

# Palladium-katalysierte vicinale Difunktionalisierung von internen Alkenen zur diastereoselektiven Diaminsynthese\*\*

Claudio Martínez und Kilian Muñoz\*

Die bahnbrechenden Verfahren von Sharpless et al. zur Osmium(VIII)-katalysierten Dihydroxylierung<sup>[1,2]</sup> und Amino-hydroxylierung<sup>[3,4]</sup> von Alkenen führten das Prinzip einer metallkatalysierten 1,2-Difunktionalisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit breiter Anwendbarkeit als gängiges Synthesekonzept ein. Auf dem Gebiet solcher intermolekularen vicinalen Difunktionalisierungen von Alkenen haben sich in jüngerer Zeit zahlreiche Palladiumkatalysen als konzeptionelle Alternative aufgetan.<sup>[5]</sup> Während die erwähnten Osmium(VIII)-Katalysen über einen konzertierten Transfer zweier Heteroatome auf das Alken verlaufen,<sup>[6]</sup> umfassen die erwähnten Palladium-Katalysen einen schrittweisen Ablauf aus einer Nucleopalladierung, gefolgt von einer zweiten Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungsknüpfung unter Austritt des Palladium-Katalysators. Grundsätzlich sollte ein solches Vorgehen eine größere Diversifizierung der Reaktion ermöglichen, allerdings sind Reaktionen dieses Typs, wie Chlorhydrinsynthesen,<sup>[7]</sup> Dibromierungen,<sup>[8]</sup> Diacetoxylierungen,<sup>[9]</sup> Aminoacetoxylierungen<sup>[10]</sup> und Aminofluorierungen,<sup>[11]</sup> bislang auf terminale Alkene begrenzt geblieben.

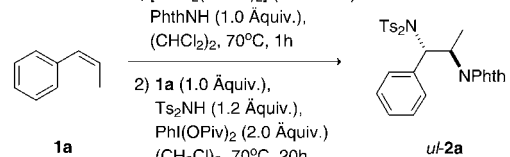
Die Verwendung von internen Alkenen bei Difunktionalisierungen ist somit immer noch ein anspruchsvolles Ziel in diesem Bereich der Palladium-Katalyse. Dies liegt an der generellen Schwierigkeit, selektive Reaktionsbedingungen zu entwickeln, unter denen unerwünschte Konkurrenzprozesse wie Isomerisierungen<sup>[12]</sup> und  $\beta$ -Hydrideliminierungen der beteiligten  $\sigma$ -Alkylpalladium-Intermediate<sup>[13]</sup> vermieden werden. Das zurzeit einzige generelle Verfahren sind Dioxygenierungen an substituierten 2-Vinylphenolen. Diese Reaktionen, die unabhängig von den Gruppen um Muzart und Sigman entwickelt wurden,<sup>[14]</sup> zeigen eine relativ breite Anwendbarkeit, haben jedoch den Nachteil, eine schwer modifizierbare 2-Hydroxyphenylgruppe zu benötigen.

Die von uns entwickelten Verfahren zur Palladium-katalysierten intermolekularen Diaminierung von terminalen Alkenen<sup>[15]</sup> sind ein weiteres Beispiel für die vicinale Di-

funktionalisierung von Alkenen unter Verwendung von Palladium in hohem Oxidationszustand.<sup>[5a,b]</sup> Trotz anhaltender Bemühungen sind wir jedoch bislang nicht in der Lage gewesen, die Bedingungen des Pd/PhI(O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub>-Katalysatorsystems auf interne Alkene zu übertragen. Wir beschreiben nun die Entwicklung einer ersten generell anwendbaren Vorschrift zu einer Palladium-katalysierten intermolekularen Diaminierung von internen Alkenen, die zudem unter vollständiger Regiokontrolle und Diastereoselektivität verläuft.

Angesichts der fehlenden Methoden zur Difunktionalisierung von internen Alkenen begannen wir eine Untersuchung zu einer Diaminierung von (Z)- $\beta$ -Methylstyrol (**1a**) als Standardsubstrat. Ein erster Versuch, unsere Bedingungen der intermolekularen Reaktion terminaler Alkene<sup>[15a]</sup> auf **1a** zu übertragen, scheiterte. In Anlehnung an die Diaminierung von Allylethern<sup>[15b]</sup> wurde anschließend Phthalimid (PhthNH) als limitierende Stickstoffquelle in Gegenwart eines Überschusses von **1a** eingesetzt, was für die Kombination aus Iodobenzoldipivalat (PhI(OPiv)<sub>2</sub>) als Oxidationsmittel und Bistosylimid (Ts<sub>2</sub>NH) als zweite Stickstoffquelle<sup>[15a]</sup> die Isolierung des gewünschten Diaminierungsprodukts **2a** ermöglichte (Tabelle 1, Nr. 1). **2a** wurde als ein einziges Regio- und Diastereomer erhalten. Nach längeren Tests fanden wir, dass ein ständiges Erhitzen der Katalysatorquelle [Pd-(NCMe)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Gegenwart von Phthalimid eine erhöhte Ausbeute ergibt (Tabelle 1, Nr. 2). Wird stattdessen der ent-

**Tabelle 1:** Intermolekulare regioselektive Diaminierung von (Z)- $\beta$ -Methylstyrol (**1a**): Optimierung.

		
Nr.	Variationen	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
1 <sup>[c]</sup>	Eintopfverfahren, 2.5 Äquiv <b>1a</b>	20 <sup>[b]</sup>
2 <sup>[c]</sup>	2.5 Äquiv. <b>1a</b>	48 <sup>[b]</sup>
3	2.5 Äquiv. <b>1a</b>	85 <sup>[b]</sup>
4	1.1 Äquiv. PhI(OPiv) <sub>2</sub>	20
5	1.5 Äquiv. PhI(OPiv) <sub>2</sub>	60
6	keine	93
7	5 Mol-% [PdCl <sub>2</sub> (NCPh) <sub>2</sub> ]	99
8	3 Mol-% [PdCl <sub>2</sub> (NCPh) <sub>2</sub> ]	99
9	2 Mol-% [PdCl <sub>2</sub> (NCPh) <sub>2</sub> ]	80
10	1 Mol-% [PdCl <sub>2</sub> (NCPh) <sub>2</sub> ]	74
11	destilliertes <b>1a</b>	74

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie.

[b] Ausbeute basierend auf Phthalimid. [c] Mit [PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] statt [PdCl<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>].

[\*] Dr. C. Martínez, Prof. Dr. K. Muñoz  
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)  
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spanien)  
E-Mail: kmuniz@iciq.es  
Homepage: <http://www.iciq.es>

Prof. Dr. K. Muñoz  
Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA)  
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. E. Pérez, Universidad Católica de Santiago de Chile, für experimentelle Beiträge sowie dem Spanischen Ministerium für Wirtschaft (CTQ2011-25027) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201719> zu finden.

sprechende Benzonitril-Komplex als Katalysatorquelle verwendet, steigt die Ausbeute noch einmal bedeutend an (Tabelle 1, Nr. 3). Eine zweite Optimierungsrunde unter Justierung des Verhältnisses zwischen Iod(III)-Oxidationsmittel und dem Alken führte schließlich zu Bedingungen, unter denen das Alken als limitierender Faktor eingesetzt und das Produkt **2a** in 93 % Ausbeute isoliert werden konnte (Tabelle 1, Nr. 4–6). Bei niedriger Katalysatorbeladung wurde eine verbesserte Ausbeute erhalten, und Reaktionen mit 5 und 3 Mol-% Palladium lieferten quantitative Ausbeuten (Tabelle 1, Nr. 7 bzw. 8). Selbst in Gegenwart von 2 und 1 Mol-% Katalysator wurden noch hervorragende Ergebnisse erzielt (Tabelle 1, Nr. 9 bzw. 10). Eine weitere wichtige Beobachtung wurde bei Verwendung frisch destillierten Alkens **1a** gemacht. In diesem Fall wurde ein signifikanter Ausbeuteverlust beobachtet (Tabelle 1, Nr. 11). Kommerzielles (*Z*)- $\beta$ -Methylstyrol ist mit *tert*-Butylcatechol als Stabilisator versetzt, das bei der Temperatur unserer Reaktion Polymerisationsprozesse unterdrückt. Ein Kontrollexperiment zeigte,

**Tabelle 2:** Palladium-katalysierte intermolekulare Diaminierung von internen Alkenen: Anwendungsbreite.

Nr.	Alken	Stickstoffquellen	Produkt	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
1 <sup>[b]</sup>		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		91
2		HNPhth HN(SO <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>		90
3		HNPhth HNMsTs		88
4		HNPhth <sup>F</sup> HNTs <sub>2</sub>		90
5		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		52
6		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		50
7		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		65
8		HNPhth HN(SO <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>		60
9		HNPhth HNMsTs		84

**Tabelle 2** (Fortsetzung)

Nr.	Alken	Stickstoffquellen	Produkt	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
10		HNPhth HNMsTs		70
11		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		60
12		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		62
13		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		57
14		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		50
15		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		60
16		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		66
17		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		52
18		HNPhth HNTs <sub>2</sub>		40

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie.

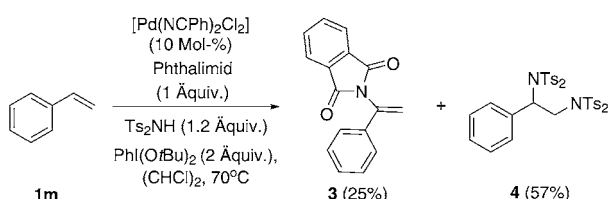
[b] Reaktion im 17-mmol-Maßstab.

dass frisch destilliertes **1a** bereits in Gegenwart von Palladiumspuren innerhalb kürzerer Zeit vollständig polymerisiert.

Unter den nunmehr gefundenen Bedingungen konnte eine Reihe von (*Z*)- $\beta$ -Alkylstyrolen in die entsprechenden Diaminierungsprodukte überführt werden (Tabelle 2). Diese Reaktionen verlaufen allesamt mit kompletter Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität. Am Beispiel von **1a** konnte gezeigt werden, dass Phthalimid sowohl mit Bistosylimid wie auch mit Bisphenylsulfonimid und Mesyltosylimid (HNMsTs) als zweiter Stickstoffquelle kombinierbar ist (Tabelle 2, Nr. 1–3). Die Reaktion toleriert auch das acide Tetrafluorophthalimid (HNPhth<sup>F</sup>) anstelle von Phthalimid (Tabelle 2, Nr. 4). Die Reaktion ist demnach hinsichtlich der einsetzbaren Stickstoffquellen individuell variierbar. Die hier gezeigte Breite an unterschiedlichen Nucleophilen ist gerade für intermolekulare Reaktionsführungen auf dem Gebiet der Palladiumkatalyse konkurrenzlos. Zudem lässt sich die Reaktion bequem in vergrößertem Maßstab durchführen: So lieferte ein 17-mmol-Ansatz der Diaminierung von **1a** mit Phthalimid und Bistosylimid das entsprechende isolierte Produkt **2a** in einer Ausbeute von 9 g (91 %). Dies ist der bislang größte präparative Maßstab einer derartigen Pd<sup>II/IV</sup>-Katalyse (Tabelle 2, Nr. 1).

Als weitere Beispiele wurden die substituierten  $\beta$ -Methylstyrole **1b** und **1c** untersucht, die selektiv die erwarteten Produkte **2e** und **2f** lieferten (Tabelle 2, Nr. 5 und 6). Am Beispiel des Zimtmethylethers (**1d**) wurde erneut die Variierbarkeit der Stickstoffquellen demonstriert, und die vier Produkte **2g–2j** wurden in 60–84 % Ausbeute erhalten (Tabelle 2, Nr. 7–10). Diese Ergebnisse sind wesentlich besser als dasjenige für ein früheres Beispiel einer Aminoacetoxylierung an **1d**, das zudem einen Überschuss an Alken benötigte.<sup>[10]</sup> Unterschiedliche Arensubstitutionen wurden für eine Reihe von Alkenen **1e–1k** untersucht (Tabelle 2, Nr. 11–17). Diese Reaktionen verliefen in akzeptablen Ausbeuten sowie mit der erwarteten Regio- und Diastereoselektivität. Eine Ausnahme bildete das Derivat mit 4-Methoxyphenyl-Substituent, das komplett zersetzt wurde.<sup>[16]</sup> Schließlich lieferte das Cyclopentylderivat **1l** eine Diaminierung mit geringerem Umsatz, was auf eine sterische Hinderung der Aminopalladierung infolge des verzweigten Substituenten schließen lässt. Die erwartete Konstitution der drei Produkte **2a,d,i** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen.<sup>[17]</sup> Alle drei weisen eine zudem identische Relativkonfiguration (*unlike* für **2a,d**, *like* für **2i**)<sup>[18]</sup> auf.

Die hier gefundenen Bedingungen sind nicht auf Styrol (**1m**) übertragbar. Ein entsprechender Versuch führte zu einem Produktgemisch, aus dem lediglich das Phthaloylenamid **3**<sup>[19]</sup> und das Diamin **4**, das aus einer unkatalysierten Reaktion des Iod(III)-Reagens stammt,<sup>[20]</sup> isoliert werden konnten (Schema 1). Da entsprechende Produkte bei den Reaktionen der internen Alkene **1a–l** nicht gebildet werden,



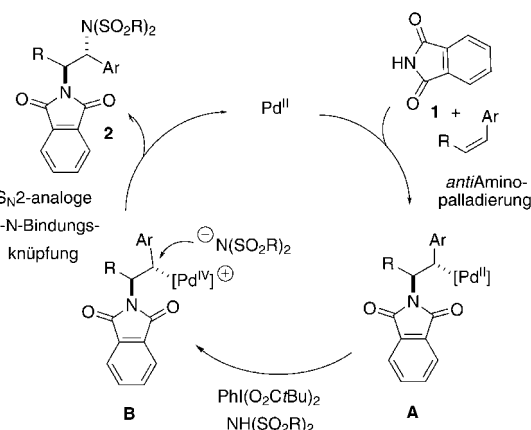
Schema 1. Reaktion von Styrol.

zeigt dieser Befund auch, dass die Palladium-katalysierte Diaminierung aus Tabelle 2 in diesen Fällen der metallfreien, Iod(III)-vermittelten Reaktion<sup>[20]</sup> kinetisch überlegen ist.

Wir führen die oben erwähnte Tatsache, dass mit 3–5 Mol-% bessere Ergebnisse als mit 10 Mol-% erzielt werden, darauf zurück, dass für **1a** bei höherer Katalysatorbeladung ein alternativer Isomerisierungsprozess zu (*E*)- $\beta$ -Methylstyrol konkurrenzfähig wird.<sup>[12]</sup> In der Tat wird dieses Isomer unter den vorliegenden Bedingungen nicht oxidiert, wie ein Konkurrenzexperiment zeigt: Wird eine 1:1-Mischung aus (*E*)- und (*Z*)- $\beta$ -Methylstyrol unter den Standardbedingungen zur Reaktion gebracht, beobachtet man die selektive Diaminierung des *Z*-Isomers. Wir führen dies auf eine erschwerte Koordination des größeren *E*-Isomers an den Palladium-Katalysator zurück.

Eine eingehende mechanistische Untersuchung der Reaktion steht noch aus. Die einheitliche Konfiguration der Produkte lässt jedoch eine mechanistische Interpretation ausgehend von der Doppelbindungsgeometrie zu. Wir halten

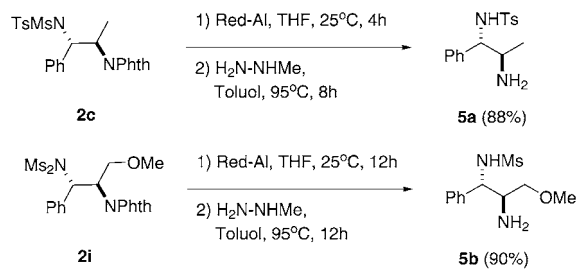
den in Schema 2 gezeigten Katalysezyklus für den besten Vorschlag. Aufgrund der beobachteten Abhängigkeit der Reaktion von der *E/Z*-Geometrie des Alkens sollte der ein-



Schema 2. Vorgeschlagener Katalysezyklus.

leitende Schritt die Koordinierung an den Palladiumkatalysator sein. Die dadurch ermöglichte Aminopalladierung sollte durch einen nucleophilen Angriff des Phthalimids unter *anti*-Stereochemie verlaufen. Dieser Schritt legt die Regioselektivität der Reaktion fest und wird durch die bevorzugte Positionierung des Palladiumzentrums an der Benzylposition erklärt.<sup>[21,22]</sup> Der entstandene  $\sigma$ -Alkylpalladium-Komplex **A** erfährt eine schnelle, irreversible Oxidation zu einem Palladium(IV)-Intermediat **B**, das die zweite C-N-Bindungsknüpfung unter Konfigurationsinversion am stereogenen Benzyl-Kohlenstoffatom unter Regenerierung des Palladium(II)-Katalysators eingeht. Dieser Schritt wurde von uns kürzlich für verwandte primäre  $\sigma$ -Benzylpalladium(IV)-Intermediate und Bissulfonimide als Nucleophile mechanistisch aufgeklärt<sup>[23]</sup> und liefert für den vorliegenden Fall das Diaminierungsprodukt **2** mit korrekter Diastereoselektivität.<sup>[24]</sup> Dieser postulierte Verlauf stimmt im Wesentlichen mit den mechanistischen Rückschlüssen stöchiometrischer Arbeiten von Bäckvall aus den 1970er Jahren überein.<sup>[25]</sup>

Dank der Phthalimidgruppe gelingt eine leichte Umwandlung der erzeugten Produkte. In Schema 3 sind zwei dieser Reaktionen gezeigt, die beide zu monosulfonylierten Diaminen **5a,b** führen. Wegen ihrer Anwendungsbreite handelt es sich bei derartigen monosulfonylierten Diaminen um eine privilegierte Klasse von Liganden,<sup>[26]</sup> die nun erstmals auf einem vollkommen neuen Wege über einen Zweistufen-



Schema 3. Folgesynthesen ausgehend von **2c,i** zu monosulfonylierten Diaminen. Red-Al = Na[AlH<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

prozess aus einer Alkenoxidation und Manipulation von Stickstoffsubstituenten zugänglich ist.

Wir haben eine generelle Palladium(II/IV)-katalysierte Difunktionalisierung von internen Alkenen unter intermolekularen Bedingungen beschrieben. Diese Diaminierung verläuft mit vollständiger Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität und kommt ohne dirigierende Gruppen aus. Die Reaktionsbedingungen sind unerwartet robust und ermöglichen eine Reaktionsführung in vergrößertem Maßstab.

Eingegangen am 2. März 2012

Online veröffentlicht am 29. Mai 2012

**Stichwörter:** Alkene · Aminierungen · Homogene Katalyse · Oxidationen · Palladium

- [1] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [2] a) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 357; b) A. B. Zaitsev, H. Adolfsson, *Synthesis* **2006**, 1725.
- [3] G. Li, H.-T. Chang, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 451.
- [4] a) C. Bolm, J. P. Hildebrand, K. Muñiz in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 399; b) K. Muñiz, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 166.
- [5] Ausgewählte Übersichtartikel: a) R. I. McDonald, G. Liu, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981; b) K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9412; c) K. H. Jensen, M. S. Sigman, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4083; d) A. Minatti, K. Muñiz, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1142; e) V. Kotov, C. C. Scarborough, S. S. Stahl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1910; f) B. Jacques, K. Muñiz in *Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation* (Hrsg.: A. K. Yudin), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 119–135.
- [6] a) A. J. DelMonte, J. Haller, K. N. Houk, K. B. Sharpless, D. A. Singleton, T. Strassner, A. A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9907; b) D. V. Deubel, G. Frenking, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 645.
- [7] a) A. El-Qisairi, O. Hamed, P. M. Henry, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2790; b) O. Hamed, P. M. Henry, *Organometallics* **1998**, *17*, 5184; c) A. K. El-Qisairi, P. M. Henry, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 50; d) A. K. El-Qisairi, H. A. Qaseer, P. M. Henry, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 167.
- [8] A. K. El-Qisairi, H. A. Qaseer, G. Katsigras, P. Lorenzi, U. Trivedi, S. Tracz, A. Hartman, J. A. Miller, P. M. Henry, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 439.
- [9] a) Y. Li, D. Song, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2962; b) A. Wang, H. Jiang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3846; c) C. P. Park, J. H. Lee, K. S. Yoo, K. W. Jung, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2450; d) Y.-B. Kang, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3658.
- [10] G. Liu, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7179.
- [11] S. Qiu, T. Xu, J. Zhou, Y. Guo, G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2856.
- [12] E. H. P. Tan, G. Lloyd-Jones, J. N. Harvey, A. J. J. Lennox, B. M. Mills, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9602.
- [13] a) R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 41; b) H. E. Bryndza, T. Wilson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163; c) J. P. H. Collman, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organometallic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [14] a) C. Chevrin, J. Le Bras, F. Hémin, J. Muzart, *Synthesis* **2005**, 2615; b) E. Thiery, C. Chevrin, J. Le Bras, D. Harakat, J. Muzart, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1859; c) M. J. Schultz, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1460; d) Y. Zhang, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3076; e) K. H. Jensen, T. P. Pathak, Y. Zhang, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17074; f) K. H. Jensen, J. D. Webb, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17471.
- [15] a) A. Iglesias, E. G. Pérez, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8109; b) K. Muñiz, J. Kirsch, P. Chávez, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 689.
- [16] Das 4-Methylderivat reagiert bei der entsprechenden Diaminierung, allerdings konnte das Produkt (anhand von <sup>1</sup>H-NMR und HR-MS identifiziert) bislang nicht von einem unbekannten Nebenprodukt getrennt werden.
- [17] CCDC 869379 (**2i**), 869380 (**2a**), 869381 (**2d**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [18] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 654.
- [19] J. L. Brice, J. E. Harang, V. I. Timokhin, N. R. Anastasi, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2868.
- [20] a) C. Röben, J. A. Souto, Y. González, A. Lishchynskiy, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9478; b) J. A. Souto, Y. González, Á. Iglesias, D. Zian, A. Lishchynskiy, K. Muñiz, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1103.
- [21] a) A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828; b) U. Nettekoven, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1166.
- [22] Diese entscheidende Rolle der Benzylposition kann auch erklären, weshalb dialkylsubstituierte Alkene wie (Z)-2-Hepten unter den gegenwärtigen Bedingungen lediglich komplexe Produktmischungen liefern. Unter den Diaminierungsbedingungen erfährt (Z)-Stilben eine schnelle Umwandlung in sein unreaktives E-Isomer.
- [23] Á. Iglesias, R. Álvarez, A. R. de Lera, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2225.
- [24] Der Mechanismus einer reduktiven S<sub>N</sub>2-Eliminierung aus  $\sigma$ -Alkylpalladium(IV)-Intermediaten ist grundsätzlich akzeptiert: siehe Lit. [5b, 10, 11] sowie a) P. A. Sibbald, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1147; b) P. A. Sibbald, C. F. Rosewall, R. D. Swartz, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15945; c) A. V. Pawlikowski, A. D. Getty, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10382.
- [25] J.-E. Bäckvall, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 163.
- [26] Ausgewählte Beispiele: a) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285; b) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931; c) C. A. Sandoval, F. Bie, A. Matsuoka, Y. Yamaguchi, H. Naka, Y. Li, K. Kato, N. Utsumi, K. Tsutsumi, T. Ohkuma, K. Murata, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 806; d) F. G. Gelalcha, B. Bitterlich, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7293; e) A. V. Malkov, L. Czemers, D. A. Malyshev, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3350; f) S. Jautze, P. Seiler, R. Peters, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1430; g) T. Arai, R. Takashita, Y. Endo, M. Watanabe, A. Yanagisawa, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4903; h) J. E. D. Martins, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1250; i) S. Gosiewska, R. Soni, G. J. Clarkson, M. Wills, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4214; j) L. Peng, X.-Y. Xu, L.-L. Wang, J. Huang, J.-F. Bai, Q.-C. Huang, L.-X. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1849; k) H. Huang, K. Zhu, W. Wu, Z. Jin, J. Ye, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 461; l) F. Yu, X. Sun, Z. Jin, S. Wen, X. Liang, J. Ye, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4589.