

Bedingungen ablaufen, noch überraschender aber ist, daß der Katalysator die Substrate präzise erkennt, auch wenn ähnliche Verbindungen wie aromatische und aliphatische Halogenide oder Norbornen und andere Olefine nebeneinander vorliegen. Dies liegt im wesentlichen an den unterschiedlichen Eigenschaften des in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegenden Metallzentrums und an den sterischen Einflüssen der palladiumgebundenen Substrate.

### Experimentelles

Allgemeine Synthesevorschrift mit Iodobenzol, *n*-Butyliodid, Norbornen und Methylacrylat: Zu 11 mg (0.017 mmol) des *cis,exo*-2-PNP-Dimers und 146 mg (1.05 mmol)  $K_2CO_3$  wurden unter Stickstoff 71 mg (0.35 mmol) Iodobenzol, 258 mg (1.40 mmol) *n*-Butyliodid, 30 mg (0.32 mmol) Norbornen und 45 mg (0.52 mmol) Methylacrylat in 7.0 mL DMA zugegeben. Man rührte 30 h bei 20 °C, gab dann 5proz.  $H_2SO_4$  hinzu und extrahierte mit  $CH_2Cl_2$ . Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und zur Trockne eingengt, wobei nahezu reines Produkt zurückblieb. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (9/1) als Eluens erhielt man 98 mg reines (*E*)-**1a** (93% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Aren, Phenylgruppen des Katalysators eingeschlossen). Die GC-Analyse (SE-30-Säule) der flüchtigen Bestandteile, die im Vakuum entfernt und bei –196 °C kondensiert wurden, ergab, daß Norbornen nahezu quantitativ sowie *n*-Butyliodid zu 49 und als Di-*n*-butylcarbonat (23%) zurückgewonnen werden können.

**5** (R = H, L = 1,9-Phenanthrolin, phen): 50 mg (0.08 mmol) des PNP-Dimers und 22 mg (0.16 mmol)  $K_2CO_3$ , gelöst in 3 mL DMA, wurden unter Stickstoff 5 h bei 20 °C gerührt. Danach wurden 29 mg (0.16 mmol) 1,9-Phenanthrolin zugegeben, und nach 10 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die resultierende Suspension durch Celite filtriert. Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan lieferten 38 mg **5** (52% Ausbeute; R = H, L = phen) [6a].

**13**: Zu 44 mg (0.07 mmol) PNP-Dimer und 21 mg (0.015 mmol)  $K_2CO_3$  wurden 28 mg (0.14 mmol) Iodobenzol in 2 mL DMA gegeben und die Lösung 6 h bei 20 °C gerührt. Nach herkömmlicher Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 98/2) wurden 25 mg **13** [12a] (72% Ausbeute) erhalten.

Eingegangen am 20. Mai,  
veränderte Fassung am 26. Juli 1996 [Z9135]

**Stichworte:** Arene • Homogene Katalyse • Palladium

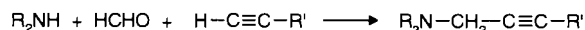
- [8] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3051; T. Jeffery, J.-C. Galland, *ibid.* **1994**, 35, 4103.  
[9] G. Bocelli, M. Catellani, S. Ghelli, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, C12.  
[10] Palladium(IV)-Chemie: a) R. Uson, J. Fornies, R. J. Navarro, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 307; b) P. K. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1722; c) A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83, zit. Lit.; d) W. de Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, 8, 2907; e) M. Catellani, B. E. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 251; f) R. van Asselt, E. Rijnberg, C. Elsevier, *Organometallics* **1994**, 13, 706; g) A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 225.  
[11] M. Catellani, M. C. Fagnola, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2421.  
[12] a) M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C13; b) M. Catellani, G. P. Chiusoli, C. Castagnoli, *ibid.* **1991**, 407, C30; c) O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1037; d) K. Albrecht, O. Reiser, M. Weber, B. Knieriem, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, 50, 383.  
[13] J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.  
[14] T. Hosokawa, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3238; M. C. Gallazzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 131; M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, 364, 699; M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *ibid.* **1994**, 370, 42.  
[15] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**; A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2379; W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 2; F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2436.

## En-Reaktionen von Alkinen zur stereoselektiven Synthese von Allylaminen\*\*

Armin R. Ofial und Herbert Mayr\*

Professor Rolf Gleiter zum 60. Geburtstag gewidmet

Bereits in den dreißiger Jahren berichtete Mannich erstmals über die Umsetzung terminaler Acetylene mit Formaldehyd und sekundären Aminen,<sup>[1]</sup> die über die Stufe intermediärer Iminium-Ionen zu Propargylaminen führte (Schema 1). Später



Schema 1. Synthese von Propargylaminen aus einem sekundären Amin, Formaldehyd und einem terminalen Acetylen.

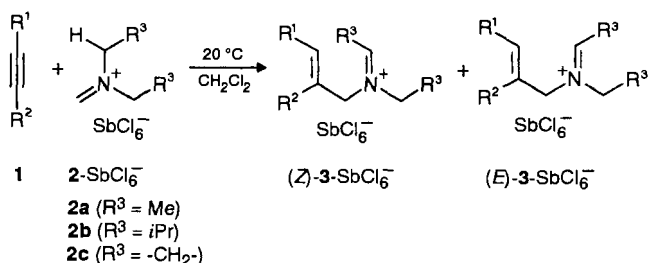
stellte man fest, daß diese Reaktionen häufig durch den Zusatz von Kupfer-Salzen erleichtert werden.<sup>[2]</sup> Dialkylsubstituierte Acetylene werden in intramolekularen Reaktionen nur dann von in situ gebildeten Iminium-Ionen angegriffen, wenn externe Nucleophile (z. B.  $I^-$ ) unterstützend in die Reaktion eingreifen.<sup>[3]</sup> Die reaktiveren Propargylsilane lassen sich auch ohne Nucleophil-Unterstützung unter den klassischen Mannich-Bedingungen in einer  $S_E2'$ -Reaktion aminomethylieren,<sup>[4, 5]</sup> wobei Homoallenylamine entstehen.

[\*] Prof. Dr. H. Mayr  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-254  
E-mail: hmy@org.chemie.uni-muenchen.de  
Dipl.-Ing. A. R. Ofial  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

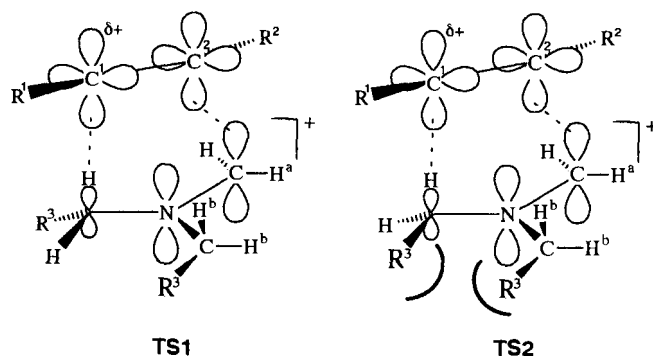
- [1] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081; B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 34; W. Oppolzer, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1941; E. Negishi, *ibid.* **1992**, 64, 323; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131; R. C. Larock, E. K. Yum, K. Yang, *Tetrahedron* **1994**, 50, 305; S. Laschat, F. Narjes, L. E. Overman, *ibid.* **1994**, 50, 347; R. Grigg, P. Fretwell, C. Meerholtz, V. Sridharan, *ibid.* **1994**, 50, 359; M. Catellani, G. P. Chiusoli, M. Costa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 69.  
[2] H. Horino, M. Arai, N. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 647.  
[3] P. Fitton, E. A. Ric, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287.  
[4] C.-S. Li, D.-C. Jou, C.-H. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710; C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Organometallics* **1993**, 12, 3945; B. A. Markies, K. A. N. Verkerk, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1317; M. Portnoy, Y. Ben-David, I. Rouso, D. Milstein, *Organometallics* **1994**, 13, 3465; R. van Asselt, E. E. C. G. Gielsens, R. E. Rülke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 977.  
[5] J. Sicher, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 200.  
[6] a) M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, C27; b) *ibid.* **1992**, 425, 151.  
[7] Zur Bildung von Palladacyclen siehe: G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 113; M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 73; G. Erker, K. Kropf, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, 45; G. Ingrosso in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 639; A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403; E. Carmona, P. Palma, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Gutierrez Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6424; J. Câmpora, E. Gutierrez, A. Monge, P. Palma, M. L. Poveda, C. Ruiz, E. Carmona, *Organometallics* **1994**, 13, 1728; C.-H. Liu, C.-S. Li, C.-H. Cheng, *ibid.* **1994**, 13, 18; G. Dyker, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1023; *ibid.* **1994**, 106, 117 bzw. **1994**, 33, 103; D. J. Cárdenas, C. Mateo, A. M. Echavarren, *ibid.* **1994**, 106, 2529 bzw. **1994**, 33, 2445; W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *ibid.* **1995**, 107, 1989 bzw. **1995**, 34, 1844; M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *ibid.* **1995**, 107, 1992 bzw. **1995**, 34, 1848.

Wir berichten nun über einen neuen Reaktionstyp bei der Umsetzung von Iminium-Ionen mit Alkinen, der bei Verwendung nichtnucleophiler Gegenionen<sup>[6]</sup> in inerten Lösungsmitteln auftritt. Werden die Iminium-hexachloroantimonate (**2a–c**)-SbCl<sub>6</sub><sup>−</sup> in Dichlormethan mit den Alkinen **1a–h** umgesetzt, treten En-Reaktionen mit inversed Elektronenbedarf ein,<sup>[7, 8]</sup> wodurch man in hohen Ausbeuten die *N*-Alkyl-*N*-allylalkylenammonium-Salze (**3a–k**)-SbCl<sub>6</sub><sup>−</sup> erhält (Tabelle 1).


Tabelle 1. Produkte der En-Reaktion von **1** mit **2**.

Nr.	<b>1</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>2</b>	t [h]	Ausb. [%]	En-Produkt <b>3</b> (Z:E) [a]
1	<b>1a</b>	Ph	SiMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	19	91	<b>3a</b> (70:30)
2	<b>1a</b>	Ph	SiMe <sub>3</sub>	<b>2b</b>	1	81	<b>3b</b> (>95:5)
3	<b>1a</b>	Ph	SiMe <sub>3</sub>	<b>2c</b>	1	70	<b>3c</b>
4	<b>1b</b>	Ph	H	<b>2a</b>	44	81	<b>3d</b> (75:25)
5	<b>1c</b>	Me	SiMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	40	71	<b>3e</b> (70:30)
6	<b>1d</b>	Bu	SiMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	19	90	<b>3f</b> (80:20)
7	<b>1e</b>	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	24	83	<b>3g</b> (70:30)
8	<b>1e</b>	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	<b>2b</b>	26	78	<b>3h</b> (92:8)
9	<b>1f</b>	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	H	<b>2a</b>	1	86	<b>3i</b> (63:37)
10	<b>1g</b>	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	<b>2a</b>	120	68	<b>3j</b> (68:32)
11	<b>1h</b>	CH=CH <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	19	87	<b>3k</b> (76:24)

[a] (Z) und (E) beziehen sich auf die Konfiguration der C-N-Doppelbindung. Das Stereoisomerenverhältnis wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Lage der geschlängelten Linie gibt jeweils die Konfiguration des bevorzugten (Z)-Isomers an.


Abb. 1. Übergangszustände **TS1** und **TS2** der Alkin-Iminium-En-Reaktion.

Die Konstitution der Produkte läßt sich durch eine stufenweise oder konzertierte En-Reaktion erklären, bei der im Übergangszustand (Abb. 1) die Bildung der C-C-Bindung weiter fortgeschritten ist als die der C-H-Bindung. Da im Übergangszustand zumindest eine partielle positive Ladung an C-1 auftritt, bevorzugen Phenyl-, Trimethylsilylmethyl-, Alkenyl- und Alkylgruppen die Position R<sup>1</sup>, während der Trimethylsilylrest die Position R<sup>2</sup> einnimmt und so die positive Ladung stabilisiert (β-Silyl-Effekt<sup>[9]</sup>). Nach beiden Mechanismen wird das Wasserstoffatom intramolekular übertragen, so daß die neue C-C-Doppelbindung stereoselektiv gebildet wird. Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gelangen dabei ausschließlich (> 97 %, NMR) in *cis*-Stellung zueinander. Meist sind die erhaltenen Reaktionsprodukte *E,Z*-Isomerengemische bezüglich der C-N-Doppelbindung. Das Stereoisomerenverhältnis läßt sich anhand der in Abbildung 1 gezeigten Übergangszustände **TS1** und **TS2** deuten. Geht man davon aus, daß in der günstigsten Konformation der Iminium-Ionen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> ekliptisch zueinander stehen,<sup>[10]</sup> kann eine Kollision der Reste R<sup>3</sup> nur im Übergangszustand **TS1** vermieden werden. Das aus **TS1** hervorgehende Stereoisomer ist stets bevorzugt (Tabelle 1), wobei diese Präferenz mit zunehmender Größe von R<sup>3</sup> steigt (vgl. Nr. 1/2 und 7/8).

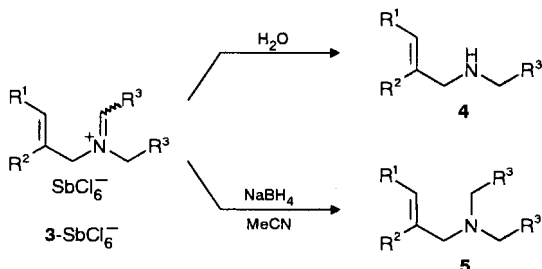
Alkine mit R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub> und R<sup>1</sup> = Phenyl, Vinyl, Alkyl oder Trimethylsilyl reagieren glatt, terminale Alkine (R<sup>2</sup> = H) nur dann, wenn R<sup>1</sup> ein starker Elektronendonator wie Phenyl, Trimethylsilylmethyl oder Propen-2-yl ist, während mit 1-Hexin keine Reaktion eintritt. Auch 1-Phenylpropin, Diphenylacetylen, 3-Hexin, Trimethylsilylacetylen oder 1,3-Bis(trimethylsilyl)-3-methyl-1-buten reagierten unter den angegebenen Bedingungen nicht mit **2a**-SbCl<sub>6</sub><sup>−</sup>. In diesen Fällen wurde nach 2 bis 3 Tagen (Diphenylacetylen: 2.5 h) lediglich das eingesetzte Iminium-Salz in 77–94 % Ausbeute zurückgewonnen.

Wie einleitend diskutiert, treten die hier beschriebenen En-Reaktionen nicht auf, wenn die Iminium-Ionen in situ aus Formaldehyd und sekundären Aminen hergestellt werden. Auch bei der Umsetzung des vorgefertigten Iminiumchlorids **2a**-Cl<sup>−</sup><sup>[11]</sup> mit Phenylacetylen

**1b** oder 2-Methyl-1-buten-3-in **1g** in Dichlormethan isolierten wir nach wäßriger Aufarbeitung die erwarteten aminomethylierten Alkine. Die Notwendigkeit, nichtnucleophile Gegenionen einzusetzen, wird hierdurch unterstrichen.

Die Beispiele in Tabelle 1 zeigen, daß durch die En-Reaktion von Alkinen mit Iminium-Salzen zwar sehr unterschiedlich substituierte *N*-Allyliminium-Ionen herstellbar sind, doch sind Anwendungsbreite und Grenzen dieser Methode noch unklar.

Da die Iminium-Ionen **3** einfach zu den sekundären und tertiären Aminen **4** bzw. **5** mit nützlichen Funktionalitäten umge-



setzt werden können, könnten die hier erhaltenen Reaktionsprodukte als Synthesebausteine, insbesondere für Alkaloide eingesetzt werden.

#### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die Iminium-Salze **2**-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> wurden in Dichlormethan aus den entsprechenden Formaldehyd-*N,O*-acetalen [11 a] durch aufeinanderfolgende Zugabe von Chlortrimethylsilan [11 c] und Antimon(v)-chlorid [12] hergestellt, wodurch die Isolierung der intermediär gebildeten, hygroskopischen Iminiumchloride **2**-Cl<sup>-</sup> vermieden wird.

**3**-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>: Zu einer Suspension von **2**-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> in Dichlormethan (5 mL pro mmol) wurden bei Raumtemperatur 2 Äquiv. **1** gespritzt [13]. Nach Auflösung des Iminium-Salzes wurde noch 30 min gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum verdampft, wobei Gemische aus den diastereomeren Salzen **3**-SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> zurückblieben, die nach dem Waschen mit Dichlormethan/Diethylether (1/1) analysenrein erhalten wurden.

(*E*)-3-Ethylamino-1-phenylpropen **4d** [14]: Eine Lösung von **2a**-(Sn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>)<sub>0.5</sub> (7.0 mmol) in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit 3 Äquiv. **1b** versetzt, das Reaktionsgemisch nach 48 h auf ein Drittel des Volumens eingengt und bei 0 °C 30 min mit gesättigter wäßriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit Diethylether (2 × je 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (20 mL) und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das durch Kugelrohrdestillation (115 °C/10<sup>-2</sup> mbar) gereinigt wurde: 0.62 g **4d** (53 %).

Eingegangen am 16. Juli 1996 [Z9336]

**Stichworte:** Alkine · Allylamine · Enine · En-Reaktionen · Iminium-Ionen

- [1] a) C. Mannich, F. T. Chang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 418–420; b) D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1978–1980; c) E. R. H. Jones, I. Marszak, H. Bader, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1578–1579.
- [2] Durch Kupfer-Salze katalysierte Aminomethylierungen von Alkinen: a) I. N. Azerbaev, Y. G. Bosyakov, S. D. Dzhaialaov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, *45*, 2349–2351; *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 2391–2394; b) M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703–775, zit. Lit.; c) M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1791–1837, zit. Lit.
- [3] a) L. E. Overman, M. J. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 612–614; *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 901–904; b) H. Arnold, L. E. Overman, M. J. Sharp, M. C. Witschel, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 111–119; c) L. E. Overman, I. M. Rodriguez-Campos, *Synlett* **1992**, 995–996; d) L. E. Overman, A. K. Sarkar, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4103–4106; e) A. S. Franklin, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 505–522; f) V. U. Ahmad, K.-H. Feuerherd, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3624–3635.
- [4] D. Damour, J. Pornet, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 289–297.
- [5] Analoge Reaktionen von Iminium-Ionen mit Propargylstannanen: H. J. Reich, K. E. Yelm, I. L. Reich, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3438–3440.

- [6] a) H. Böhme, W. Fresenius, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **1972**, *305*, 601–610; b) N. Risch, A. Esser, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 208–210; c) *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 233–237; d) N. Risch, M. Arend, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2531–2533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2422–2423.
- [7] En-Reaktionen von Methylenammonium-Ionen: a) T. Cohen, A. Onopchenko, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4531–4537; b) J. H. Tidwell, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11797–11810; c) A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5823–5830.
- [8] Weitere Imino-En-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf: a) M. Novák, J. Novák, C. A. Salemink, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4405–4408; b) S. Laschat, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 475–476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 458–461; c) *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2023–2034; d) S. Laschat, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2829–2838.
- [9] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [10] R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841–1860.
- [11] a) C. Rochin, O. Babot, J. Dunogués, F. Duboudin, *Synthesis* **1986**, 228–229; b) H. K. Hombrecher, G. Horter, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 219–227; c) V. P. Kozyukov, Vik. P. Kozyukov, V. F. Mironov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1983**, *53*, 100–106; *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 119–126.
- [12] H. Böhme, A. Sickmüller, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 208–216.
- [13] Feste Alkine wurden vor der Zugabe in Dichlormethan gelöst.
- [14] S. Rehn, Diplomarbeit, Universität München, **1996**. Wird eine Isolierung der Iminium-Ionen **3** nicht beabsichtigt, empfiehlt es sich, von den leichter löslichen Iminium-Salzen **2**-(Sn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>)<sub>0.5</sub> auszugehen, die sich in Lösung analog zu den entsprechenden Hexachloroantimonaten herstellen lassen.

## Neuartige Käfigverbindungen: Synthese zweier chiraler, makrobicyclischer Tris(phosphazide) mit C<sub>3</sub>-Symmetrie\*\*

Mateo Alajarin\*, Pedro Molina, Antonia López-Lázaro und Concepción Foces-Foces\*

Die Synthese mittelgroßer und großer Ringsysteme ist immer noch eine Herausforderung, denn man braucht dafür normalerweise besonderes Geschick, auch wenn Selbstorganisation der Reaktanten unerwünschte Oligomerisierungen weitgehend unterdrücken kann. Phosphorhaltige Makrocyclen sind zwar inzwischen gut bekannt, es gibt aber kaum Beispiele für derartige Ringsysteme mit intracyclischen P-N-Bindungen,<sup>[1]</sup> und Makrocyclisierungen, bei denen P-N-Bindungen entstehen, wurden nur selten untersucht.<sup>[1c]</sup> CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Triphos), das meistuntersuchte tripodale Polyphosphan, ist ein ausgezeichnete Ligand und wird für die Komplexchemie immer wichtiger.<sup>[2]</sup> Man weiß jedoch, abgesehen von seiner außergewöhnlichen Fähigkeit zur Koordination an Metallzentren, nicht viel über seine Chemie. Reaktionen mit Aziden beispielsweise wurden bisher nicht beschrieben.

Das Trisazid **1** wurde auf konventionellem Weg aus Bis(*o*-azidobenzyl)amin<sup>[3]</sup> und *o*-Azidobenzylchlorid<sup>[4]</sup> hergestellt. Die Umsetzung äquimolarer Mengen von **1** und Triphos bei Raumtemperatur lieferte mikrokristallines **2** in einer Ausbeute von 66 % [Gl. (a)].

[\*] Dr. M. Alajarin, Prof. P. Molina, A. López-Lázaro  
Departamento de Química Orgánica  
Facultad de Química, Campus de Espinardo  
Universidad de Murcia  
E-30071 Murcia (Spanien)  
Telefax: Int. + 68/364149  
E-mail: alajarin@fcu.um.es

Dr. C. Foces-Foces  
Departamento de Cristalografía  
Instituto de Química-Física 'Rocasolano', C. S. I. C.  
Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

[\*\*] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für finanzielle Unterstützung (Projekte PB95-1019 und PB93-0125).