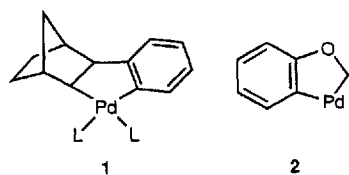


- [4] A. M. Krieg, J. Tonkinson, S. Matson, Q. Zhao, M. Saxon, L. M. Zhang, U. Bhanja, L. Yakubov, C. A. Stein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 1048–1052.  
 [5] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.  
 [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. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506–6509.  
 [8] R. F. Shinazi, R. Sijbesma, G. Srdanov, 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. Rivalle, N. T. Thuong, E. Bisagni, C. Giovannangeli, T. Le Doan, C. Hélène, *Nature* **1990**, *344*, 358–360.  
 [11] T. Le Doan, D. Praseuth, 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.

## Synthese von Oxa- und Azapalladacyclen aus Organostannanen\*\*

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

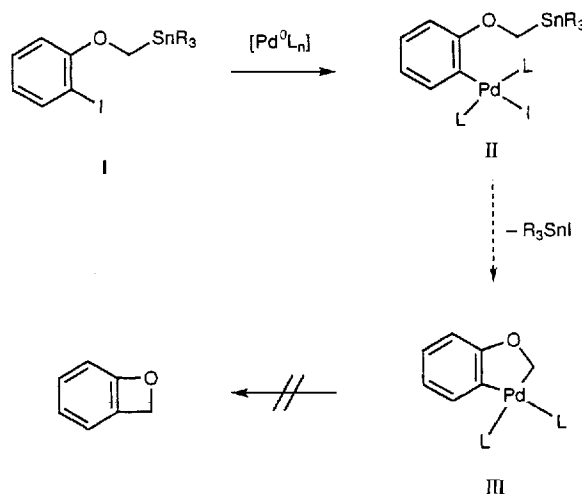
Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen, die über aufeinanderfolgende Heck-Insertionen verlaufen, ermöglichen einen einfachen Zugang zu kompliziert aufgebauten organischen Molekülen in einem Schritt<sup>[1,2]</sup>. Einige komplexere Reaktionsfolgen, bei denen Palladacyclen wie **1** durchlaufen werden,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



Eingeleitet werden diese Domino-Reaktionen durch die oxidative Addition von Arylhalogeniden  $\text{ArX}$  an einen  $\text{Pd}^0\text{L}_n$ -Komplex, wodurch eine Verbindung des Typs  $[\text{Pd}(\text{Ar})\text{X}(\text{L})_2]$  entsteht<sup>[3,4]</sup>. Die Insertion von Norbornen in die Pd-C-Bindung des Arylpalladium-Komplexes beispielsweise führt zu einem instabilen Komplex mit  $\eta^2$  gebundenem Arylliganden<sup>[6]</sup>, der unter intramolekularer C-H-Aktivierung des Arylliganden zu **1** weiterreagiert<sup>[3,7,8]</sup>. Palladacyclen wie **1** ermöglichen durch die Reaktion mit Alkylhalogeniden die Knüpfung neuer C-C-Bindungen; dabei werden intermediär  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit sechsfach koordiniertem Zentralatom gebildet. Diesem Reaktionsschritt folgt eine reduktive Eliminierung<sup>[7,9–11]</sup>.

Kürzlich wurde von Dyker eine Reihe neuartiger Palladium-katalysierter Domino-Reaktionen gefunden, die die Synthese heterocyclischer Verbindungen ermöglichen<sup>[12]</sup>. Für *o*-Iodanisol als Edukt wurde der

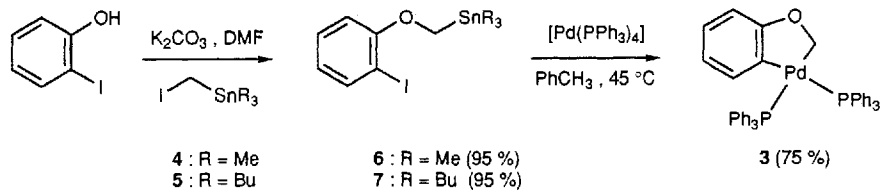
Palladacyclus **2** als Zwischenstufe postuliert. Der Komplex **2** wiederum sollte durch eine neuartige intramolekulare C-H-Aktivierung der Oxymethylengruppe entstehen<sup>[12,13]</sup>. Für die Synthese des intermediär gebildeten Palladacyclus könnte man sich mildere Reaktionsbedingungen vorstellen, die auf einer intramolekularen Stille-Kupplung<sup>[14,15]</sup> des Iodarylstannans **1** basieren (Schema 1). Die oxidative Addition des Stannans **1** an einen Palladium(0)-Komplex würde die Zwischenstufe **II** liefern,



Schema 1.

die nach intramolekularer Transmetallierung<sup>[16]</sup> der  $\text{OCH}_2\text{Sn}$ -Einheit zum gesuchten Komplex **III** führen würde. Durch „endocyclische Hinderung“ (endocyclic restriction)<sup>[17]</sup> 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<sup>[14,15]</sup>, auch wenn die Eliminierung zur Bildung eines Vierrings führt<sup>[18]</sup>. Jedoch sollte in unserem Falle – bedingt durch den hohen Energieinhalt des Produkts 2*H*-Benzoxet – die reduktive Eliminierung ein langsamer Prozeß sein<sup>[19]</sup>. Wir berichten hier über die erfolgreiche Anwendung dieses Reaktionsprinzips auf die Synthese von Oxapalladacyclen 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 Triphenylphosphanliganden in zwei Stufen synthetisiert



Schema 2.

werden. Die Alkylierung von *o*-Iodphenol mit den Stannanen **4** oder **5**<sup>[20]</sup> ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , *N,N*-Dimethylformamid (DMF), 70 °C, 15 h) liefert **6** bzw. **7**<sup>[21]</sup>. 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  $\text{Pd}^0$ -Komplex anfallende primäre Additionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Die Struktur von **3** wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt. Dazu wurden auch heteronucleare Korre-

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

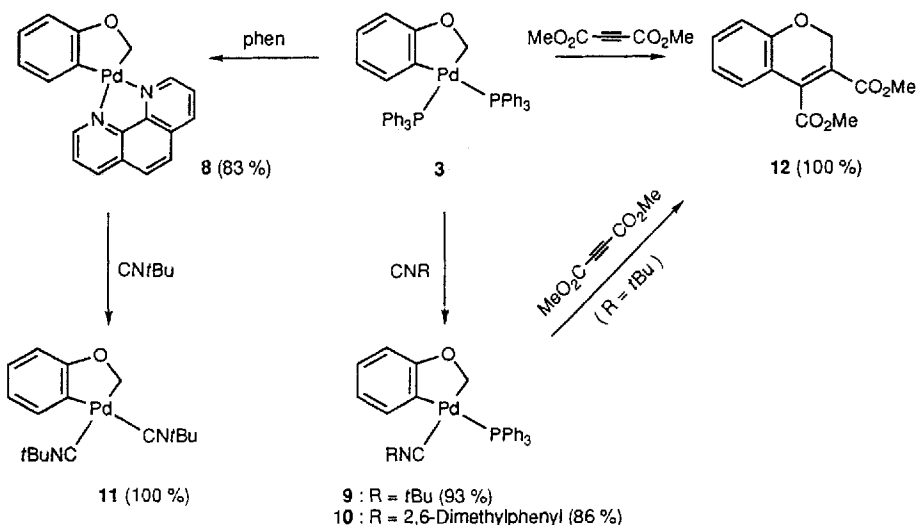
Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) der Palladacyklen **3** und **24**.

**3**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 7.50–7.35 (m, 12H), 7.32–7.11 (m, 12H), 7.09–7.05 (m, 6H), 6.78 (m, 1H), 6.71 (ddd, *J* = 7.9, 2.8, 1.6 Hz, 1H), 6.61 (tdd, *J* = 7.5, 2.5, 1.5 Hz, 1H), 6.06 (ddt, *J* = 7.6, 6.9, 1.6 Hz, 1H), 5.18 (dd, *J* = 5.6, 3.3 Hz, 2H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz; DEPT): δ = 174.60 (dd, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 7.3, 5.5 Hz; C), 149.27 (dd, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 100.0, 11.7 Hz; C), 141.71 (dd, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 8.9, 3.0 Hz; CH), 135.20 (d, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 13.3 Hz, CH(PPh<sub>3</sub>)), 134.19 (d, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 13.2 Hz; CH(PPh<sub>3</sub>)), 134.03 (dd, <sup>1</sup>*J*(C,P) = 30.9 Hz, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 1.9 Hz; C(PPh<sub>3</sub>)), 132.10 (dd, <sup>1</sup>*J*(C,P) = 35.5 Hz, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 1.8 Hz; C(PPh<sub>3</sub>)), 129.84 (d, <sup>4</sup>*J*(C,P) = 2.0 Hz; CH(PPh<sub>3</sub>)), 129.47 (d, <sup>4</sup>*J*(C,P) = 1.9 Hz; CH(PPh<sub>3</sub>)), 127.99 (d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 9.8 Hz; CH(PPh<sub>3</sub>)), 127.76 (d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 9.3 Hz; CH(PPh<sub>3</sub>)), 125.30 (CH), 116.65 (dd, <sup>4</sup>*J*(C,P) = 7.9, 3.0 Hz; CH), 107.82 (CH), 93.49 (dd, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 90.8, 6.4 Hz; CH<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz): δ = 28.39 (d, *J* = 25.6 Hz, 1P), 25.52 (d, *J* = 25.6 Hz, 1P).

**24**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 7.60–7.05 (m, 31H), 6.82–6.71 (m, 2H), 6.25 (br t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 6.6, 4.2 Hz, 2H), 2.76 (s, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50 MHz): δ = 154.39 (dd, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 105.3, 8.3 Hz); 141.66 (br d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 11.4 Hz), 135.02 (d, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 13.4 Hz; PPh<sub>3</sub>), 134.03 (d, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 13.8 Hz; PPh<sub>3</sub>), 132.86 (br d, <sup>1</sup>*J*(C,P) = 44.6 Hz; PPh<sub>3</sub>), 131.83 (br d, <sup>1</sup>*J*(C,P) = 30.7 Hz; PPh<sub>3</sub>), 129.97 (br s; PPh<sub>3</sub>), 129.64 (br s; PPh<sub>3</sub>), 128.14 (d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 8.6 Hz; PPh<sub>3</sub>), 127.81 (d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 9.2 Hz; PPh<sub>3</sub>), 124.47 (s), 122.54 (br s), 121.66 (br d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 9.0 Hz), 115.82 (s), 61.62 (dd, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 88.6, 5.4 Hz), 33.23 (s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz): δ = 27.45 (d, *J* = 25.8 Hz, 1P), 25.84 (d, *J* = 25.8 Hz, 1P).

Durch Ligandenaustausch mit 9,10-Phenanthrolin (phen) (10 Äquiv., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>-Liganden widerspiegelt<sup>[17, 23]</sup>. Unter drastischeren Bedingungen wird weder der zweite Phosphanligand substituiert noch findet Insertion am Isocyanid<sup>[24]</sup> 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<sup>II</sup>-Komplex ist ein seltenes Beispiel für ein Organopalladium-Derivat mit vier Pd-C-Bindungen<sup>[25]</sup>.

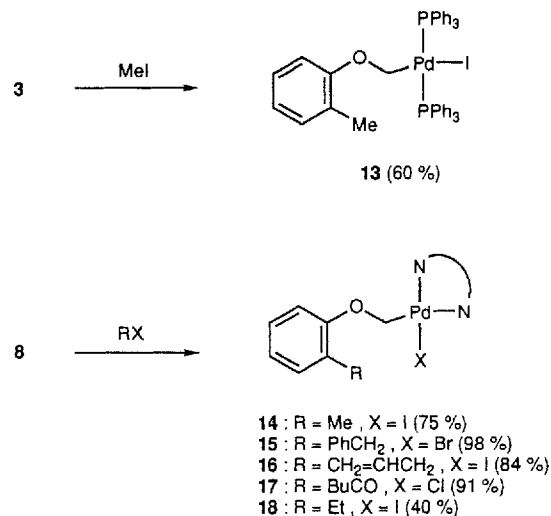
Bei der Umsetzung von **3** mit Kohlenmonoxid (3.5 atm, 60 °C, 15 h) konnte kein Insertionsprodukt isoliert werden. Da-



Schema 3.

gegen reagierte Acetylendicarbonsäuredimethylester glatt mit **3** (CHCl<sub>3</sub>, 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 [Pd(MeO<sub>2</sub>CC≡CCO<sub>2</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten werden (91 % Ausbeute, Schema 3)<sup>[26]</sup>. Nahezu quantitativ bildete sich der Heterocyclus **12** auch aus **9** und Acetylendicarbonsäuredimethylester (23 °C, 13 h; Schema 3).

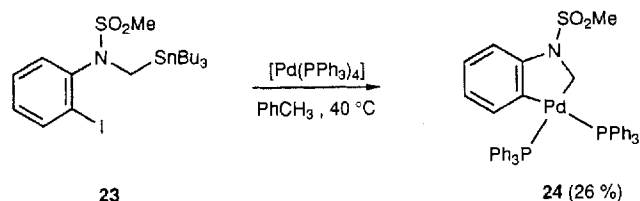
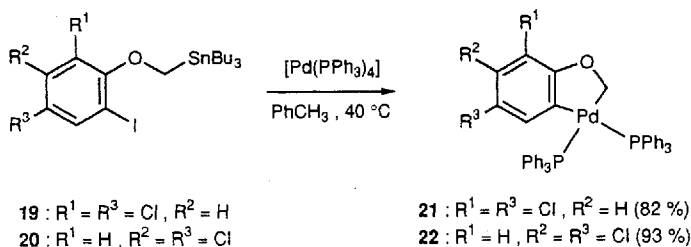
Der Oxapalladacyclus **3** reagierte bei 23 °C in Aceton langsam (24 h) mit Methyljodid zu **14**. Der bei 23 °C wesentlich reaktivere Palladacyclus **8** lieferte bereits nach 1–4 h durch Umsetzung mit Methyljodid, Benzylbromid, Allyljodid<sup>[27]</sup> oder Pentanoylchlorid die Komplexe **14**–**17** (Schema 4). Ethyljodid



Schema 4.

reagierte deutlich träger mit **8** (CDCl<sub>3</sub>, Rückfluß, 18 h) zu **18**, und mit 2-Iodpropan und *p*-Toluolsulfonsäuremethylester<sup>[28]</sup> konnte lediglich das Edukt zurückerhalten werden. Die Reaktionen mit Alkylhalogeniden verlaufen möglicherweise durch oxidative Addition über Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufen, die nach reduktiver Aryl- Alkyl- bzw. Aryl-Acyl-Eliminierung die beobachteten Pd<sup>II</sup>-Komplexe bilden. In allen Fällen ist die reduktive Eliminierung sehr selektiv und führt ausschließlich zu einer Bindungsbildung mit dem Arylliganden<sup>[7–11]</sup>. 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 Palladacyclusverbindungen. Das Vinylphosphoniumsalz konnte auch durch Umsetzen von Vinyljodid mit Triphenylphosphan in Gegenwart katalytischer Mengen [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] synthetisiert werden<sup>[29]</sup>. Dagegen reagierten Iodobenzol und *o*-Iodanisol unter drastischen Reaktionsbedingungen weder mit **3** noch mit **8**. Die geringe Reaktivität von Palladacyclusen mit Aryljodiden deutet auf einen komplexeren Reaktionsweg zur Bildung der Aryl-Aryl-Bindung unter katalytischen Bedingungen hin, bei dem keine Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufe durchlaufen wird<sup>[30]</sup>.

Das der Synthese von **3** zugrundeliegende Prinzip konnte auch auf die Herstellung substituierter Oxapalladacyclen angewendet werden. Auf diese Weise wurden ausgehend von den Aryldichloridstannanen **19** und **20** die Oxapalladacyclen **21** bzw. **22** erhalten (Schema 5). Das Aminomethylstannan **23** reagierte mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  zum neuartigen Azapalladacyclus **24** (Tabelle 1), einem farblosen Feststoff, der in  $\text{CDCl}_3$  langsam zerfällt. Die geringe Ausbeute könnte auf die reduktive Eliminierung zu 1,2-Dihydrobenzazet zurückzuführen sein<sup>[31]</sup>.



Schema 5.

Die hier beschriebenen Synthesen der Oxa- und Azapalladacyclen 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<sup>[3, 8, 11]</sup>. 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. Surkithalingam, 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. Knierem, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 383.
- [5] Beispiele für weitere Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen, die wahrscheinlich über  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -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] Neuere 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. Hadjarapoglu, K. Peters, M. Sauter, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8603; W. Adam, M. Sauter, C. Zunkler, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1115.
- [20] D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 151; D. Seyferth, S. B. Andrews, R. L. Lambert, *ibid.* **1972**, *37*, 69.
- [21] J. J. Eisch, 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]  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Komplexe als Zwischenstufen wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch [9, 10] in den Reaktionsmischungen mit Benzylbromid und Allyliodid nachgewiesen.
- [28] R. G. Pearson, P. E. Figdore, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1541.
- [29] Eine verwandte Synthese ausgehend von Vinyltriflats 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- $\text{Pd}^{\text{II}}$ -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

$\beta$ -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<sup>[2]</sup>. Der effiziente Zugang zu stereochemisch einheitlichen Mannich-Basen ist, wenn man einmal von  $\beta$ -Aminocarbonsäuren und deren Derivaten absieht, bislang jedoch kaum entwickelt<sup>[3]</sup>.

[\*] 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

[\*\*] Stereoselektive Synthese von Mannich-Basen. 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [1].