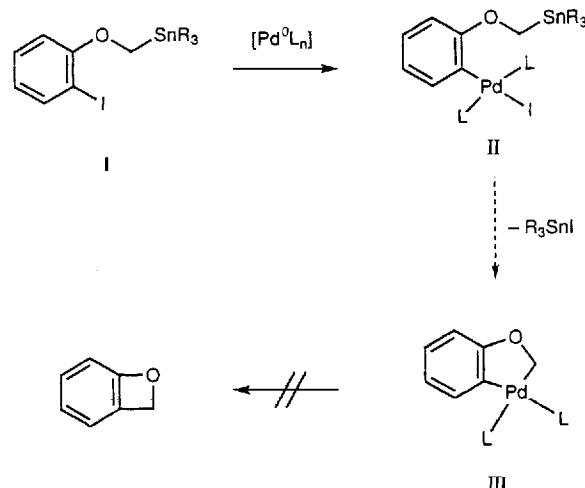


- [4] A. M. Krieg, J. Tonkinson, S. Matson, Q. Zhao, M. Saxon, L. M. Zhang, U. Bhanja, L. Yakubov, C. A. Stein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 1048–1052.
- [5] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [6] H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7918–7919.
- [7] S. H. Friedman, D. L. De Camp, R. P. Sijbesma, G. Srđanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506–6509.
- [8] R. F. Shinazi, R. Sijbesma, G. Srđanov, C. L. Hill, F. Wudl, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1993**, *37*, 1707–1710.
- [9] H. Tokuyama, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1135–1138.
- [10] L. Perrouault, U. Asseline, C. Rivaille, N. T. Thuong, E. Bisagni, C. Giovannangeli, T. Le Doan, C. Hélène, *Nature* **1990**, *344*, 358–360.
- [11] T. Le Doan, D. Praeuth, L. Perrouault, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *Bioconjugate Chem.* **1990**, *1*, 108–113.
- [12] J. L. Mergny, G. Duval-Valentin, C. H. Nguyen, L. Perrouault, B. Faucon, M. Rougée, T. Montenay-Garestier, E. Bisagni, C. Hélène, *Science* **1992**, *256*, 1681–1684.
- [13] H. Tokuyama, M. Nakamura, E. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7429–7432.
- [14] A. S. Boutorine, T. Le Doan, J. P. Battioni, D. Mansuy, D. Dupré, C. Hélène, *Bioconjugate Chem.* **1990**, *1*, 350–356.

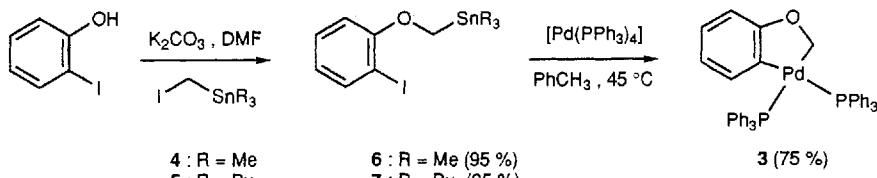
Palladacylus **2** als Zwischenstufe postuliert. Der Komplex **2** wiederum sollte durch eine neuartige intramolekulare C-H-Aktivierung der Oxymethylengruppe entstehen^{[12], [13]}. Für die Synthese des intermedial gebildeten Palladacylus könnte man sich milder Reaktionsbedingungen vorstellen, die auf einer intramolekularen Stille-Kupplung^{[14], [15]} des Iodarylstannans **I** basieren (Schema 1). Die oxidative Addition des Stannans **I** an einen Palladium(0)-Komplex würde die Zwischenstufe **II** liefern, um dann durch Reduktive Eliminierung des Sn-R-Gruppen zu einem Oxa- oder Azapalladacylus **III** weiterreagieren.



Scheme 1.

die nach intramolekularer Transmetallierung^[16] der OCH₂Sn-Einheit zum gesuchten Komplex **III** führen würde. Durch „endocyclische Hinderung“ (endocyclic restriction)^[17] wäre der ebenso mögliche Bruch der Sn-R-Bindungen unwahrscheinlich. Bei der Stille-Kupplung verläuft die reduktive Eliminierung der beiden *cis*-ständigen organischen Liganden schnell^{[14], [15]}, auch wenn die Eliminierung zur Bildung eines Vierrings führt^[18]. Jedoch sollte in unserem Falle – bedingt durch den hohen Energieinhalt des Produkts 2H-Benzoxet – die reduktive Eliminierung ein langsamer Prozeß sein^[19]. Wir berichten hier über die erfolgreiche Anwendung dieses Reaktionsprinzips auf die Synthese von Oxapalladacylen des Typs **2** und einem damit verwandten Azacyclus sowie über erste Resultate zur Reaktivität dieser Komplexe.

Wie in Schema 2 gezeigt, kann der Oxapalladacyclus **3** mit zwei Triphenylphospholanliganden in zwei Stufen synthetisiert



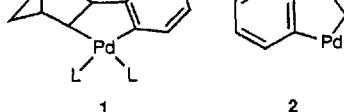
Scheme 2.

werden. Die Alkylierung von *o*-Iodphenol mit den Stannanen **4** oder **5**^[20] (K_2CO_3 , *N,N*-Dimethylformamid (DMF), 70°C , 15 h) liefert **6** bzw. **7**^[21]. Durch anschließende Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1 Äquiv.) in Toluol bei 45°C erhält man nach einer Reaktionszeit von 24 h **3** als luftstables, farbloses Pulver. Das bei der oxidativen Addition des Iodarens mit dem Pd^0 -Komplex anfallende primäre Additionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Die Struktur von **3** wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelt. Dazu wurden auch heteronukleare Korre-

Synthese von Oxa- und Azapalladacylen aus Organostannanen**

Diego J. Cárdenas, Cristina Mateo und Antonio M. Echavarren*

Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen, die über aufeinanderfolgende Heck-Insertionen verlaufen, ermöglichen einen einfachen Zugang zu kompliziert aufgebauten organischen Molekülen in einem Schritt^[2, 21]. Einige komplexere Reaktionsfolgen, bei denen Palladacylen wie **1** durchlaufen werden, kommen für die Verwirklichung anspruchsvoller Synthesenziele in Betracht^[3–5].



Eingeleitet werden diese Domino-Reaktionen durch die oxidative Addition von Arylhalogeniden ArX an einen Pd^0L_n -Komplex, wodurch eine Verbindung des Typs $[\text{Pd}(\text{Ar})\text{X}(\text{L})_2]$ entsteht^[3, 4]. Die Insertion von Norbornen in die Pd-C-Bindung des Arylpalladium-Komplexes beispielsweise führt zu einem instabilen Komplex mit η^2 gebundenem Arylliganden^[6], der unter intramolekularer C-H-Aktivierung des Arylliganden zu **1** weiterreagiert^[3, 7, 8].

Palladacylen wie **1** ermöglichen durch die Reaktion mit Alkylhalogeniden die Knüpfung neuer C-C-Bindungen; dabei werden intermediär Pd^{IV} -Komplexe mit sechsfach koordiniertem Zentralatom gebildet. Diesem Reaktionsschritt folgt eine reduktive Eliminierung^[7, 9–11].

Kürzlich wurde von Dyker eine Reihe neuartiger Palladium-katalysierter Domino-Reaktionen gefunden, die die Synthese heterocyclischer Verbindungen ermöglichen^[1, 2]. Für *o*-Iodanisol als Edukt wurde der

[*] Prof. A. M. Echavarren, D. J. Cárdenas, C. Mateo
Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/397-3966

[**] Diese Arbeit wurde von der DGICYT (Projekt PB91-0612-C03-02) gefördert.
D.J.C. und C.M. danken dem Ministerio de Educación y Ciencia für Promotionsstipendien.

lationsexperimente (HMQC^[22a] und HMBC^[22b]) durchgeführt (Tabelle 1). Wie erwartet, führt selbst längeres Erwärmen von **3** in Benzol bei 80 °C nicht zur reduktiven Eliminierung.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten (CDCl_3) der Palladacylen **3** und **24**.

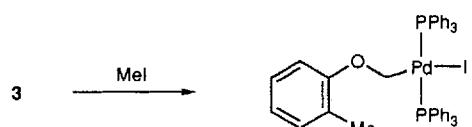
3:	$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 7.50 - 7.35$ (m, 12 H), 7.32 – 7.11 (m, 12 H), 7.09 – 7.05 (m, 6 H), 6.78 (m, 1 H), 6.71 (ddd, $J = 7.9, 2.8, 1.6$ Hz, 1 H), 6.61 (tdd, $J = 7.5, 2.5, 1.5$ Hz, 1 H), 6.06 (ddt, $J = 7.6, 6.9, 1.6$ Hz, 1 H), 5.18 (dd, $J = 5.6, 3.3$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (75 MHz; DEPT): $\delta = 174.60$ (dd, $^3J(\text{C,P}) = 7.3, 5.5$ Hz; C), 149.27 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 100.0, 11.7$ Hz; C), 141.71 (dd, $^3J(\text{C,P}) = 8.9, 3.0$ Hz; CH), 135.20 (d, $^2J(\text{C,P}) = 13.3$ Hz, CH(PPh_3)), 134.19 (d, $^2J(\text{C,P}) = 13.2$ Hz; CH(PPh_3)), 134.03 (dd, $^1J(\text{C,P}) = 30.9$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 1.9$ Hz; C(PPh_3)), 132.10 (dd, $^1J(\text{C,P}) = 35.5$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 1.8$ Hz; C(PPh_3)), 129.84 (d, $^4J(\text{C,P}) = 2.0$ Hz; CH(PPh_3)), 129.47 (d, $^4J(\text{C,P}) = 1.9$ Hz; CH(PPh_3)), 127.99 (d, $^3J(\text{C,P}) = 9.8$ Hz; CH(PPh_3)), 127.76 (d, $^3J(\text{C,P}) = 9.3$ Hz; CH(PPh_3)), 125.30 (CH), 116.65 (dd, $^4J(\text{C,P}) = 7.9, 3.0$ Hz; CH), 107.82 (CH), 93.49 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 90.8, 6.4$ Hz; CH ₂); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121.5 MHz): $\delta = 28.39$ (d, $J = 25.6$ Hz, 1 P), 25.52 (d, $J = 25.6$ Hz, 1 P).
24:	$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 7.60 - 7.05$ (m, 31 H), 6.82 – 6.71 (m, 2 H), 6.25 (br t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 3.98 (dd, $J = 6.6, 4.2$ Hz, 2 H), 2.76 (s, 3 H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50 MHz): $\delta = 154.39$ (dd, $^2J(\text{C,P}) = 105.3, 8.3$ Hz); 141.66 (br d, $^3J(\text{C,P}) = 11.4$ Hz), 135.02 (d, $^2J(\text{C,P}) = 13.4$ Hz; PPh ₃), 134.03 (d, $^3J(\text{C,P}) = 13.8$ Hz; PPh ₃), 132.86 (br d, $^1J(\text{C,P}) = 44.6$ Hz; PPh ₃), 131.83 (br d, $^1J(\text{C,P}) = 30.7$ Hz; PPh ₃), 129.97 (br s; PPh ₃), 129.64 (br s; PPh ₃), 128.14 (d, $^3J(\text{C,P}) = 8.6$ Hz; PPh ₃), 127.81 (d, $^3J(\text{C,P}) = 9.2$ Hz; PPh ₃), 124.47 (s), 122.54 (br s), 121.66 (br d, $^3J(\text{C,P}) = 9.0$ Hz), 115.82 (s), 61.62 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 88.6, 5.4$ Hz), 33.23 (s); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121.5 MHz): $\delta = 27.45$ (d, $J = 25.8$ Hz, 1 P), 25.84 (d, $J = 25.8$ Hz, 1 P).

Durch Ligandenaustausch mit 9,10-Phenanthrolin (phen) (10 Äquiv., CH_2Cl_2 , Rückfluß) kann **3** in **8** umgewandelt werden (Schema 3). Bei der Umsetzung von **3** mit *tert*-Butyl- oder 2,6-Dimethylphenylisocyanid erhält man die beiden Komplexe **9** bzw. **10** durch selektive Substitution des zum Arylliganden *cis*-ständigen Phosphans, was den stärkeren *trans*-Effekt des OCH_2 -Liganden widerspiegelt^[17, 23]. Unter drastischeren Bedingungen wird weder der zweite Phosphanligand substituiert noch findet Insertion am Isocyanid statt. Allerdings konnte ausgehend von **8** der Metallacyclus **11** mit zwei *cis*-ständigen Isocyanidliganden durch Substitution des phen-Liganden bei 23 °C erhalten werden. Dieser Pd^{II} -Komplex ist ein seltenes Beispiel für ein Organopalladium-Derivat mit vier Pd-C -Bindungen^[25].

Bei der Umsetzung von **3** mit Kohlenmonoxid (3.5 atm, 60 °C, 15 h) konnte kein Insertionsprodukt isoliert werden. Da-

gegen reagierte Acetylendicarbonsäuredimethylester glatt mit **3** (CHCl_3 , 40 °C, 1 h) unter Insertion in eine Pd-C -Bindung und anschließender reduktiver Eliminierung zum Chromen **12**. Bei dieser Reaktion konnte auch der bereits bekannte Komplex $[\text{Pd}(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CO}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten werden (91 % Ausbeute, Schema 3)^[26]. Nahezu quantitativ bildete sich der Heterocyclus **12** auch aus **9** und Acetylendicarbonsäuredimethylester (23 °C, 13 h; Schema 3).

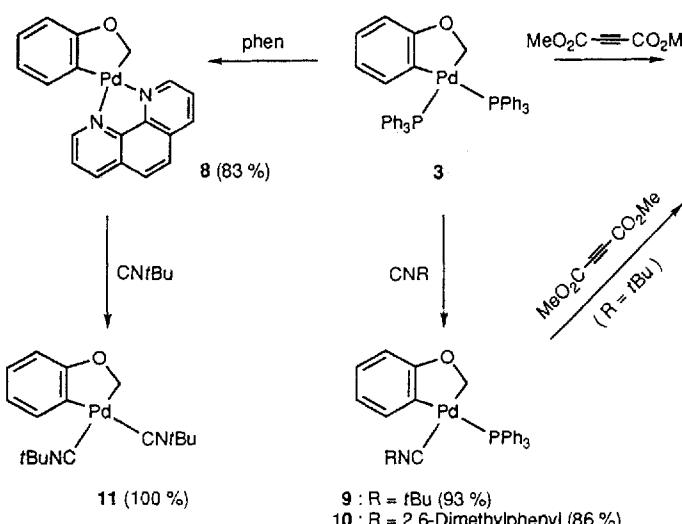
Der Oxapalladacyclus **3** reagierte bei 23 °C in Aceton langsam (24 h) mit Methyliodid zu **14**. Der bei 23 °C wesentlich reaktivere Palladacyclus **8** lieferte bereits nach 1–4 h durch Umsetzung mit Methyliodid, Benzylbromid, Allyliodid^[27] oder Pentanoylchlorid die Komplexe **14**–**17** (Schema 4). Ethyliodid



- 14 : R = Me, X = I (75 %)
 15 : R = PhCH₂, X = Br (98 %)
 16 : R = CH₂=CHCH₂, X = I (84 %)
 17 : R = BuCO, X = Cl (91 %)
 18 : R = Et, X = I (40 %)

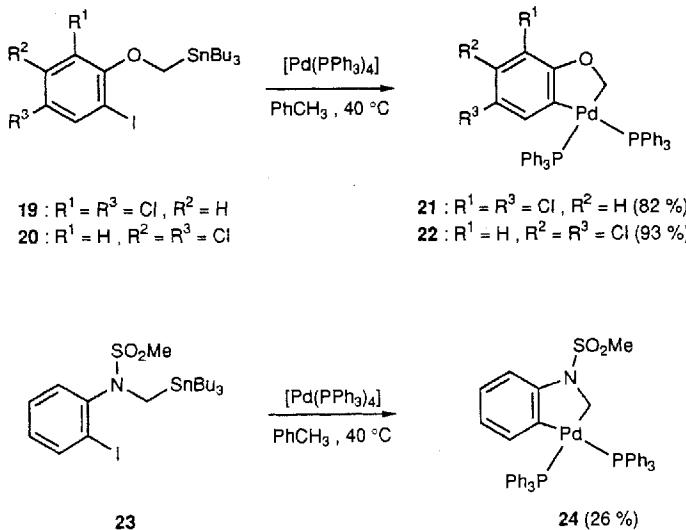
Schema 4.

reagierte deutlich träge mit **8** (CDCl_3 , Rückfluß, 18 h) zu **18**, und mit 2-Iodpropan und *p*-Toluolsulfonsäuremethylester^[28] konnte lediglich das Edukt zurückhalten werden. Die Reaktionen mit Alkylhalogeniden verlaufen möglicherweise durch oxidative Addition über Pd^{IV} -Zwischenstufen, die nach reduktiver Aryl-Alkyl- bzw. Aryl-Acyl-Eliminierung die beobachteten Pd^{II} -Komplexe bilden. In allen Fällen ist die reduktive Eliminierung sehr selektiv und führt ausschließlich zu einer Bindungsbildung mit dem Arylliganden^[17–11]. Überraschenderweise erhielt man bei der Reaktion von **3** mit (*E*)-1-Iod-2-phenylethen bei 23 °C in Aceton (*E*)-Triphenylvinylphosphoniumiodid und ein komplexes Gemisch von Palladiumverbindungen. Das Vinylphosphoniumsalz konnte auch durch Umsetzen von Vinyliodid mit Triphenylphosphan in Gegenwart katalytischer Mengen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ synthetisiert werden^[29]. Dagegen reagierten Iodbenzol und *o*-Iodanisol unter drastischen Reaktionsbedingungen weder mit **3** noch mit **8**. Die geringe Reaktivität von Palladacylen mit Aryl-iodiden deutet auf einen komplexeren Reaktionsweg zur Bildung der Aryl-Aryl-Bindung unter katalytischen Bedingungen hin, bei dem keine Pd^{IV} -Zwischenstufe durchlaufen wird^[30].



Schema 3.

Das der Synthese von **3** zugrundeliegende Prinzip konnte auch auf die Herstellung substituierter Oxa- und Azapallacyclen angewendet werden. Auf diese Weise wurden ausgehend von den Aryldichlorostannanen **19** und **20** die Oxa- und Azapallacyclen **21** bzw. **22** erhalten (Schema 5). Das Aminomethylstannan **23** reagierte mit $[Pd(PPh_3)_4]$ zum neuartigen Azapallacyclus **24** (Tabelle 1), einem farblosen Feststoff, der in $CDCl_3$ langsam zerfällt. Die geringe Ausbeute könnte auf die reduktive Eliminierung zu 1,2-Dihydrobenzazet zurückzuführen sein^[31].



Schema 5.

Die hier beschriebenen Synthesen der Oxa- und Azapallacyclen erweitern das Methodenarsenal zur Herstellung von Metallacyclen beträchtlich. Diese Palladacyclen sind neue Beispiele aus der noch wenig untersuchten Verbindungsklasse der Alkyl(aryl)palladium(II)-Komplexen^[3, 8, 11]. Mit der Synthese von **3** und verwandten Palladacyclen sind wir nun in der Lage, ihre Rolle bei der Knüpfung von C(Aryl)-C(Aryl)-Bindungen genauer zu untersuchen. Unser Interesse gilt darüber hinaus auch katalytischen Umsetzungen mit iodhaltigen Stannanen wie **6**, **7** und **23**.

Eingegangen am 5. Juli 1994 [Z 7099]

- [1] Wichtige Übersichten: B. M. Trost, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9421; Y. Zhang, G. Wu, G. Angel, E. Negishi, *ibid.* **1990**, *112*, 8590; M. M. Abelman, L. E. Overman, *ibid.* **1988**, *110*, 2328; F. E. Meyer, P. J. Parsons, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6487; B. Burns, R. Grigg, P. Ratananukul, V. Sridharan, P. Stevenson, S. Surkirthalingam, T. Worakun, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5565.
- [2] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131.
- [3] M. Catellani, G. P. Chiusoli, C. Castagnoli, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, C30; M. Catellani, G. P. Chiusoli, *ibid.* **1992**, *425*, 151; *ibid.* **1992**, *437*, 369, zit. Lit..
- [4] O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1037; K. Albrecht, O. Reiser, M. Weber, B. Kniem, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 383.
- [5] Beispiele für weitere Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen, die wahrscheinlich über Pd^{IV} -Metallacyclen verlaufen: B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2183; B. M. Trost, G. J. Tanoury, M. Lautens, C. Chan, D. T. MacPherson, *ibid.* **1994**, *116*, 4255, zit. Lit.
- [6] C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710.
- [7] C.-H. Liu, C.-S. Li, C.-H. Cheng, *Organometallics* **1994**, *13*, 18.
- [8] B. A. Markies, P. Wijkens, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Boersma, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1420.
- [9] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C27; M. Catellani, B. E. Mann, *ibid.* **1990**, *390*, 251; G. Bocelli, M. Catellani, S. Ghelli, *ibid.* **1993**, *458*, C12, zit. Lit.

- [10] A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83; C. Dücker-Benfer, R. van Eldik, A. J. Canty, *Organometallics* **1994**, *13*, 2412.
- [11] B. A. Markies, A. J. Canty, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2053, zit. Lit.
- [12] a) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1023; b) *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6426; c) *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 739.
- [13] Ein verwandter Prozeß, der zu Benzocyclobutenen führt, ist beschrieben worden: G. Dyker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 103.
- [14] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [15] Neuer Übersichtsartikel: T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803; K. Ritter, *ibid.* **1993**, 735.
- [16] Synthese eines anderen Typs von Palladacyclen durch Transmetallierung unter Ausnutzung des Chelateffekts: H. Nishiyama, M. Matsumoto, T. Matsukura, R. Miura, K. Itoh, *Organometallics* **1985**, *4*, 1911.
- [17] P. Beak, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 215; M. L. Kurtzweil, D. Loo, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 421.
- [18] E. Piers, Y.-F. Lu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 926; J. C. Bradley, T. Durst, *ibid.* **1991**, *56*, 5459.
- [19] W. Adam, L. Hadjariapoglu, K. Peters, M. Sauter, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8603; W. Adam, M. Sauter, C. Zünker, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1115.
- [20] D. Seyerth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 151; D. Seyerth, S. B. Andrews, R. L. Lambert, *ibid.* **1972**, *37*, 69.
- [21] J. J. Fisch, J. E. Galle, A. Piotrowski, M.-R. Tsai, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5051.
- [22] a) A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Res.* **1986**, *67*, 565; b) A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093.
- [23] Eine ähnliche Reaktion ist bei einem mit 3 verwandten Nickelacyclus beobachtet worden: J. Cámpora, E. Gutiérrez, A. Monge, P. Palma, M. L. Poveda, C. Ruiz, E. Carmona, *Organometallics* **1994**, *13*, 1728.
- [24] Y. Yamamoto, T. Tanase, T. Yanai, T. Asano, K. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 287, zit. Lit.
- [25] C. H. Davies, C. H. Gaine, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 357.
- [26] H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 235.
- [27] Pd^{IV} -Komplexe als Zwischenstufen wurden 1H -NMR-spektroskopisch [9, 10] in den Reaktionsmischungen mit Benzylbromid und Allyliod nachgewiesen.
- [28] R. G. Pearson, P. E. Figdore, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1541.
- [29] Eine verwandte Synthese ausgehend von Vinyltriflaten ist beschrieben worden: M. H. Kowalski, R. J. Hinkle, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2783; R. J. Hinkle, P. J. Stang, M. H. Kowalski, *ibid.* **1990**, *55*, 5033.
- [30] Eine Reaktion zwischen zwei Aryl-Pd^{IV}-Komplexen ist jüngst von Dyker für die Bildung von Aryl-Aryl-Bindungen vorgeschlagen worden [12c].
- [31] E. M. Burgess, L. McCullagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1580; G. Pfister-Guillouzo, F. Gracian, A. Senio, M. Letulle, J.-L. Ripoll, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5753; W. Sander, J. Morawietz, *ibid.* **1993**, *34*, 1913, zit. Lit.

Diastereomerenreine Mannich-Basen durch Addition von Enaminen an ternäre Iminiumsalze**

Nikolaus Risch* und Michael Arend

β -Aminocarbonylverbindungen bilden eine attraktive Substanzklasse und finden vielfältige Anwendungen als polyfunktionelle Synthesebausteine, so im Bereich der Synthese von Pharmaca, im Pflanzenschutz oder auch bei der Herstellung von Naturstoffen^[21]. Der effiziente Zugang zu stereochemisch einheitlichen Mannich-Basen ist, wenn man einmal von β -Aminocarbonsäuren und deren Derivaten absieht, bislang jedoch kaum entwickelt^[33].

- [*] Prof. Dr. N. Risch, Dipl.-Chem. M. Arend
Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-33098 Paderborn
Telefax: Int. + 5251/60-3245
- [**] Stereoselktive Synthese von Mannich-Basen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [1].