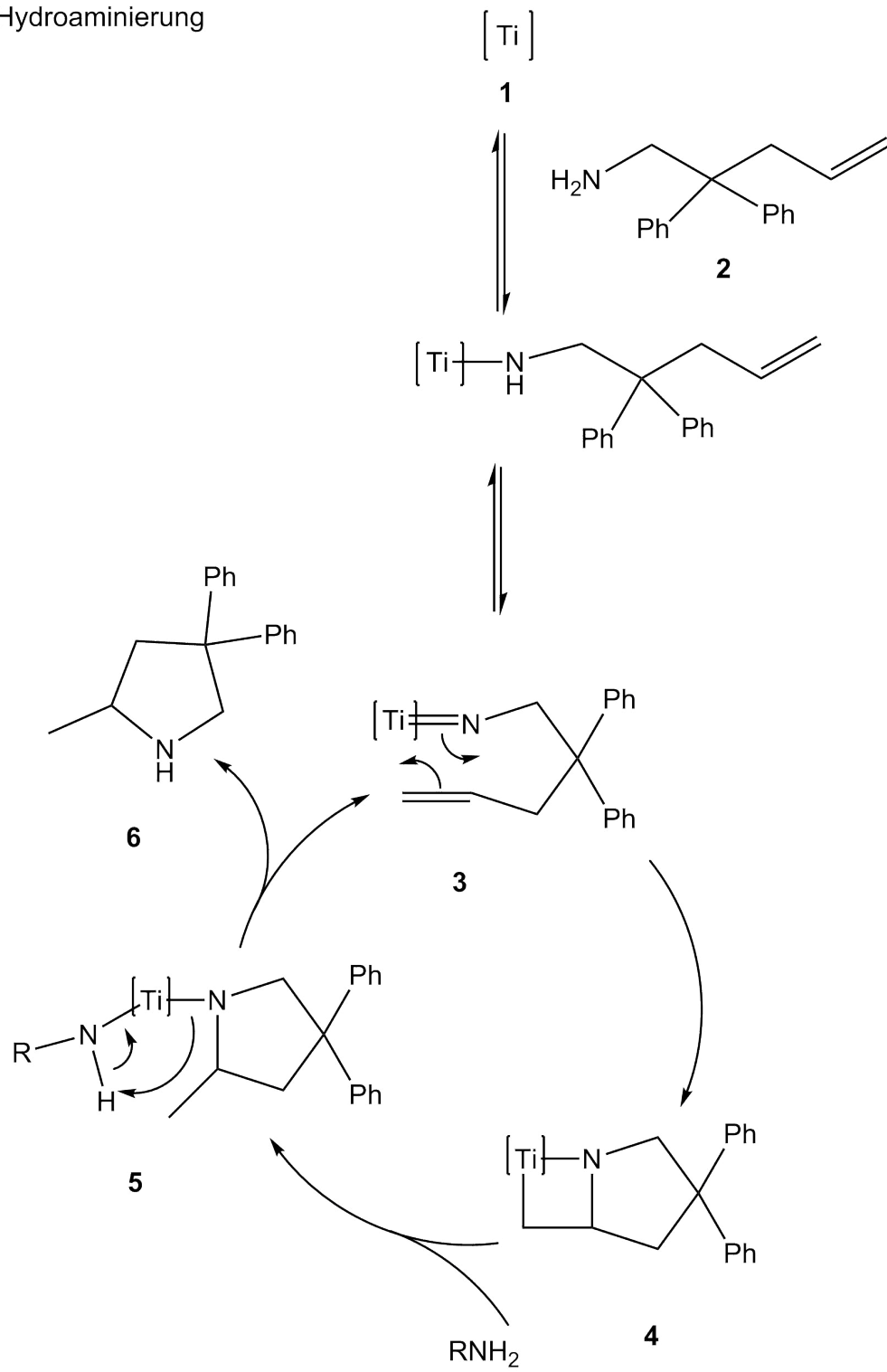
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (d, 3J = 6.4 Hz, 3 H, 1-H), 1.07 - 1.28 (m, 1 H, 3-H), 1.42 (br.s., 1 H, N-H), 1.57 - 1.67 (m, 1 H, 4-H), 1.69 - 1.87 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 1.99 - 2.12 (m, 1 H, 5-H), 2.50 (dd, 3J = 8.3 Hz, 3J = 14.8 Hz, 1 H, 5-H), 2.67 - 2.82 (m, 1 H, 2-H), 3.01 (d, 3J = 14.7 Hz, 1 H, 7-H), 3.82 (d, 3J = 14.7 Hz, 1 H, 7-H), 7.03 - 7.23 (m, 6 H, 9-H, 10-H, 11-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 22.9 (CH_2 , C-4), 23.4 (CH_3 , C-1), 40.1 (2 x CH_2 , C-3, C-5), 52.3 (C, C-6), 56.6 (CH, C-2), 57.4 (CH_2 , C-7), 125.5 + 125.7 + 127.3 + 127.5 + 128.1 (10 x CH, C-9, C-10, C-11) 148.2 + 150.1 (2 x C, C-8) ppm.

6. Mechanismus^[2]

Im Zuge der katalytischen Hydroaminierung erfolgt zunächst die Anlagerung des eingesetzten Amins **2** an den Titankomplex **1** unter Abspaltung eines Dimethylamino-Liganden. Durch weitere Abspaltung eines Dimethylamino-Liganden bildet sich eine katalytisch aktive Imido-Spezies **3**. An den Imido-Komplex **3** koordiniert dann die Alken-Gruppe des Aminoalkens. Es entsteht dabei eine Zwischenstufe, welche über eine [2+2] Cycloaddition ein Titanazacyclobutan **4** bildet. Im Anschluss wird der am Titan gebundene Kohlenstoff unter Öffnung des Cyclobutan-Rings protoniert. Es entsteht dabei eine Amido-Spezies **5**. Durch die Bildung der Imido-Spezies **3**, welche die katalytisch aktive Spezies ist, wird Pyrrolidin **6** abgespalten und der katalytische Zyklus erneut gestartet.

Hydroaminierung



7. Abfallentsorgung

Das im Rotationsverdampfer abgetrennte Lösungsmittel wurde im Behälter für halogenhaltige Kohlenwasserstoffe entsorgt. Das nach der Säulenchromatographie abgetrennte Lösungsmittel wurde im Behälter für halogenfreie Kohlenwasserstoffe entsorgt.

8. Literatur

- [1] L. H. Lühning, C. Brahms, J. P. Nimoth, M. Schmidtman, S. Doye, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 2071–2082.
- [2] C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10430–10436.