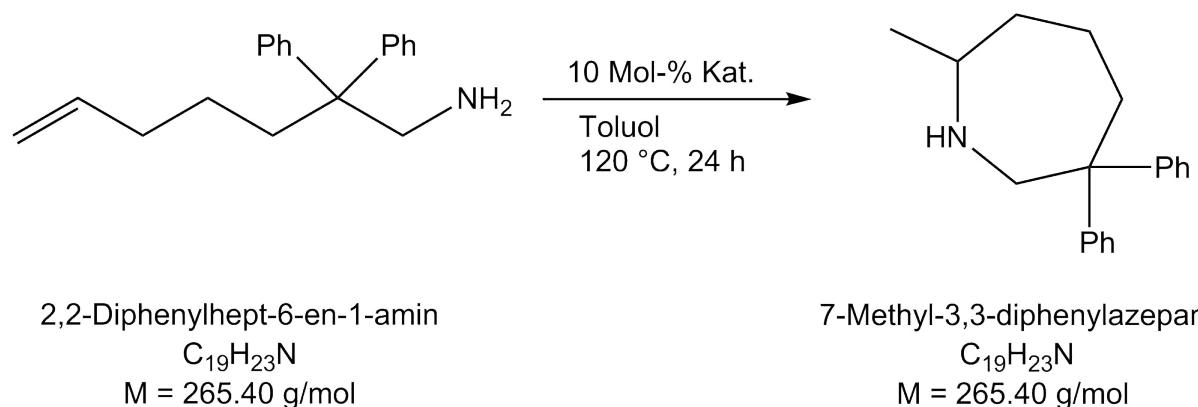


## Darstellung von 7-Methyl-3,3-diphenylazepan

### 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:<sup>[1]</sup>

Bezeichnung	M [g mol <sup>-1</sup> ]	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<sup>[1]</sup>

In der Glove-Box wurden zunächst Tris(dimethylamido)(trityl(6-(tritylamino)pyridin-2-yl)amido)-titanium (77 g mol<sup>-1</sup>, 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)

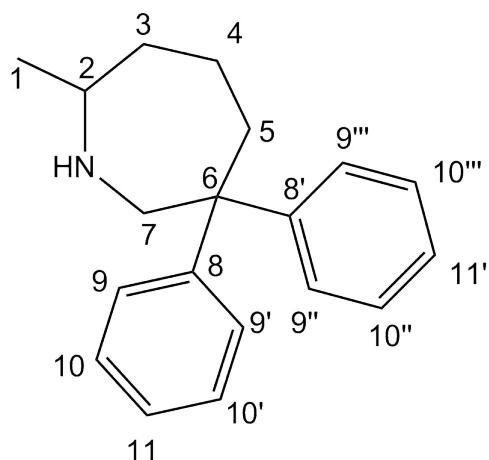
hinzugegeben. Anschließend wurden die im Rohr verbliebene Edukte mit Toluol (1 mL) nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C 24 Stunden lang röhren gelassen und dann abgekühlt. Danach wurde das Gemisch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) hydrolysiert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub> PE/EE = 30:1 → EE, *R*<sub>f</sub>=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.<sup>[1]</sup> (105 °C, 24 h): 75 %)

## 5. Spektrenauswertung



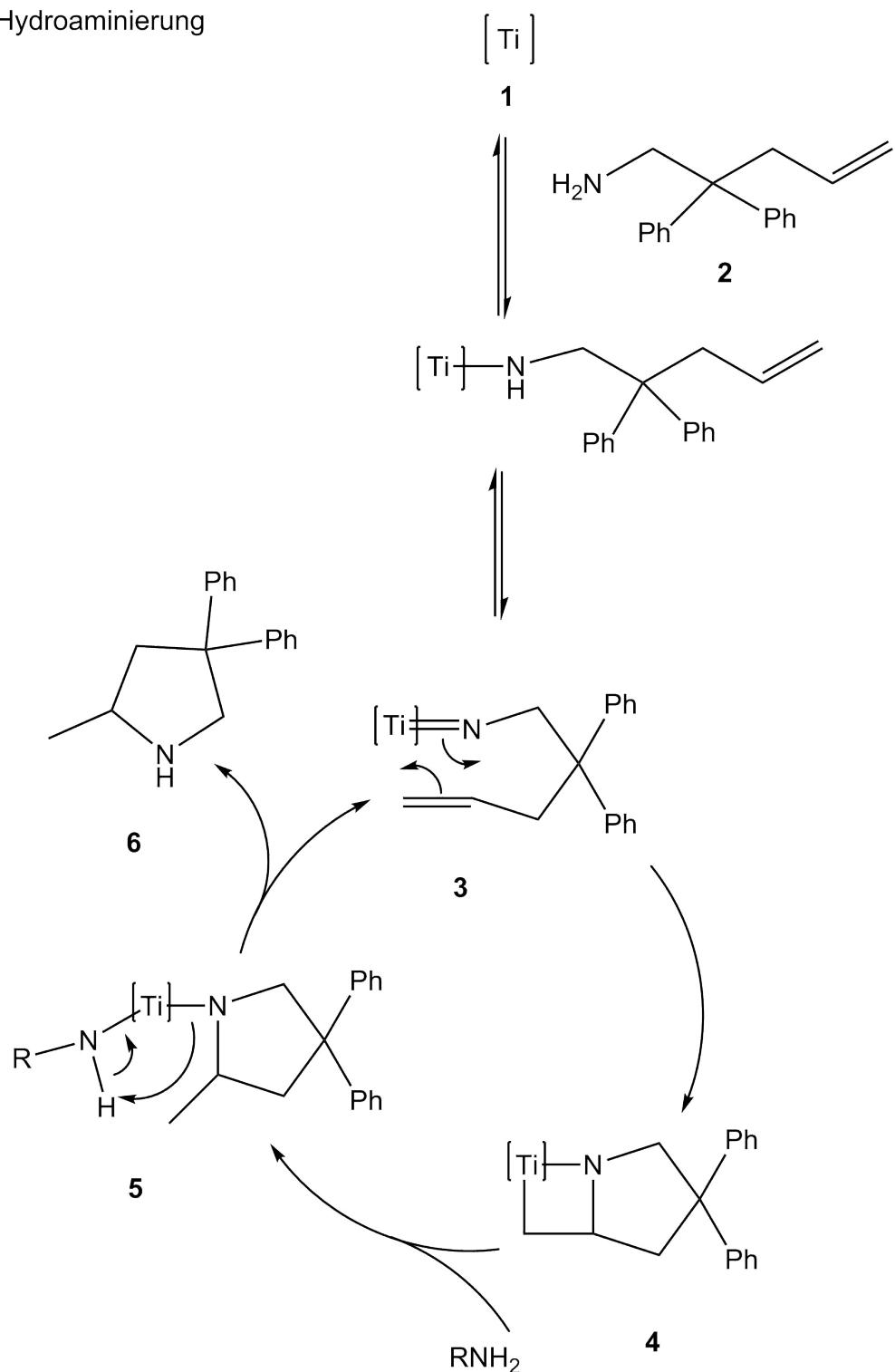
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.01 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 3 H, 1-H), 1.07 - 1.28 (m, 1 H, 3-H), 1.42 (br.S., 1 H, N-H), 1.57 - 1.67 (m, 1 H, 4-H), 1.69 - 1.87 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 1.99 - 2.12 (m, 1 H, 5-H), 2.50 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz, 1 H, 5-H),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

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.9 (CH<sub>2</sub>, C-4), 23.4 (CH<sub>3</sub>, C-1), 40.1 (2 x CH<sub>2</sub>, C-3, C-5), 52.3 (C, C-6), 56.6 (CH, C-2), 57.4 (CH<sub>2</sub>, 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<sup>[2]</sup>

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. Schmidtmann, S. Doye, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641, 2071–2082.
- [2] C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10430–10436.