

## 79. Enantioselektive Synthese von Allyl-, Propargyl- und 4-En-2-ynyl-aminen durch 1,2-Addition von Organocer-Reagenzien an chirale Aldimine

von Dieter Enders\* und Jürgen Schankat

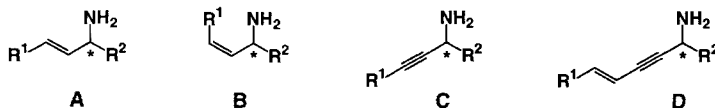
Institut für Organische Chemie, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule,  
Professor-Pirlet-Strasse 1, D-52074 Aachen

(3.1.95)

### Enantioselective Synthesis of Allyl-, Propargyl-, and 4-En-2-ynyl-amines via 1,2-Addition of Organocerium Reagents to Chiral Aldehyde Imines

(*E*)- and (*Z*)-Allyl-, propargyl-, and 4-en-2-ynyl-amines **5** and **14**, useful bifunctional building blocks and of pharmaceutical interest, are synthesized in high enantiomeric purity (e.e.  $\geq 97\%$ ). Key step is the diastereoselective 1,2-addition (d.e. 86 to  $\geq 98\%$ ) of organocerium reagents to chiral  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde imines **3** or **8** to produce adduct amines **4** and **9** (Schemes 1 and 4, resp.). The propargylamine **9** is a substrate for Pd-catalyzed coupling with alkenyl halides to produce the enynylamine **11a** and the thienyl-substituted alkynylamine **11b**. The chiral auxiliary (*S,S*)-**2** is removed from **4** and **11** in 3 steps affording the title compounds **5** and **14**. Diastereoisomer enrichment of the hydrochloride of **6** by crystallization is possible.

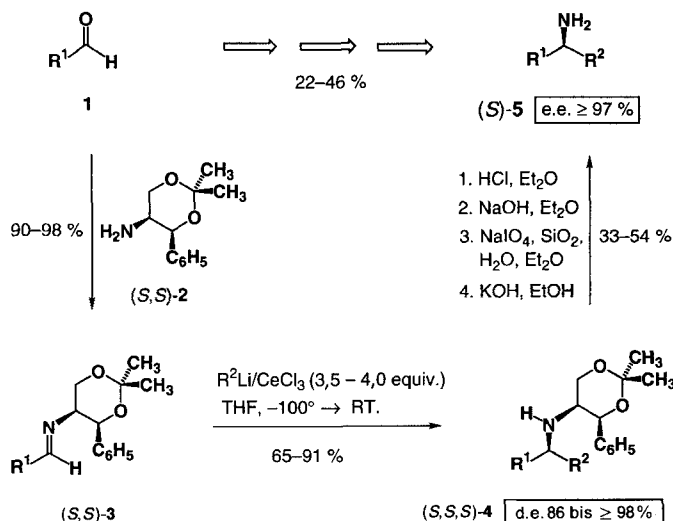
**Einleitung.** – Enantiomerenreine bifunktionelle (*E*)- und (*Z*)-Allylamine **A** bzw. **B**, Propargylamine **C** und 4-En-2-ynyl-amine **D** sind sowohl als chirale Synthese-Bausteine als auch als Teilstrukturen von Naturstoffen und biologisch aktiven Wirkstoffen Gegenstand der synthetischen und pharmazeutischen Forschung [1]. Grosse Fortschritte wurden in den letzten Jahren auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese von Homoallyl-aminen unter (C–C)-Verknüpfung mit Allylmetall-Reagenzien erzielt [2]. Dagegen sind nur wenige praktikable asymmetrische Synthesen für Allylamine bekannt. Über hohe Enantiomerenüberschüsse wurde bei allylischen Aminierungen [3] unter (C–N)-Verknüpfung und für Zirkonium-unterstützte Verknüpfungen von Aminen mit Alkinen [4] berichtet. Die regio- und diastereoselektive 1,2-Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte aza-analoge Carbonyl-Verbindungen wie Imine [5], Hydrazone [6], Oxazolidine [7], Eisentricarbonyl-Komplexe [8] und Nitronen [2e] ist teilweise unter stereochemischen oder präparativen Aspekten noch nicht optimal ausgebaut. Enantiomerenreine Propargylamine und 4-En-2-ynyl-amine werden überwiegend durch chemische Transformation aus chiralen Aminoaldehyden [1g] oder Propargylalkoholen [1e] hergestellt. Die von Kolb und Barth [9] veröffentlichte Alkylierung von metallierten chiralen Amidinen liefert Propargylamine mit zu niedrigen Enantiomerenüberschüssen. Auch die asymmetrische mikrobiologische [10] oder katalytische regioselektive Reduktion [11] der (C=N)-Bindung zur Herstellung ungesättigter Amine ist nur vereinzelt beschrieben.



**Ergebnisse und Diskussion.** – Wir berichteten kürzlich in einer vorläufigen Mitteilung [12] über die enantioselective Synthese von Allyl- und Propargylaminen, ausgehend von einfachen Aldehyden **1**, wie z. B. Propargyl- und Zimtaldehyd, dem käuflichen chiralen Hilfsstoff (+)-(*S,S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan-5-amin ((*S,S*)-**2**) [13a]<sup>1)</sup> und Organocer-Reagenzien. Hier beschreiben wir nun weitere Beispiele, Varianten und experimentelle Details der enantioselectiven Synthese ungesättigter Amine durch 1,2-Addition an Aldimine. Auf die Herstellung der Organocer-Reagenzien, die Pd-katalysierte Kuppelung von Alkenyl-Halogeniden an Zwischenstufen zur Herstellung von 1-En-3-in-aminen und die selektive Hydrierung von Propargylaminen zu (*Z*)-Allylaminen wird hierbei besonders eingegangen.

Schlüsselschritt des Verfahrens ist die regio- und hochdiastereoselektive 1,2-Addition der Organocer-Reagenzien bei  $-100^{\circ}$  an die ( $C=N$ )-Bindung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Imine (*S,S*)-**3** ( $R^1 = \text{PhCH=CH}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ,  $t\text{-BuC}\equiv\text{C}$ ), die aus den ungesättigten Aldehyden **1** und dem chiralen Auxiliar (*S,S*)-**2** in hohen Ausbeuten erhältlich sind (*Schema 1*)<sup>2)</sup>. Die

Schema 1. Enantioselective Synthese von Propargyl- und Allylaminen **5**<sup>a)</sup>



<sup>a)</sup>  $R^1 = (E)\text{-PhCH=CH}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ,  $(t\text{-Bu})\text{C}\equiv\text{C}$ ;  $R^2 = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Bu}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ,  $(t\text{-Bu})\text{Me}_2\text{SiO}(\text{CH}_2)_3$  (s. *Tab. 1*).

Addukt-Amine (*S,S,S*)-**4** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten von 65–91% und hohen Diastereoisomerenüberschüssen (d.e. 86 bis  $\geq 98\%$ , *Tab. 1*) erhalten. Organocer-Reagenzien zeichnen sich durch hohe Nucleophilie bei geringer Basizität und ausgezeichneter 1,2/1,4-Regioselektivität aus. Sie wurden nach einem Verfahren von *Imamoto et al.* aus den *Grignard*-Verbindungen (bei  $0^{\circ}$ ) oder Organolithium-Verbindungen (bei  $-78^{\circ}$ ) in

<sup>1)</sup> Verbindung (*S,S*)-**2** wurde von *Weinges et al.* als chiraler Hilfsstoff zur asymmetrischen *Strecker*-Synthese verwendet (cf. [13b]) und hat sich auch in Form des *N*-Methyl-Derivats bei anderen enantioselectiven Synthesen bewährt (cf. [13c, d]).

<sup>2)</sup> Über unsere früheren asymmetrischen Synthesen von Aminen s. [3e–h] und [15].

Tab. 1. Durch nucleophile 1,2-Addition von Organocer-Reagenzien an die chiralen Imine (S,S)-3 hergestellte Allyl- und Propargylamine 5

|                 | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                                                    | 4                       |                | 5                       |                                                           | e.e. [%]<br>b) |
|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|
|                 |                 |                                                                   | Ausbeute [%]<br>(3 → 4) | d.e. [%]<br>a) | Ausbeute [%]<br>(1 → 5) | [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup><br>(c, CHCl <sub>3</sub> ) |                |
| a               | (E)-PhCH=CH     | Me                                                                | 81                      | 86 (S,S,S)     | 40                      | -26,6 (1,1)                                               | ≥ 98 (S)       |
| a <sup>c)</sup> | (E)-PhCH=CH     | Me                                                                | 87                      | 97 (R,S,S)     | 46                      | +25,9 (0,9) <sup>d)</sup>                                 | 97 (R)         |
| b               | (E)-PhCH=CH     | Bu                                                                | 82                      | 97 (S,S,S)     | 26                      | -13,6 (1,0)                                               | ≥ 98 (S)       |
| c               | PhC≡C           | Me                                                                | 84                      | ≥ 98 (S,S,S)   | 37                      | -27,5 (0,8)                                               | ≥ 98 (S)       |
| d               | PhC≡C           | Et                                                                | 91                      | ≥ 98 (S,S,S)   | 41                      | +12,0 (1,2)                                               | ≥ 98 (S)       |
| e               | PhC≡C           | Bu                                                                | 88                      | 92-98 (S,S,S)  | 36                      | +19,7 (1,0)                                               | 97 (S)         |
| e <sup>e)</sup> | PhC≡C           | Bu                                                                | 87                      | 92 (R,R,R)     | 33                      | -19,9 (1,1)                                               | 97 (R)         |
| f               | PhC≡C           | ( <i>t</i> -Bu)Me <sub>2</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | 65                      | ≥ 98 (S,S,S)   | 22 <sup>f)</sup>        | -9,7 (0,8)                                                | ≥ 98 (S)       |
| g               | PhC≡C           | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>                                | 91                      | ≥ 95 (S,S,S)   | 32                      | -66,3 (0,7)                                               | ≥ 98 (S)       |
| h               | <i>t</i> -BuC≡C | Me                                                                | 79                      | ≥ 98 (S,S,S)   | 44 <sup>g)</sup>        | -13,8 (1,1)                                               | ≥ 98 (S)       |

a) Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie (OV-1-CB, FID) bestimmt; die absolute Konfiguration ist in Klammern angegeben.b) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch über die MTPA-Amide bestimmt; die absolute Konfiguration ist in Klammern angegeben.

c) Addition von MeLi an das chirale Imin (S,S)-3a.

d) Drehwert in Benzol [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +9,0 (c = 1,5).

e) Als chiraler Hilfsstoff wurde (R,R)-2 verwendet.

f) R<sup>2</sup> = HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

g) Isolierung des Hydrochlorids desamins 5h.

*situ* hergestellt [14]. Organolithium- und Grignard-Verbindungen ohne vorherige Zugabe von  $\text{CeCl}_3$  zeigten dagegen nur geringe 1,2/1,4-Regioselektivität. Nur MeLi addierte regio- und diastereoselektiv an das chirale Zimtimin (*S,S*)-**3a** ( $\text{R}^1 = \text{PhCH}=\text{CH}$ ), wobei im Vergleich mit dem Methylcer-Reagenz ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ ; (*S,S,S*)-**4a**, d.e. 86%) das andere Diastereoisomer (*R,S,S*)-**4a** (d.e. 97%) mit (*R*)-Konfiguration am neu erzeugten stereogenen Zentrum entstand. Die Umkehrung der Diastereoseiten-Differenzierung nur durch Wechsel des Organometall-Reagenzes ist auch bei anderen diastereoselektiven nucleophilen Additionen beobachtet worden [16]. Das Allylcer-Reagenz ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl/CeCl}_3$ ; (*S,S,S*)-**4g**) addierte in ausgezeichneter Ausbeute (91%) und mit hohem Diastereoisomerienüberschuss (d.e.  $\geq 95\%$ ) an (*S,S*)-**3b** ( $\text{R}^1 = \text{PhC}\equiv\text{C}$ ). Auch das funktionalisierte Nucleophil {3-[(*tert*-Butyl)dimethylsilyloxy]propanyl}lithium, das aus dem Iodid [17] durch Halogen-Metall-Austausch [18] hergestellt wurde, addierte nach Überführung in das entsprechende Organocer-Reagenz hochdiastereoselektiv an (*S,S*)-**3b** unter Bildung von (*S,S,S*)-**4f** (d.e.  $\geq 98\%$ ).

Veränderungen der Stöchiometrie und der Temperatur bei der Herstellung des Methylcer-Reagenzes ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ ) hatten einen grossen Einfluss auf die Ausbeute und Diastereoselektivität bei der nucleophilen Addition an (*S,S*)-**3a** bei  $-100^\circ$  (Tab. 2). Mindestens 2 equiv. ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ ) wurden für den vollständigen Umsatz benötigt, wobei bei der Verwendung von 3,5–4,0 equiv. Methylcer-Reagenz das beste Ausbeute/Diastereoisomerienüberschuss-Verhältnis beobachtet wurde (Exper. 1–5). Die Diastereoselektivität lässt sich verbessern, wenn das Methylcer-Reagenz nach Herstellung bei  $-78^\circ$  kurz auf  $0^\circ$  erwärmt wird, bevor es bei  $-100^\circ$  addiert wird (d.e. 94%, Exper. 6; vgl. Exper. 4). Das analog bei  $0^\circ$  hergestellte 'Trimethylcer-Reagenz' (3  $\text{MeLi/CeCl}_3$ ) zeigte dieselbe Verbesserung der Diastereoselektivität (d.e. 94%, Exper. 7). 'Trimethylcer-Reagenz', das bei  $-78^\circ$  hergestellt und nicht auf  $0^\circ$  erwärmt wurde, addierte unter Bildung von (*R,S,S*)-**4a** (d.e. 81%, Exper. 8). Diese Diastereoselektivität ist ein Hinweis auf die Existenz von nicht umgesetztem MeLi, da dieses die (*R*)-Konfiguration am neuen stereogenen Zen-

Tab. 2. Variation der Stöchiometrie und Temperatur bei der Herstellung der Methylanthanoid-Reagenzien und deren 1,2-Addition (bei  $-100^\circ$ ) an das chirale Imin (*S,S*)-**3a** zur Herstellung des Addukt-Amins **4**

| Exper. | Methylanthanoid-Reagenz [mol-equiv. <sup>b</sup> ] | <b>4</b>            |                            |
|--------|----------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|
|        |                                                    | Ausbeute [%]        | d.e. [%] <sup>b</sup>      |
| 1      | 1,5 ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ )                       | <sup>c</sup> )      | –                          |
| 2      | 2,0 ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ )                       | 75                  | 89 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 3      | 3,0 ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ )                       | 81                  | 71 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 4      | 3,5–4,0 ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ )                   | 82                  | 85 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 5      | 6,0 ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ )                       | 72                  | 67 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 6      | 3,5 ( $\text{MeLi/CeCl}_3$ ) <sup>d</sup>          | 74                  | 94 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 7      | 2,0 (3,0 $\text{MeLi/CeCl}_3$ ) <sup>d</sup>       | 74                  | 94 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 8      | 2,0 (3,0 $\text{MeLi/CeCl}_3$ )                    | n.b. <sup>e</sup> ) | 81 ( <i>R,S,S</i> )        |
| 9      | 3,5 ( $\text{MeMgI/CeCl}_3$ )                      | 62                  | $\geq 98$ ( <i>S,S,S</i> ) |
| 10     | 3,5 ( $\text{MeLi/LaCl}_3$ )                       | 83                  | 80 ( <i>S,S,S</i> )        |
| 11     | 3,5 ( $\text{MeLi/YbCl}_3$ )                       | <sup>f</sup> )      | –                          |

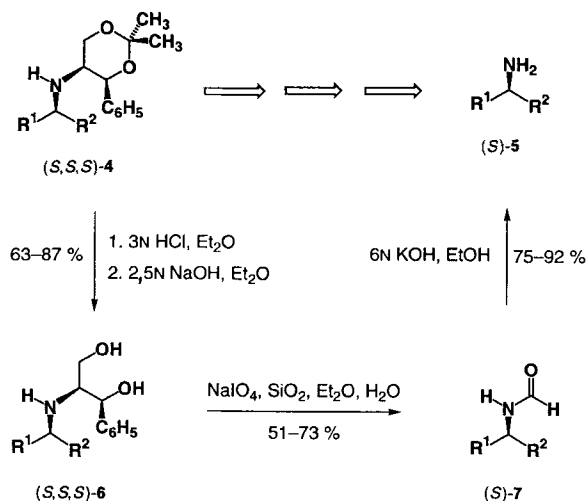
<sup>a</sup>) Mol-equiv. bezüglich (*S,S*)-**3a**. <sup>b</sup>) Durch Gaschromatographie (*OV-1-CB*, FID) bestimmt; die absolute Konfiguration ist in Klammern angegeben. <sup>c</sup>) Gemäss GC wurden 5% **4** gebildet. <sup>d</sup>) Das Methylcer-Reagenz wurde nach Herstellung bei  $-78^\circ$   $\frac{1}{2}$  h bei  $0^\circ$  gerührt und dann bei  $-100^\circ$  addiert. <sup>e</sup>) Ausbeute nicht bestimmt. <sup>f</sup>) Keine Reaktion.

trum herbeiführt (s. *Tab. 1*). Die anderen verwendeten Organocer-Reagenzien können nicht auf 0° erwärmt werden, weil sie sich unter Eliminierung von H–C( $\beta$ ) zersetzen [15a,b,d,e]. Hohe Diastereoselektivität bei geringerer Ausbeute (62%) zeigte das Methylcer-Reagenz, welches aus MeMgI und CeCl<sub>3</sub> bei 0° hergestellt wurde (d.e.  $\geq 98\%$ , *Exper. 9*). Die Addition des Methylthallan-Reagenzes (MeLi/LaCl<sub>3</sub>) führte zu ähnlichen Additionsergebnissen (d.e. 80%, *Exper. 10*) wie das analog hergestellte Methylcer-Reagenz (*Exper. 4*). Das Methylytterbium-Reagenz (MeLi/YbCl<sub>3</sub>) addierte dagegen nicht an (*S,S*)-**3a** (*Exper. 11*).

Aufgrund von NOE-Messungen an (*S,S*)-**3a,b** und an ähnlichen Iminen mit (*S,S*)-**2** als chiralem Hilfsstoff ist bekannt [13b] [19], dass die Ph-Gruppe im Auxiliar äquatorial und die Imin-Gruppe axial ausgerichtet ist. (*S,S*)-**3a** (R<sup>1</sup> = PhCH=CH) entstand ausschliesslich als Isomer mit (*E*)-Konfiguration, wohingegen (*S,S*)-**3b** (R<sup>1</sup> = PhC $\equiv$ C) als (*E/Z*)-Isomerengemisch vorlag [20]. Wir glauben, dass die äquatorial-ständige Ph-Gruppe im chiralen Hilfsstoff, die die *Si*-Seite der axial am 1,3-Dioxanring stehenden Imin-Gruppe abschirmt, Organolithium-Verbindungen zwingt, von der *Re*-Seite anzugreifen. Bei der Additionsreaktion von Organocer-Reagenzien könnte die strukturelle Änderung des Imins durch Koordination des oxophilen Ce-Atoms von der *Re*-Seite mit den O-Atomen des Dioxan-Ringes und dem N-Atom so ausgeprägt sein, dass die *Si*-Seite nicht mehr sterisch abgeschirmt ist und ein zweites equiv. Organocer-Reagenz von dieser Seite die (C=N)-Bindung angreift. Genauere Aussagen über den Reaktionsmechanismus, etwa im Sinne von Chelat/Nicht-Chelat-Kontrolle [21], wären trotz der vorliegenden Ergebnisse zu spekulativ, da über die Struktur der Organocer-Reagenzien praktisch nichts bekannt ist [22].

Die Abspaltung des chiralen Hilfsstoffs von den Addukt-Aminen **4** erfolgte in drei Stufen (*Schema 2*). Als erstes wurde das Isopropyliden-Acetal mit HCl/Et<sub>2</sub>O gespalten,

Schema 2. Abspaltung des chiralen Hilfsstoffs (*S,S*)-**2**<sup>a)</sup>

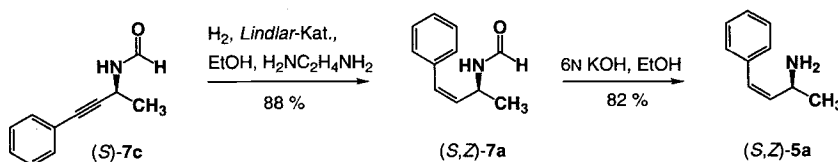


<sup>a)</sup> R<sup>1</sup> = (*E*)-PhCH=CH, PhC $\equiv$ C, (*t*-Bu)C $\equiv$ C; R<sup>2</sup> = Me, Et, Bu, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, (*t*-Bu)Me<sub>2</sub>SiO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (s. *Tab. 1*).

wobei die entstehenden Amino-diole **6** als Hydrochloride anfielen und nur die (*S,S,S*)-Diastereoisomere der Hydrochloride auskristallisierten, wodurch die Diastereoisomerenüberschüsse auf  $\geq 97\%$  stiegen. Nach Freisetzung der Amino-diole **6** mit NaOH/Et<sub>2</sub>O wurden diese nach einer modifizierten Vorschrift von *Vo-Quang* und Mitarbeitern [23] oxidativ mit NaIO<sub>4</sub> zu den Formamiden **7**, Formaldehyd und Benzaldehyd gespalten. Als Nebenprodukt entstand vermutlich aus dem Edukt **6** und Formaldehyd ein Cyclisierungsprodukt (Oxazolidin [20]<sup>3</sup>). Die Nebenprodukt-Bildung liess sich jedoch durch hohe Verdünnung (Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O, jeweils 200 ml/mmol **6**) und einem Überschuss an NaIO<sub>4</sub> (17 equiv.) zurückdrängen. Die Durchführung der Amino-diol-Spaltung mit NaIO<sub>4</sub> in wässrigem MeOH und Methylamin [2e,n], welches den Formaldehyd als Imin band, führte zu schlechteren Ausbeuten. Abschliessende Verseifung von **7** mit KOH/EtOH lieferte die chiralen Propargyl- und Allylamine **5**, die über die Hydrochloride gereinigt werden konnten, in Gesamtausbeuten von 22–46% (*Schema 1*) und in nahezu enantiomerenreiner Form (e.e.  $\geq 97\%$ ).

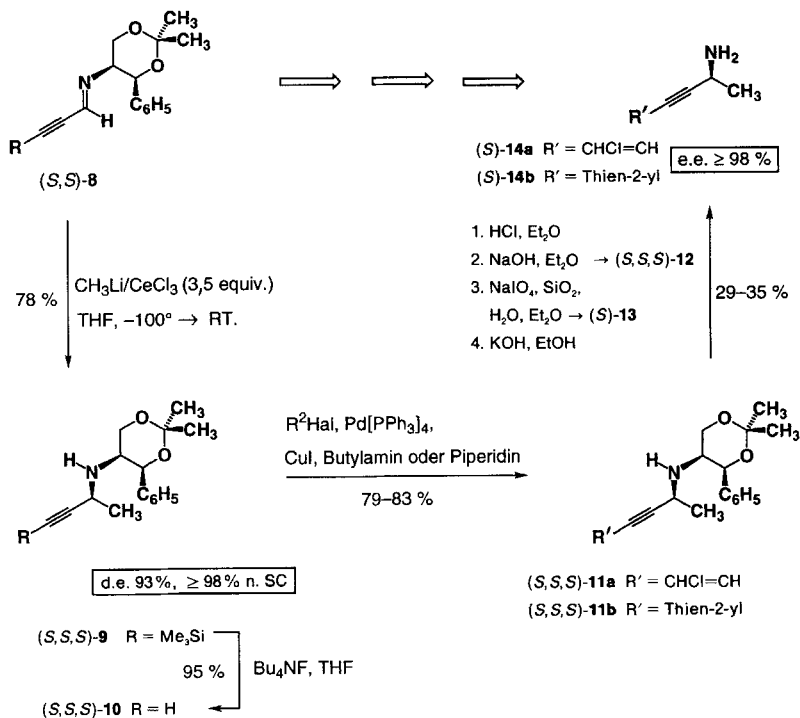
Neben den enantiomerenreinen (*E*)-Allylaminen (*S,E*)-**5a**, **b** und (*R,E*)-**5a** sind auch die entsprechenden (*Z*)-Allylamine zugänglich. Hierzu wurden die Propargylformamide (z. B. (*S*)-**7c**) mit H<sub>2</sub> (1 bar), *Lindlar*-Katalysator [24] und Ethylendiamin (*Z*)-selektiv hydriert und anschliessend in guter Gesamtausbeute von 72% in die (*Z*)-Allylamine (z. B. (*S,Z*)-**5a**) überführt (*Schema 3*).

Schema 3. Synthese des enantiomerenreinen (*Z*)-Allylamins (*S,Z*)-**5a**

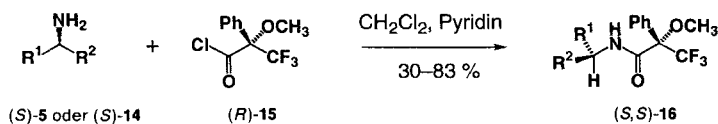


Die Kupplung von terminalen Alkinen (z. B. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)propargylamine [25]) mit verschiedenen Elektrophilen ist in der organischen Synthese von grosser Bedeutung. Hierbei ist die Pd-katalysierte Kupplung von Alkenyl-halogeniden mit Kupfer(I)-acetylenen (hergestellt *in situ* aus terminalen Alkinen, Base und CuI) ausführlich beschrieben [26]. In der hier vorgestellten Synthesevariante wurde zunächst das Methylcer-Reagenz (MeLi/CeCl<sub>3</sub>) mit 78% Ausbeute und hohem Diastereoisomerenüberschuss ((*S,S,S*)-**9**, d.e. 93%) an das Me<sub>3</sub>Si-geschützte Imin **8** addiert. Das Addukt-Amin **9** wurde durch Säulenchromatographie (SC) vom Unterschussdiastereoisomer abgetrennt und durch Reaktion mit Bu<sub>4</sub>NF/THF in das terminale Alkinylamin **10** übergeführt. Umsetzung von **10** mit 1,2-Dichloroethylen oder 2-Iodothiophen lieferte **11a** und **11b** in guten Ausbeuten von 79–83%. Bei den Kupplungsreaktionen wurde [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Katalysator sowie CuI und Butylamin oder Piperidin als Base eingesetzt. Nach Abspaltung des chiralen Hilfsstoffs wurden die Propargylamine **14** bzw. 4-En-2-ynyl-amine enantiomerenrein isoliert (e.e.  $\geq 98\%$ , *Schema 4*).

<sup>3</sup>) Über eine ähnliche Nebenprodukt-Bildung berichteten *Chang* und *Coates* (cf. [2e]).

Schema 4. *Pd*-Katalysierte Alkenylierung und Arylierung von **10** und Isolierung des enantiomerenreinen 4-En-2-ynylamins **14a** und des substituierten Propargylamins **14b**<sup>a)</sup>

Die d.e.-Werte der Diastereoisomeren **4** konnten NMR-spektroskopisch und gas-chromatographisch bestimmt werden, sie lagen zwischen 86 und  $\geq 98\%$ . Die Enantiomerenüberschüsse der Amine **5** (e.e.  $\geq 97\%$ ) wurden durch Umsetzung mit 3,3,3-Tri-fluoro-2-methoxy-2-phenylpropionsäure-chlorid (MTPA-Cl) **15** zu den MTPA-Amiden **16** [27] bestimmt ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, GC; *Schema 5*).

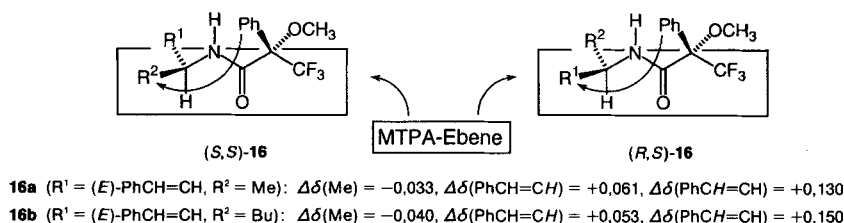
Schema 5. Herstellung der MTPA-Amide **16**

<sup>a)</sup>  $\text{R}^1 = (E)\text{-PhCH=CH}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ,  $(t\text{-Bu})\text{C}\equiv\text{C}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Bu, CH}_2=\text{CHCH}_2$ ,  $(t\text{-Bu})\text{Me}_2\text{SiO}(\text{CH}_2)_3$  (s. *Tab. 1*).

Einige der zum Vergleich benötigten racemischen Amine wurden nach folgenden Verfahren hergestellt. Das Allylamin *rac*-**5a** wurde durch Reduktion des entsprechenden Oxims mit  $\text{NaBH}_4/\text{MoO}_3$  [28] erhalten, das Allylamin *rac*-**5b** dagegen durch Addition von  $\text{BuLi/CeCl}_3$  an 'Zimtaldehyd-*N*-trimethyl-silylimin' [29]. Die Propargylamine *rac*-**5c-e** und *rac*-**5h** wurden in Anlehnung an die Vorschrift von *Mitsunobu et al.* [30] zur

Herstellung primärer Amine aus den entsprechenden Alkoholen synthetisiert, die durch Addition von Organocer-Reagenzien an Phenylpropargylaldehyd bzw. (*tert*-Butyl)propargylaldehyd hergestellt wurden. Beide Enantiomere der Amine **5** können wahlweise durch Verwendung von (*S,S*)-**2** oder (*R,R*)-**2** als chiraleten Hilfsstoff erhalten werden (z. B. **5e**). Die angegebenen absoluten Konfigurationen basieren auf dem polarimetrischen Vergleich der Drehwerte für **5a** [31] und dem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Vergleich der chemischen Verschiebungen der MTPA-Amide **15**. Die absolute Konfiguration von  $\alpha$ -substituierten primären Aminen wurde nach einem Verfahren von *Kakisawa et al.* [32] durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Vermessung der entsprechenden MTPA-Amide bestimmt.

Bei diesem Verfahren unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen gleicher Protonen unterschiedlicher Diastereoisomere der MTPA-Amide **16**. Signale von Protonen, die auf der gleichen Seite der MTPA-Ebene liegen wie der Ph-Ring an C(2), werden durch den diamagnetischen Effekt des Ph-Ringes hochfeldverschoben (Fig.). In der Figur sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen von (*S,S*)-**16a,b** und (*R,S*)-**16a,b** ( $\Delta\delta = \delta(S,S) - \delta(R,S)$ ) angegeben, die die nach Drehwertvergleich angenommene absolute Konfiguration bestätigen.



Figur. Bestimmung der absoluten Konfiguration durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Vermessung der MTPA-Amide **16**

Das hier beschriebene Verfahren der regio- und diastereoselektiven, nucleophilen 1,2-Addition von Organocer-Reagenzien an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte chirale Imine eröffnet einen allgemeinen, (C–C)-verknüpfenden Zugang zu nahezu enantiomerenreinen Propargyl-, 4-En-2-ynyl- und (*E*)- bzw. (*Z*)-Allylaminen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Leibniz-Preis) unterstützt. Wir danken den Firmen *Boehringer Mannheim GmbH*, *Degussa AG*, *BASF AG*, *Bayer AG* und *Hoechst AG* für Chemikalienspenden.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** Alle Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien und Lsgm. wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Ar-Atmosphäre durchgeführt, wobei Flüssigkeiten mit Spritze durch ein Septum und Feststoffe im Ar-Gegenstrom zugegeben wurden. Lsgm. wurden durch Destillation über Trockenmittel wie folgt gereinigt: THF und Et<sub>2</sub>O unter Ar über Na mit Benzophenon als Indikator, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über CaCl<sub>2</sub> (und für die Herstellung der MTPA-Amide über CaH<sub>2</sub>), Petrolether (PE) über CaCl<sub>2</sub> und MeOH über Magnesiummethanolat. Die verwendeten Reagenzien wurden anal. rein eingesetzt. Anal. DC: 20 × 20 cm DC-Fertigplatten, Kieselgel 60, *F<sub>254</sub>* (Schichtdicke 0,25 mm; *E. Merck & Co.*, Darmstadt, Deutschland); Sichtbarmachen unter UV-Lampe (254 nm) oder durch Besprühen mit 5% ethanolischer Molybdatophosphorsäure-Lsg. und anschließendem Erhitzen im Heissluftstrom. 'Flash'-Chromatographie (FC): Kieselgel 60 (0,040–0,063 mm; *E. Merck & Co.*, Darmstadt, Deutschland). Gas-Chromatographie (GC): *Siemens Sichromat 2* und *3*, Detektor FID 320°, Kapillarsäule *OV-1-CB* und *SE-54* (beide 'fused silica', Innendurchmesser 0,25 mm, 25 m), *SE-30* ('fused silica', Innendurchmesser 0,32 mm, 50 m). Schmelzpunkte: *Tottoli*-Schmelzpunktapparat, *Büchi 510*. Drehwerte ( $[\alpha]_D$ ): *Perkin-Elmer-P-241*-

Polarimeter; wenn nicht anders angegeben, in  $\text{CHCl}_3$ . IR-Spektren: *Perkin-Elmer FT-IR 1750* und *Perkin-Elmer 1420*; Feststoffe als KBr-Pressling, Flüssigkeiten als Film; charakteristische Banden in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR: in  $\text{CDCl}_3$  oder ( $\text{D}_6$ )DMSO;  $\text{SiMe}_4$  als interner Standard; chemische Verschiebungen in ppm ( $\delta$ ),  $J$  in Hz;  $kB$  = komplexer Bereich bei ( $Z/E$ )- und *cis/trans*-Isomerenmischungen (Imine oder Formamide) und Diastereoisomerenmischungen werden die chemischen Verschiebungen (und evtl.  $J$ ) des Unterschuss-Isomers in Klammern angegeben;  $^1\text{H}$ : *Varian VXR-300* (300 MHz) oder *Unity 500* (500 MHz);  $^{13}\text{C}$ : *Varian VXR-300* (75 MHz) oder *Unity 500* (125 MHz). MS: *Varian MAT 212 EI* (70 eV);  $m/z$  (rel. %). GC/MS: *Varian 3700*, Säule *FS 15*;  $m/z$  (rel. %).

*Chirale Imine (S,S)-3: Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) A.* Zu einer Lsg. von (4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan-5-amin ((*S,S*)-**2**; 0,07–0,21 mol) in Cyclohexan (100 ml/0,1 mol) wird Aldehyd **1** (0,07–0,21 mol) bei RT. gegeben. Die Lsg. wird 2 h unter dem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, in  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 ml) aufgenommen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Eindampfen ergibt Imin (*S,S*)-**3** (gelbe Öle), das durch Destillation i. HV. ( $\leq 0,01$  Torr) gereinigt wird.

*Addukt-Amine 4: AAV B.*  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (16–40 mmol) wird in einem *Schlenk*-Kolben 2–6 h bei  $140^\circ/0,5$  Torr getrocknet. Nach dem Abkühlen unter Ar auf RT. wird trockenes THF (3–4 ml/mmol  $\text{CeCl}_3$ ) unter Rühren zugegeben und die farblose  $\text{CeCl}_3/\text{THF}$ -Suspension in einem Ultraschallbad 2 h unter Ar beschallt. Unter Ar wird 1 equiv.  $\text{R}^2\text{Li}$  (ca. 1,5M in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder Hexan) bei  $-78^\circ$  oder 1 equiv. *Grignard*-Verbindung (ca. 0,5M in THF) bei  $0^\circ$  zu der Lsg. getropft und bei dieser Temp. noch 2 h gerührt. Zur jetzt kanariengelben Suspension wird bei  $-100^\circ$  eine Lsg. des Imins **3** (4,0–11,4 mmol, 3,5–4,0 equiv. Cer-Reagenz/**3**) in THF (5 ml/mmol **3**) langsam zugetropft. Die Lsg. wird noch 1 h gerührt, innerhalb von ca. 12 h auf  $-10$  bis  $0^\circ$  aufgewärmt und dann durch Zugabe von ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (1 ml/mmol  $\text{CeCl}_3$ ) neutralisiert, die org. Phase abdekantiert und der zurückbleibende gelbe Rückstand mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  farblos gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. FC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:2 oder 1:4) liefert das Addukt-Amin **4** (hellgelbe Öle). Die Diastereoisomerenüberschuss-Bestimmung durch GC und NMR-Spektroskopie erfolgt vor der FC.

*Stöchiometrische Studie der Addition von MeLi/CeCl<sub>3</sub> an (S,S)-3a (Tab. 2).* Alle *Exper.* werden in bezug auf (*S,S*)-**3a** in 4 mmol-Massstab durchgeführt. Die *Exper. 1–5* werden mit 1,5–6,0 mmol Methylcer-Reagenz gemäss *AAV B* ausgeführt. *Exper. 6* wird gemäss *AAV B* vorbereitet, wobei nach Zugabe von MeLi (8,75 ml, 14 mmol) zur  $\text{CeCl}_3/\text{THF}$ -Suspension (14 mmol  $\text{CeCl}_3$  in 56 ml THF) bei  $-78^\circ$  diese durch Entfernen des Kältebades auf  $0^\circ$  erwärmt und  $\frac{1}{2}$  h bei  $0^\circ$  gerührt wird. Nach Abkühlen auf  $-100^\circ$  wird die Reaktion analog *AAV B* beendet. In *Exper. 7* wird das 'Trimethylcer-Reagenz' durch Zugabe von MeLi (24 mmol) zu einer  $\text{CeCl}_3/\text{THF}$ -Suspension (8 mmol  $\text{CeCl}_3$  in 32 ml THF) hergestellt und analog zu *Exper. 6* weiter umgesetzt. In *Exper. 8* wird das 'Trimethylcer-Reagenz' analog zu *Exper. 7*, jedoch ohne Erwärmen der Methylcer-Suspension auf  $0^\circ$ , eingesetzt. In *Exper. 9* wird MeMgI (14 mmol) in THF (32 ml) bei  $0^\circ$  zu einer  $\text{CeCl}_3/\text{THF}$ -Suspension (14 mmol  $\text{CeCl}_3$  in 56 ml THF) gegeben und wie in *AAV B* beschrieben weiter umgesetzt. In den *Exper. 10* und *11* wird zur Herstellung des Methylanthanoid-Reagenzes  $\text{CeCl}_3$  (14 mmol) gegen die entsprechende Menge  $\text{LaCl}_3$  und  $\text{YbCl}_3$  ausgetauscht und wie in *Exper. 4* umgesetzt.

*Amino-diole 6: AAV C.* Zu 0,1M **4** in  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $0^\circ$  die gleiche Volumenmenge 3N wässr. HCl (30 equiv.) unter Rühren gegeben. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird die Lsg. zur vollständigen Kristallisation in den Kühlschrank gestellt (5 h bei  $2-5^\circ$ ). Nach dem Absaugen wird das Hydrochlorid von **6** durch Umkristallisation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  ca. 1:1) gereinigt und diastereoisomerenrein angereichert. Das Hydrochlorid wird mit 2,5N wässr. NaOH in das freie Amino-diol **6** überführt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert: farblose, stark viskose Öle oder nicht zu kristallisierende paraffinartige farblose Feststoffe.

*Formamide 7: AAV D.* Zu einem Zwei-Phasen-Lösungsmittelgemisch von **6** in  $\text{H}_2\text{O}$  (200 ml/mmol) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 ml/mmol) werden unter kräftigem Rühren  $\text{SiO}_2$  (1 g/g  $\text{NaIO}_4$ , Kieselgel 60, 40–63  $\mu\text{m}$ ) und 17 equiv.  $\text{NaIO}_4$  gegeben. Nach 2 h wird die org. Phase von der wässr. Phase, die noch mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert wird, abgetrennt. Die vereinigte org. Phase wird getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft und das Formamid **7** durch FC gereinigt ( $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  9:1): hellgelbe oder farblose Feststoffe, die aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  kristallisiert werden können.

*Amine 5: AAV E.* Formamide **7** in EtOH und 6N wässr. KOH (5 ml/mmol) werden bei RT. 12–48 h (DC-Kontrolle) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lsg. mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft: Amin **5** (analytisch nahezu reine gelbe oder rote Flüssigkeiten). Zur weiteren Reinigung, Lagerung und Analytik wird **5** durch Einleiten von HCl-Gas in eine  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lsg. in 5·HCl überführt. Alternativ kann (bei Aminen **5** mit niedrigen Sdp.) nach Beendigung der Reaktion die Lsg. mit 6N wässr. HCl versetzt werden. Nach Eindampfen der Lsg. wird der Rückstand aus  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  zum farblosen 5·HCl kristallisiert. Die Freisetzung von **5** aus den Hydrochloriden erfolgt durch Sättigung einer wässr. Lsg. von 5·HCl mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$ .

**MTPA-Amide 16:** *AAV F*. Zu einer Lsg. von **5** oder **14** (0,15–0,80 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml/mmol) werden (*R*)- oder (*S*)-MTPA-Cl (**15**; 1,0–1,3 equiv.) und Pyridin (*ca.* 2 equiv.) gegeben. Die Lsg. wird 16 h gerührt und dann mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 ml/mmol **5**) und 1*N* wässr. HCl (5 ml/mmol **5**) versetzt. Die org. Phase wird noch 2mal mit 1*N* wässr. HCl gewaschen. Dann wird die org. Phase mit ges. wässr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. und darauf mit ges. wässr. NaCl-Lsg. neutral gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. SC ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  2:1) liefert das MTPA-Amid **16** (gelbe Öle). Die Diastereoisomerenüberschuss-Bestimmung durch GC und NMR-Spektroskopie erfolgt vor der SC.

(+)-(4*S*,5*S*,E)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(3'-phenylprop-2'-en-1'-yliden)-1,3-dioxan-5-amin ( $R^1 = (E)$ -PhCH=CH; (*S,S*)-**3a**). Aus Zimtaldehyd (13,87 g, 0,105 mol) und (*S,S*)-**2** (21,76 g, 0,105 mol) nach *AAV A*: 33,0 g (98%). Gelbes Öl. Sdp. 180°/0,01 Torr.  $[\alpha]_D^{18} = +218,7$  ( $c = 1,12$ ). IR (Film): 3040–2800s (br.), 1630s, 1610s (C=N), 1500m, 1445s, 1375s, 1335m, 1265s, 1235s, 1200s, 1160s, 1120s, 1090s, 1050m, 1020m, 990s, 995m, 940m, 880m, 850s, 750s, 700s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 1,56 (*d*,  $J = 4,9$ ,  $\text{Me}_{\text{eq}}\text{-C}(2)$ ); 1,64 (*d*,  $J = 0,6$ ,  $\text{Me}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$ ); 3,33 (*m*, H-C(5)); 3,95 (*dd*,  $J = 12,2, 2,1$ ,  $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(6)$ ); 4,45 (*dd*,  $J = 11,9, 2,8$ ,  $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(6)$ ); 5,30 (*d*,  $J = 2,8$ , H-C(4)); 6,68 (*d*,  $J = 16,2$ , H-C(3')); 6,27 (*dd*,  $J = 15,9, 8,9$ , H-C(2')); 7,20–7,55 (kB, 10 H von 2 Ph); 9,51 (*d*,  $J = 8,9$ , H-C(1')).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 19,40, 19,97 (2 *Me*-C(2)); 65,13 (C(6)); 67,63 (C(5)); 74,05 (C(4)); 99,36 (C(2)); 126,58, 127,03, 127,10, 127,84, 128,31, 128,61, 128,88 (C(2), 10  $\text{C}_{\text{o,m,p}}$  von 2 Ph); 135,67 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  von Ph-C(4)); 138,83 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  von Ph-C(3')); 141,46 (C(3')); 163,88 (C(1')). MS: 306 ( $< 1$ ,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ), 157 (52, PhCH=CH=NCH=CH $_2^+$ ), 156 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$  (321,42): C 78,47, H 7,21, N 4,36; gef.: C 78,31, H 7,49, N 4,42.

(-)-(4*S*,5*S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(3'-phenylprop-2'-in-1'-yliden)-1,3-dioxan-5-amin ( $R^1 = \text{PhC}\equiv\text{C}$ ; (*S,S*)-**3b**). Aus 3-Phenylprop-2-inal (28,0 g, 0,212 mol) und (*S,S*)-**2** (43,9 g, 0,212 mol) nach *AAV A*: 66,4 g (98%); (*Z*)/(*E*) 1,5:1,0 (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Gelbes Öl. Sdp. 170–185°/0,01 Torr.  $[\alpha]_D^{18} = -115,4$  ( $c = 1,10$ ). IR (Film): 3080s, 3020s, 2980s, 2930s, 2860s, 2200s (C $\equiv\text{C}$ ), 1600vs (C=N), 1490s, 1380s, 1340vs, 1260s, 1200s, 1100vs, 1050s, 1030s, 990s, 950s, 910s, 890s, 860s, 840s, 760s, 750s, 730s, 690s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 1,64 (1,63) (*s*,  $\text{Me}_{\text{ax}}\text{-C}(2)$ ); 1,66 (1,64) (*s*,  $\text{Me}_{\text{eq}}\text{-C}(2)$ ); 4,18 (3,44) (*m*, H-C(5)); 3,87 (3,95) (*dd*,  $J = 12,2, 2,1$ ,  $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(6)$ ); 4,47 (4,41) (*dd*,  $J = 11,9$  (12,2), 3,1,  $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(6)$ ); 5,34 (5,29) (*d*,  $J = 2,4$  (2,8), H-C(4)); 7,09–7,40 (kB, 2 Ph); 7,63 (7,32) (*d* (br., *s*),  $J = 1,2$ , H-C(1')).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 19,37, 29,19 (19,44, 29,03) (2 *Me*-C(2)); 62,89 (68,04) (C(5)); 64,97 (64,70) (C(6)); 73,53 (74,01) (C(4)); 81,73 (86,73) (C(2')); 96,14 (91,74) (C(3')); 99,55 (99,73) (C(2)); 121,12 (121,69) ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  von Ph-C(3')); 126,54, 127,23, 127,86, 128,54, 129,76, 131,98 (126,62, 127,46, 128,16, 128,33, 129,38, 132,25) (10  $\text{C}_{\text{o,m,p}}$ ); 138,79 (138,40) ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  von Ph-C(4)); 143,62 (146,89) (C(1')). GC-MS: 304 ( $< 1$ ,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ), 155 (34, PhC $\equiv\text{CCH}=\text{NCH}=\text{CH}_2^+$ ), 128 (100, PhC $\equiv\text{CCH}=\text{N}^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (319,40): C 78,97, H 6,63, N 4,39; gef.: C 78,79, H 6,50, N 4,30.

(+)-(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(3'-phenylprop-2'-in-1'-yliden)-1,3-dioxan-5-amin ( $R^1 = \text{PhC}\equiv\text{C}$ ; (*R,R*)-**3b**). Aus 3-Phenylprop-2-inal (8,3 g, 63 mmol) und (*R,R*)-**2** (13,1 g, 63 mmol) nach *AAV A*: 19,8 g (98%). Gelbes Öl.  $[\alpha]_D^{18} = +129,8$  ( $c = 1,08$ ). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (*S,S*)-**3b** überein.

(-)-(4*S*,5*S*)-N-(4',4'-Dimethylpent-2'-in-1'-yliden)-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan-5-amin ( $R^1 = t$ -BuC $\equiv\text{C}$ ; (*S,S*)-**3c**). Aus 4,4-Dimethylpent-2-inal (8,0 g, 73 mmol) und (*S,S*)-**2** (15,1 g, 73 mmol) nach *AAV A*: 19,7 g (90%); (*Z*)/(*E*) 2,4:1,0 (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Gelbes Öl. Sdp. 170–185°/0,01 Torr.  $[\alpha]_D^{18} = -53,7$  ( $c = 1,20$ ). IR (Film): 3060s, 3020s, 2930s, 2200s (C $\equiv\text{C}$ ), 1600vs (C=N), 1490s, 1470s, 1450s, 1370vs, 1260vs, 1200vs, 1100vs, 1050s, 1030s, 990s, 950s, 910s, 890s, 860s, 840s, 760s, 750s, 730s, 700s, 690s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,19 (1,17) (*s*, 2 *Me*-C(4')); 1,61 (1,57) (*s*, 2 *Me*-C(2)); 3,78 (3,28) (*dd*,  $J = 12,2, 2,7$ , H-C(5)); 4,04 (4,30) (*s*, H-C(6)); 4,39 (*dd*,  $J = 12,2, 2,7$ , H-C(6)); 5,28 (5,20) (*d*,  $J = 2,4$ , H-C(4)); 7,14–7,31 (kB, Ph); 7,37 (7,08) (br. *s*, H-C(1')).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 19,33, 29,17 (19,33, 28,43) (2 *Me*-C(2)); 27,85 (27,69) (C(4)); 30,27 (30,32) (3 *Me*-C(4')); 62,12 (67,54) (C(6)); 64,70 (64,58) (C(5)); 72,67 (C(4)); 73,44 (72,67) (C(2)); 99,24 (99,42) (C(2)); 106,59 (101,73) (C(3')); 126,51 (126,60) (2  $\text{C}_{\text{o}}$ ); 126,98 (127,16) ( $\text{C}_{\text{p}}$ ); 127,65 (127,8) (2  $\text{C}_{\text{m}}$ ); 138,82 (138,42) ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 143,92 (147,23) (C(1')). MS: 300 ( $< 1$ ,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 284 (2,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ), 193 (39), 135 (96,  $t$ -BuC $\equiv\text{CCH}=\text{NCHCH}_2^+$ ), 134 (57), 120 (100), 94 (22), 93 (33), 91 (17, PhCH $_2^+$ ), 77 (25, Ph $^+$ ), 67 (20). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (299,41): C 76,22, H 8,42, N 4,68; gef.: C 75,77, H 8,55, N 4,93.

(-)-(2'*S*,4*S*,5*S*,E)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-en-2'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((*S,S,S*)-**4a**). Aus (*S,S*)-**3a** (1,29 g, 4,0 mmol) nach *AAV B* mit MeLi/CeCl $_3$  (16 mmol): 1,09 g (81%). Gelbes Öl; d.e. 86%. DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /PE 1:1):  $R_f$  0,60  $[\alpha]_D^{22} = -103,1$  ( $c = 1,24$ ). IR (Film): 2980s, 2950s, 2920s, 2850s, 1370s, 1260s, 1230s, 1190s, 1170s, 1135s, 1090s, 1070s, 960s (C=C-H), 740s, 690s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,86 (*d*,  $J = 6,4$ , 3 H-C(1')); 1,48, 1,54 (2*s*, 2 *Me*-C(2)); 1,95 (br. *s*, NH); 2,38 (*m*, H-C(2')); 2,64 (*m*, H-C(5)); 3,77 (*dd*,  $J = 11,3, 1,8$ , H-C(6)); 4,09 (*dd*,  $J = 11,3, 2,1$ , H-C(6)); 5,09 (*d*,  $J = 2,1$ , H-C(4)); 5,87 (*dd*,  $J = 15,9, 8,2$ , H-C(3')); 6,12 (*d*,  $J = 15,9$ , H-C(4')); 7,21–7,41 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 18,89, 29,66 (2 *Me*-C(2)); 21,84 (C(1')); 53,44 (C(5')); 55,33 (C(2')); 67,05 (C(6')); 73,41 (C(4)); 99,05 (C(2)); 125,66, 126,16, 127,15, 127,30, 128,08, 128,44 (10  $\text{C}_{\text{o,m,p}}$ ); 129,35 (C(3')); 134,99 (C(4')); 137,10 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  von Ph-C(4)); 139,97, ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  von Ph-C(4')). MS: 337 (6,

$M^+$ ), 189 (20), 173 (31), 158 (21,  $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 156 (27), 132 (21), 131 (100), 130 (33,  $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{N}^+$ ), 129 (25), 115 (22), 105 (27), 91 (59), 77 (26), 43 (50). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (337,46): C 78,30, H 8,06, N 4,15; gef.: C 78,15 H 8,28, N 4,53.

(+)-(2'-R,4S,5S,E)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-en-2'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((R,S,S)-4a). Aus (S,S)-3a (1,92 g, 6,0 mmol) analog zu AAV B ohne  $\text{CeCl}_3$  mit MeLi (12 mmol): 1,77 g (87%); d.e. 97%. Gelbes Öl. DC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:1):  $R_f$  0,60.  $[\alpha]_D^{20} = +25,5$  ( $c = 1,55$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,06 ( $d$ ,  $J = 6,4$ , 3 H-C(1)); 1,49, 1,53 (2s, 2 Me-C(2)); 1,76 (br. s, NH); 2,63 ( $m$ , H-C(5)); 3,12 ( $m$ , H-C(2')); 3,90 ( $dd$ ,  $J = 11,8$ , 1,7, H-C(6)); 4,04 ( $dd$ ,  $J = 11,8$ , 2,0, H-C(6)); 5,03 ( $d$ ,  $J = 2,4$ , H-C(4)); 5,52 ( $dd$ ,  $J = 15,8$ , 7,7 H-C(3')); 6,02 ( $d$ ,  $J = 16,1$ , H-C(4')); 7,11–7,33 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 18,68, 22,42 (2 Me-C(2)); 29,73 (C(1')); 52,42 (C(5)); 53,46 (C(2')); 63,60 (C(6)); 73,69 (C(4)); 99,54 (C(2)); 126,05, 126,11, 126,86, 127,01, 127,76, 128,30 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 129,13 (C(3')); 134,49 (C(4')); 137,06 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4)); 139,97 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4)). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S,S,S)-4a überein.

(-)-(3'S,4S,5S,E)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(1'-phenylhept-1'-en-3'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4b). Aus (S,S)-3a (1,29 g, 4,0 mmol) nach AAV B mit BuLi/CeCl<sub>3</sub> (16 mmol): 1,27 g (82%); d.e. 97%. Gelbes Öl. DC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:1):  $R_f$  0,88.  $[\alpha]_D^{25} = -74,6$  ( $c = 1,35$ ). IR (Film): 2980s, 2950s, 2920s, 2850s, 1680s, 1445s, 1380s, 1260s, 1230s, 1200s, 1070s, 965s (C=C-H), 850s, 745s, 700s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,75 ( $t$ ,  $J = 7,4$ , 3 H-C(7')); 0,82–1,25 (kB, 2 H-C(6'), 2 H-C(5'), 2 H-C(4')); 1,48, 1,54 (s, 2 Me-C(2)); 1,96 (br. s, NH); 2,20 ( $m$ , H-C(3')); 2,67 ( $d$ ,  $J = 2,0$ , H-C(5)); 3,70 ( $dd$ ,  $J = 11,4$ , 1,7, H-C(6)); 4,08 ( $dd$ ,  $J = 11,8$ , 2,0, H-C(6)); 5,10 ( $d$ ,  $J = 1,7$ , H-C(4)); 5,85 ( $dd$ ,  $J = 15,8$ , 8,4, H-C(2')); 6,11 ( $d$ ,  $J = 15,8$ , H-C(1')); 7,15–7,42 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 13,95 (C(7')); 18,73, 29,66 (2 Me-C(2)); 22,48 (C(6')); 27,86 (C(5')); 35,65 (C(4')); 53,48 (C(5)); 60,79 (C(3)); 67,28 (C(6)); 73,41 (C(4)); 99,03 (C(2)); 125,68, 126,15, 127,13, 127,23, 128,07, 128,45 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 130,39 (C(2')); 134,24 (C(1')); 137,14, 139,95 (2  $\text{C}_{ipso}$ ). MS: 380 ( $< 1$ ,  $[M + H]^+$ ), 231 (42), 215 (32), 173 (81), 158 (90,  $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 130 (49,  $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{N}^+$ ), 124 (36), 117 (100), 115 (34). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}_2$  (379,54): C 79,12, H 8,76, N 3,69; gef.: C 79,14, H 8,82, N 4,12.

(-)-(2'S,4S,5S)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-in-2'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4c). Aus (S,S)-3b (3,51 g, 11 mmol) nach AAV B mit MeLi/CeCl<sub>3</sub> (40 mmol): 3,30 g (84%); d.e. 89%; d.e. (nach SC)  $\geq 98\%$ . Gelbes Öl. DC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:4):  $R_f$  0,45 (0,32 Unterschussdiastereoisomer).  $[\alpha]_D^{20} = -83,0$  ( $c = 1,11$ ). IR (Film): 3340w (NH), 2990s, 2930s, 2860m, 2245w (C $\equiv$ C), 1600m, 1490s, 1450s, 1390s, 1305m, 1230s, 1200s, 1170s, 1145s, 1100s, 1090s, 1070s, 1030m, 910s, 850s, 760s, 730s, 695s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,12 (1,18) ( $d$ ,  $J = 6,4$ , Me(1')); 1,52, 1,54 (s, 2 Me-C(2)); 1,79 (1,95) (br. s, NH); 2,88–3,00 (kB, H-C(2'), H-C(5)) (3,13 ( $ddd$ ,  $J = 2,4$ , 2,0, 2,0, H-C(5)); 3,71 ( $q$ ,  $J = 6,7$ , H-C(2'))); 4,09 (4,05) ( $dd$ ,  $J = 11,4$  (12,1), 2,0, H-C(6)); 4,24 (4,14) ( $dd$ ,  $J = 11,4$  (12,1), 2,0, H-C(6)); 5,06 (5,17) ( $d$ ,  $J = 2,0$  (2,4), H-C(4)); 7,20–7,45 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 18,80, 29,60 (2 Me-C(2)); 22,46 (22,16) (C(1')); 45,66 (C(2')); 54,64 (C(5)); 66,13 (62,83) (C(6)); 73,64 (73,12) (C(4)); 81,99, 92,45 (C(3'), C(4')); 99,05 (99,08) (C(2)); 123,39 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4')); 125,95, 127,17, 127,78, 127,94, 128,15, 131,48 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 139,78 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4)). MS: 336 (1,  $[M + H]^+$ ), 335 (3,  $M^+$ ), 171 (62,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{Me})\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 170 (33), 156 (100,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 129 (64,  $\text{PhC}\equiv\text{CH}(\text{Me})^+$ ), 128 (41,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{N}^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (335,45): C 78,77, H 7,51, N 4,18; gef.: C 78,78, H 7,56, N 4,18.

(-)-(3'S,4S,5S)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(1'-phenylpent-1'-in-3'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4d). Aus (S,S)-3b (1,92 g, 6 mmol) nach AAV B mit EtLi/CeCl<sub>3</sub> (24 mmol): 1,90 g (91%); d.e.  $\geq 98\%$ . Gelbes Öl. DC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:2):  $R_f$  0,62.  $[\alpha]_D^{25} = -54,9$  ( $c = 1,00$ ). IR (Film): 3345w (NH), 2990s, 2965s, 2935s, 2870m, 1600m, 1490s, 1450s, 1380s, 1360s, 1265s, 1235s, 1200s, 1170s, 1145s, 1110s, 1070s, 1030m, 845s, 760s, 745s, 695s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,73 ( $t$ ,  $J = 7,4$ , 3 H-C(5')); 1,43 ( $m$ , 2 H-C(4')); 1,53, 1,54 (s, 2 Me-C(2)); 1,82 (br. s, NH); 2,76 ( $t$ ,  $J = 6,8$ , H-C(3')); 2,87 ( $ddd$ ,  $J = 2,1$ , 2,0, 1,7, H-C(5)); 4,13 ( $dd$ ,  $J = 11,5$ , 2,1, H-C(6)); 4,23 ( $dd$ ,  $J = 11,5$ , 2,0, H-C(6)); 5,07 ( $d$ ,  $J = 2,0$ , H-C(4)); 7,20–7,45 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 10,38 (C(5')); 18,78, 29,42, 29,61 (2 Me-C(2), C(4')); 52,22 (C(3')); 54,82 (C(5)); 65,90 (C(6)); 73,74 (C(4)); 82,86, 91,79 (C(1'), C(2')); 98,98 (C(2)); 123,47 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(1')); 126,03, 127,06, 127,73, 127,85, 128,14, 131,46 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 139,83 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4)). MS: 350 (2,  $[M + H]^+$ ), 349 (3,  $M^+$ ), 201 (26), 185 (55,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{Et})\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 157 (87), 156 (100,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 143 (35,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{Et})^+$ ), 128 (62,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{N}^+$ ), 80 (32). Anal. ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (349,47): C 79,05, H 7,79, N 4,01; gef.: C 78,80, H 7,79, N 4,31.

(-)-(3'S,4S,5S)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(1'-phenylhept-1'-in-3'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4e). Aus (S,S)-3b (3,51 g, 11,0 mmol) nach AAV B mit BuLi/CeCl<sub>3</sub> (40 mmol) 3,66 g (88%); d.e. 92 bis  $\geq 98\%$ . Gelbes Öl. DC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:4):  $R_f$  0,44.  $[\alpha]_D^{20} = -28,1$  ( $c = 1,30$ ). IR (Film): 3340w (NH), 2990s, 2950s, 2930s, 2860m, 1600m, 1575w, 1490s, 1450s, 1380s, 1360s, 1265s, 1235s, 1200s, 1170s, 1145s, 1110s, 1085s, 1075s, 1030m, 845s, 760s, 740s, 695s.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,78 ( $m$ , 3 H-C(7')); 1,10 ( $m$ , 2 H-C(6'), 2 H-C(5')); 1,42 ( $m$ , 2 H-C(4')); 1,53 (s, 2 Me-C(2)); 1,54 (br. s, NH); 2,82 ( $t$ ,  $J = 6,7$ , H-C(3')); 2,88 ( $ddd$ ,  $J = 2,4$ , 2,0, 2,0, H-C(5)); 4,16 ( $dd$ ,  $J = 11,8$ , 2,4, H-C(6)); 4,25 ( $dd$ ,  $J = 11,8$ , 2,0, H-C(6)); 5,08 (5,17) ( $d$ ,  $J = 2,0$ , H-C(4)); 7,20–7,43 (kB, 2 Ph).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 13,95 (C(7')); 18,81, 29,63 (2 Me–C(2)); 22,22 (C(6')); 28,00 (C(5')); 36,07 (C(4')); 50,72 (C(3')); 54,92 (C(5)); 66,03 (C(6)); 73,75 (C(4)); 82,73, 92,03 (C(1'), C(2')); 99,04 (C(2)); 123,51 ( $C_{\text{ipso}}$  von Ph–C(1')); 126,02, 127,11, 127,75, 127,92, 128,16, 131,49 (10  $C_{\text{o,m,p}}$ ); 139,85 ( $C_{\text{ipso}}$  von Ph–C(4)). MS: 378 (1,  $[M + H]^+$ ), 377 (3,  $M^+$ ), 229 (26), 213 (32,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{Bu})\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 171 (15,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{Bu})^+$ ), 157 (55), 156 (100,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 128 (17,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{N}^+$ ), 115 (22), 91 (24,  $\text{PhCH}_2^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  (377,53): C 79,54, H 8,28, N 3,71; gef.: C 79,55, H 8,55, N 3,74.

(+)-(3'R,4'R,5'R)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(1'-phenylhept-1'-in-3'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((R,R,R)-4e). Aus (R,R)-3b (3,19 g, 10 mmol) nach AAV B mit BuLi/CeCl<sub>3</sub> (40 mmol): 3,28 g (87%); d.e. 92%. Gelbes Öl.  $[\alpha]_D^{20} = +45,8$  ( $c = 0,83$ ). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S,S,S)-4e überein.

(-)-(3'S,4'S,5'S)-N-{6'-[(tert-Butyl)dimethylsilyloxy]-1'-phenylhex-1'-in-3'-yl}-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4f). Aus (S,S)-3b (1,37 g, 4,29 mmol) nach AAV B mit Li[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OSiMe<sub>2</sub>(*t*-Bu)]/CeCl<sub>3</sub> (15 mmol): 1,38 g (65%); d.e.  $\geq 98\%$ . Gelbes Öl. DC (Et<sub>2</sub>O/PE 1:2):  $R_f$  0,78.  $[\alpha]_D^{20} = -19,7$  ( $c = 1,62$ ). IR (Film): 3345w (NH), 2990s, 2955s, 2930s, 2885m, 2860m, 1670w, 1600m, 1575w, 1490s, 1470s, 1465s, 1450s, 1380s, 1360s, 1255s, 1235s, 1200s, 1170s, 1145s, 1100s (Si–OC), 1070s, 1030m, 840s (Si–OC), 815s, 775s (OSi–C), 760s, 740s, 700s.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,01 (s, 2 Me–Si); 0,88 (s, Me<sub>3</sub>C); 1,32–1,51 (kB, 2 H–C(4')), 2 H–C(5')); 1,53 (s, 2 Me–C(2)); 1,74 (br. s, NH); 2,85 (t,  $J = 6,8$ , H–C(3')); 2,87 (ddd,  $J = 2,0, 2,0, 2,0$ , H–C(5)); 3,41 (m, 2 H–C(6')); 4,15 (dd,  $J = 11,9, 2,0$ , H–C(6)); 4,24 (dd,  $J = 11,9, 2,0$ , H–C(6)); 5,07 (d,  $J = 2,0$ , H–C(4)); 5,18–5,21 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): –5,27 (2 Me–Si); 18,31 (Me<sub>3</sub>C); 18,78, 29,64 (2 Me–C(2)); 25,98 (Me<sub>3</sub>C); 29,18 (C(4')); 32,77 (C(5')); 50,54 (C(3')); 54,96 (C(5')); 62,66 (C(6')); 65,90 (C(6)); 73,83 (C(4)); 82,89, 91,84 (C(1'), C(2')); 99,01 (C(2)); 123,48 ( $C_{\text{ipso}}$  von Ph–C(1')); 126,07, 127,02, 127,76, 127,88, 128,15, 131,49 (10  $C_{\text{o,m,p}}$ ); 139,90 ( $C_{\text{ipso}}$  von Ph–C(4)). MS: 494 (4,  $[M + H]^+$ ), 493 (8,  $M^+$ ), 478 (23,  $[M - \text{Me}]^+$ ), 335 (39), 304 (31), 302 (26), 272 (55), 196 (50), 172 (25), 171 (96), 170 (49), 168 (28), 157 (42), 156 (100,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 155 (66), 129 (38), 128 (51,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{N}^+$ ), 120 (29), 115 (39), 91 (60,  $\text{PhCH}_2^+$ ), 80 (61), 75 (50), 73 (65). Anal. ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{Si}$  (493,77): C 72,98, H 8,78, N 2,84; gef.: C 73,20, H 9,02, N 2,93.

(-)-(3'S,4'S,5'S)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(1'-phenylhex-5'-en-1'-in-3'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4g). Aus (S,S)-3b (4,56 g, 14,3 mmol) nach AAV B mit Li(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)/CeCl<sub>3</sub> (50 mmol): 4,68 g (91%); d.e.  $\geq 95\%$ . Gelbes Öl. DC (Et<sub>2</sub>O/PE 1:2):  $R_f$  0,54.  $[\alpha]_D^{20} = -43,4$  ( $c = 0,88$ ). IR (Film): 3345w (NH), 3060m, 3030m, 2990s, 2965s, 2940s, 2870m, 1670w, 1640m (C=C), 1600m, 1575m, 1490s, 1450s, 1380s, 1360s, 1265s, 1235s, 1200s, 1170s, 1145s, 1095s, 1075s, 1030m, 995m und 945m (C=C–H); 845s, 760s, 740s, 695s.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,54 (s, 2 Me–C(2)); 1,87 (br. s, NH); 2,19 (m, 2 H–C(4')); 2,87 (t,  $J = 6,4$ , H–C(3')); 2,91 (ddd,  $J = 2,0, 2,0, 2,0$ , H–C(5)); 4,11 (dd,  $J = 11,8, 2,0$ , H–C(6)); 4,25 (dd,  $J = 11,8, 2,0$ , H–C(6)); 4,92–5,02 (kB, 2 H–C(6')); 5,10 (d,  $J = 2,0$ , H–C(4)); 5,49 (ddt,  $J = 17,2, 10,1, 7,1$ , H–C(5')); 7,10–7,43 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 18,82, 29,58 (2 Me–C(2)); 40,67 (C(4')); 50,16 (C(3')); 54,86 (C(5)); 66,08 (C(6)); 73,64 (C(4)); 83,06, 91,15 (C(1'), C(2')); 99,06 (C(2')); 117,39 (C(6')); 123,32 ( $C_{\text{ipso}}$  von Ph–C(1')); 126,08, 127,18, 125,85, 127,95, 128,16, 131,53, 134,46 (10  $C_{\text{o,m,p}}$ , C(5')); 139,69 ( $C_{\text{ipso}}$  von Ph–C(4)). MS: 362 ( $< 1$ ,  $[M + H]^+$ ), 361 (3,  $M^+$ ), 320 (26,  $[M - \text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 156 (100,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{NHCH}=\text{CH}_2^+$ ), 155 (74), 128 (18,  $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{N}^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (361,48): C 79,75, H 7,53, N 3,87; gef.: C 79,73, H 7,73, N 4,20.

(-)-(2'S,4'S,5'S)-N-(5',5'-Dimethylhex-3'-in-2'-yl)-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan-5-amin ((S,S,S)-4h). Aus (S,S)-3c (3,42 g, 11,43 mmol) nach AAV B mit MeLi/CeCl<sub>3</sub> (40 mmol): 2,85 g (79%); d.e.  $\geq 98\%$ . Gelbes Öl. DC (Et<sub>2</sub>O/PE 1:2):  $R_f$  0,74.  $[\alpha]_D^{20} = -15,8$  ( $c = 1,10$ ). IR (Film): 3380s, 3340s (NH), 3060s, 2970s, 2960s, 2940s, 2930s, 1635m, 1605m, 1585w, 1495s, 1475s, 1455s, 1360s, 1350s, 1340s, 1270s, 1225s, 1205s, 1160s, 1125s, 1115s, 1100s, 1085s, 1070s, 1040s, 1020s, 1005s, 970s, 940s, 910s, 860s, 840s, 820s, 760s, 700s.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,99 (d,  $J = 6,8$ , 3 H–C(1')); 1,16 (s, 2 Me–C(5')), 3 H–C(6')); 1,53 (br. s, 2 Me–C(2), NH); 2,68 (q,  $J = 6,8$ , H–C(2')); 2,81 (ddd,  $J = 2,4, 2,0, 1,7$ , H–C(5)); 4,07 (dd,  $J = 11,6, 2,4$ , H–C(6)); 4,23 (dd,  $J = 11,6, 2,0$ , H–C(6)); 5,06 (d,  $J = 1,7$ , H–C(4)); 7,21–7,41 (kB, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 18,84, 29,56 (2 Me–C(2)); 22,87 (C(1')); 27,16 (C(5')); 31,19 (2 Me–C(5'), C(6')); 45,33 (C(2')); 54,58 (C(5)); 66,19 (C(6)); 73,62 (C(4)); 81,25, 90,34 (C(3'), C(4')); 98,96 (C(2)); 125,93 (2  $C_{\text{q}}$ ); 127,08 ( $C_{\text{p}}$ ); 127,86 (2  $C_{\text{m}}$ ); 139,78 ( $C_{\text{ipso}}$ ). MS: 316 (1,  $[M + H]^+$ ), 315 (4,  $M^+$ ), 167 (30), 151 (62, (Me)<sub>3</sub>CC=CCH(Me)NHCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 136 (100, (Me)<sub>3</sub>CC=CCH=NHCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 94 (86), 43 (20), 41 (21,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_2$  (315,46): C 76,15, H 9,27, N 4,44; gef.: C 76,17, H 9,51, N 4,48.

(-)-(1S,2S,2'S,E)-1-Phenyl-2-(4'-phenylbut-3'-en-2'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,S)-6a). Aus (S,S,S)-4a (0,95 g, 2,81 mmol) nach AAV C: 0,70 g (84%); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloses Öl. DC (MeOH):  $R_f$  0,60.  $[\alpha]_D^{20} = -58,9$  ( $c = 1,02$ ). IR (Film): 3500–3100s (OH, NH), 3040s, 3020s, 2950s, 2850s, 1595m, 1570m, 1485s, 1440s, 1400s, 1365s, 1350s, 1250s, 1200s, 1150s, 1050s (br., C–OH), 960s (C=C–H), 910m, 830m, 750s, 650s.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,13 (d,  $J = 6,4$ , 3 H–C(1')); 2,84 (br. m, H–C(2), NH); 3,07 (m, H–C(2')); 3,42 (dd,  $J = 11,1, 4,7$ , H–C(3)); 3,60 (dd,  $J = 11,1, 4,7$ , H–C(3)); 4,61 (d,  $J = 5,4$ , H–C(1)); 5,93 (dd,  $J = 15,9, 5,4$ , H–C(3')); 6,12 (d,  $J = 15,9$ , H–C(4')); 7,26–7,39 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 22,13 (C(1')); 55,19 (C(2)); 62,20 (C(3));

62,36 (C(2)); 73,08 (C(1)); 126,17, 126,28, 127,42, 127,51, 128,37, 128,52 (10  $C_{o,m,p}$ ); 130,03, 133,83 (C(3'), C(4')); 136,84 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(4')); 142,63 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1')). MS: 298 ( $< 1, [M + H]^+$ ), 190 (29,  $[M - PhCHOH]^+$ ), 131 (100,  $PhCH=CHC(Me)^+$ ). Anal. ber. für (S,S,S)-**6a**·HCl,  $C_{19}H_{24}ClNO_2$  (333,86): C 68,36, H 7,25, N 4,20; gef.: C 68,23, H 7,28, N 4,29.

(+)-(1S,2S,2'R,E)-1-Phenyl-2-(4'-phenylbut-3'-en-2'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,R)-**6a**). Aus (R,S,S)-**4a** (1,45 g, 4,23 mmol) nach AAV C. Da jedoch aus der salzsauren Reaktionslsg. kein Hydrochlorid ausfiel, wurde alkalisch gemacht, mit  $Et_2O$  (4 × 40 ml) ausgeschüttelt und die vereinigte org. Phase getrocknet ( $MgSO_4$ ) und eingedampft: 1,06 g (84%) (S,S,R)-**6a**; d.e.  $\geq 98\%$ . Hellrotes Öl. DC (MeOH):  $R_f$  0,60.  $[\alpha]_D^{22} = +178,3$  ( $c = 0,95$ ).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 1,21 ( $d$ ,  $J = 6,4$ , 3 H–C(1')); 2,77 ( $m$ , H–C(2)); 3,15 ( $br. s$ , NH); 3,31–3,40 ( $m$ , H–C(2'), H–C(3)); 3,59 ( $dd$ ,  $J = 11,4$ , 4,1, H–C(3)); 4,59 ( $d$ ,  $J = 7,4$ , H–C(1)); 5,84 ( $dd$ ,  $J = 15,9$ , 8,1, H–C(3')); 6,32 ( $d$ ,  $J = 15,9$ , H–C(4')); 7,21–7,33 ( $m$ , 2 Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 22,66 (C(1')); 53,56 (C(2')); 59,68 (C(3)); 61,41 (C(2)); 73,38 (C(1)); 126,30, 126,69, 127,40, 127,63, 128,20, 128,31 (10  $C_{o,m,p}$ ); 130,47, 133,62 (C(3'), C(4')); 136,74 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(4')); 141,81 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1')). Anal. ber. für  $C_{19}H_{23}NO_2$  (297,40): C 67,74, H 7,79, N 4,71; gef.: C 76,54, H 7,87, N 4,80. Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S,S,S)-**6a** überein.

(-)-(1S,2S,3'S,E)-1-Phenyl-2-(1'-phenylhept-1'-en-3'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,S)-**6b**). Aus (S,S,S)-**4b** (1,22 g, 3,20 mmol) nach AAV C: 0,89 g (82%); d.e.  $\geq 98\%$ . Paraffinartiger farblos. Feststoff. DC ( $Et_2O$ ):  $R_f$  0,19.  $[\alpha]_D^{22} = -73,9$  ( $c = 1,08$ ). IR (Film): 3600–3100s (OH, NH), 3070s, 3050s, 3010s, 2960s, 2920s, 2840s, 1595m, 1570w, 1490s, 1450s, 1400s, 1375s, 1195s, 1145s, 1100s ( $br.$ , C–OH), 960s (C=C–H), 910m, 745s, 695s.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 0,84 ( $d$ ,  $J = 6,4$ , 3 H–C(7')); 1,20 ( $m$ , 2 H–C(6'), 2 H–C(5')); 1,43, 1,57 ( $m$ , 2 H–C(4')); 2,80–3,05 ( $kB$ , H–C(3'), H–C(2), NH); 3,46 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 5,1, H–C(3)); 3,61 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,4, H–C(3)); 4,59 ( $d$ ,  $J = 4,7$ , H–C(1)); 5,86 ( $dd$ ,  $J = 15,8$ , 9,1, H–C(2')); 6,07 ( $d$ ,  $J = 15,8$ , H–C(1')); 7,15–7,37 ( $kB$ , 2 Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 13,98 (C(7')); 22,47 (C(6')); 28,01 (C(5')); 35,25 (C(4')); 61,24, 62,54 (C(2), C(3)); 62,16 (C(3)); 72,30 (C(1)); 126,08, 126,36, 127,48, 127,58, 128,34, 128,50 (10  $C_{o,m,p}$ ); 136,50 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1')); 142,42 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1)). Anal. ber. für (S,S,S)-**6b**·HCl,  $C_{22}H_{31}ClNO_2$  (375,94): C 70,29, H 8,04, N 3,73; gef.: C 70,20, H 8,09, N 3,54.

(-)-(1S,2S,2'S)-1-Phenyl-2-(4'-phenylbut-3'-in-2'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,S)-**6c**). Aus (S,S,S)-**4c** (2,60 g, 7,75 mmol) nach AAV C: 1,97 g (86%); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloses Öl. DC ( $Et_2O$ ):  $R_f$  0,44.  $[\alpha]_D^{22} = -116,8$  ( $c = 1,07$ ). IR (Film): 3500–3100s (OH, NH), 3080s, 3050s, 3020s, 2965s, 2920s, 2860s, 1595s, 1570m, 1485s, 1440s, 1400s, 1320s ( $br.$ ), 1250s, 1200s, 1120s, 1050s ( $br.$ , C–OH), 910s, 760s, 700s.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 1,35 ( $d$ ,  $J = 6,8$ , 3 H–C(1')); 2,99 ( $br. m$ , H–C(2), NH); 3,44 ( $m$ , H–C(2')); 3,44 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,5, H–C(3)); 3,80 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,3, H–C(3)); 4,58 ( $d$ ,  $J = 6,0$ , H–C(1)); 7,20–7,40 ( $kB$ , 2 Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 22,93 (C(1')); 45,57 (C(2')); 61,93 (C(3)); 63,92 (C(2)); 73,11 (C(1)); 82,73, 92,17 (C(3'), C(4')); 123,01 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(4')); 126,43, 127,67, 128,20, 128,37, 128,45, 131,61 (10  $C_{o,m,p}$ ); 142,32 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1)). MS: 296 ( $< 1, [M + H]^+$ ), 188 (68,  $[M - PhCHOH]^+$ ), 129 (100,  $PhC\equiv CCH(Me)^+$ ), 128 (32), 60 (35). Anal. ber. für (S,S,S)-**6c**·HCl,  $C_{19}H_{22}NO_2Cl$  (331,84): C 68,77, H 6,68, N 4,22; gef.: C 68,76, H 7,90, N 4,23.

(-)-(1S,2S,3'S)-1-Phenyl-2-(1'-phenylpent-1'-in-3'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,S)-**6d**). Aus (S,S,S)-**4d** (1,35 g, 3,86 mmol) nach AAV C: 1,00 g (84%); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloses Öl. DC ( $Et_2O$ ):  $R_f$  0,78.  $[\alpha]_D^{25} = -105,3$  ( $c = 1,13$ ). IR (Film): 3370s ( $br.$ , OH, NH), 3085s, 3060s, 3030s, 2965s, 2930s, 2875s, 1600s, 1570m, 1490s, 1455s, 1405s, 1380s, 1345s, 1325s, 1280m, 1255m, 1200m, 1180m, 1150m, 1055s, 1030s (C–OH), 915m, 760vs, 700vs.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 1,02 ( $t$ ,  $J = 7,4$ , 3 H–C(5')); 1,71 ( $m$ , 2 H–C(4')); 2,88 ( $br. s$ , NH); 3,00 ( $ddd$ ,  $J = 6,4$ , 4,4, 4,1, H–C(2)); 3,28 ( $dd$ ,  $J = 6,5$ , 6,1, H–C(3')); 3,52 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,4, H–C(3)); 3,89 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,1, H–C(3)); 4,62 ( $d$ ,  $J = 6,0$ , H–C(1)); 7,23–7,41 ( $kB$ , 2 Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 10,50 (C(5')); 29,74 (C(4')); 52,02 (C(3')); 62,01 (C(3)); 64,31 (C(2')); 73,23 (C(1)); 83,63, 91,11 (C(1'), C(2')); 122,91 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1')); 126,39, 127,60, 128,11, 128,27, 128,36, 131,53 (10  $C_{o,m,p}$ ); 142,14 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1)). MS: 310 ( $< 1, [M + H]^+$ ), 203, 202 (100,  $[M - PhCHOH]^+$ ), 128 (74), 60 (64). Anal. ber. für (S,S,S)-**6d**·HCl,  $C_{20}H_{24}ClNO_2$  (345,86): C 69,46, H 6,99, N 4,05; gef.: C 69,90, H 7,02, N 4,01.

(-)-(1S,2S,3'S)-1-Phenyl-2-(1'-phenylhept-1'-in-3'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,S)-**6e**). Aus (S,S,S)-**4e** (4,40 g, 11,66 mmol) nach AAV C: 3,36 g (85%); d.e.  $\geq 95\%$ . Farblos. Feststoff. DC ( $Et_2O$ ):  $R_f$  0,82.  $[\alpha]_D^{24} = -92,4$  ( $c = 1,03$ ). IR (KBr): 3410s ( $br.$ , OH, NH), 2995s, 2955s, 2930s, 2905s, 2875s, 1490s, 1455s, 1440s, 1435s, 1410s, 1380m, 1345m, 1325s, 1280m, 1255m, 1220m, 1200m, 1175m, 1150m, 1130s, 1100s, 1080s, 1040s, 1030s (C–OH), 915m, 770vs, 760vs, 705vs, 695vs.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 0,90 ( $t$ ,  $J = 7,1$ , 3 H–C(7')); 1,22–1,46 ( $kB$ , 2 H–C(6'), 2 H–C(5')); 1,65 ( $m$ , 2 H–C(4')); 2,99 ( $br. m$ , H–C(2), NH); 3,28 ( $t$ ,  $J = 7,1$ , H–C(4')); 3,47 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,4, H–C(3)); 3,83 ( $dd$ ,  $J = 11,1$ , 4,4, H–C(3)); 4,59 ( $d$ ,  $J = 6,0$ , H–C(1)); 7,19–7,40 ( $m$ , 2 Ph).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 14,01 (C(7')); 22,37 (C(6')); 28,18 (C(5')); 36,33 (C(4')); 50,52 (C(3')); 62,01 (C(3)); 64,10 (C(2)); 73,06 (C(1)); 83,37, 91,47 (C(1'), C(2')); 122,58 ( $C_{ipso}$  von Ph–C(1')); 126,32, 127,50, 128,04,

128,24, 128,31, 131,50 (10  $C_{o,m,p}$ ); 142,24 ( $C_{ipso}$  von Ph-C(1)). Anal. ber. für (S,S,S)-6e·HCl,  $C_{22}H_{28}ClNO_2$  (373,92): C 70,67, H 7,55, N 3,75; gef.: C 70,83, H 7,61, N 3,90.

(+)-(1R,2R,3'R)-1-Phenyl-2-(1'-phenylhept-1'-in-3'-ylamino)propan-1,3-diol ((R,R,R)-6e). Aus (R,R,R)-4e (1,50 g, 3,97 mmol) nach AAV C: 1,09 g (81%); d.e.  $\geq 95\%$ . Farbloser Feststoff.  $[\alpha]_D^{25} = +83,9$  ( $c = 1,20$ ). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S,S,S)-4e überein.

(+)-(1S,2S,3'S)-2'-(6'-Hydroxy-1'-phenylhex-1'-in-3'-ylamino)-1-phenylpropan-1,3-diol ((S,S,S)-6f). Aus (S,S,S)-4f (1,28 g, 3,37 mmol) nach AAV C, wobei zusätzlich zur Acetalspaltung die (t-Bu)Me<sub>2</sub>Si-Gruppe abgespalten wird: 0,56 g (63%); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloser Feststoff. DC (Et<sub>2</sub>O):  $R_f$  0,16.  $[\alpha]_D^{25} = +84,2$  ( $c = 0,76$ ). IR (KBr): 3450s (br.), 3295s (br.) und 3155s (br., OH, NH), 3085m, 3060m, 3030m, 2965s, 2945s, 2930s, 2915s, 2895s, 2870s, 2815m, 2605m, 1600m, 1570w, 1490s, 1470s, 1450s, 1385m, 1360m, 1340m, 1330m, 1275m, 1220m, 1215m, 1195m, 1140m, 1115s, 1050s, 1040s, 1030s (C-OH), 915m, 760vs, 730vs, 695vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,72–1,82 (kB, 2 H-C(4')), 2 H-C(5''); 3,08 (ddd,  $J = 6,1, 4,4, 4,1$ , H-C(2)); 3,42 (t,  $J = 6,4$ , H-C(3'')); 3,52 (dd,  $J = 11,1, 4,4$ , H-C(3)); 3,65 (m, H-C(6'')); 3,90 (dd,  $J = 11,1, 4,1$ , H-C(3)); 4,68 (d,  $J = 6,1$ , H-C(1)); 7,25–7,43 (kB, 2 Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 29,39 (C(4')); 33,67 (C(5'')); 50,38 (C(3'')); 62,51 (C(6''), C(3)); 64,09 (C(2)); 73,84 (C(1)); 83,80, 90,97 (C(1'), C(2')); 122,74 ( $C_{ipso}$  von Ph-C(1')); 126,33, 127,68, 128,23, 128,31, 128,43, 131,53 (10  $C_{o,m,p}$ ); 142,05 ( $C_{ipso}$  von Ph-C(1)). MS: 340 ( $< 1$ ,  $[M + H]^+$ ), 339 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 232 (53,  $[M - PhCHOH]^+$ ), 128 (16), 91 (19), 60 (100). Anal. ber.  $C_{21}H_{25}NO_3$  (339,44): C 74,31, H 7,42, N 4,13; gef.: C 73,97, H 7,28, N 4,29.

(-)-(1S,2S,3'S)-1-Phenyl-2-(1'-phenylhex-5'-en-1'-in-3'-ylamino)propan-1,3-diol ((S,S,S)-6g). Aus (S,S,S)-4g (2,42 g, 6,70 mmol) nach AAV C: 1,70 g (78%); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloses Öl. DC (Et<sub>2</sub>O):  $R_f$  0,52.  $[\alpha]_D^{18} = -82,7$  ( $c = 0,78$ ). IR (Film): 3390vs (br., OH, NH), 3080s, 3065s, 3035s, 3005s, 2980s, 2915s, 2885s, 1645m, 1600m, 1570m, 1490s, 1455vs, 1445s, 1415s, 1330s, 1305s, 1280s, 1200s, 1180m, 1160m, 1060s, 1030s (C-OH), 995s und 920s (C=C-H), 750vs, 705vs, 695vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 2,43 (m, 2 H-C(4'')); 2,73 (br. s, NH); 2,99 (ddd,  $J = 6,1, 4,4, 4,1$ , H-C(2)); 3,41 (q,  $J = 6,5$ , H-C(3'')); 3,52 (dd,  $J = 11,3, 4,4$ , H-C(3)); 3,88 (dd,  $J = 11,3, 4,1$ , H-C(3)); 4,62 (d,  $J = 6,1$ , H-C(1)); 5,85 (ddt,  $J = 17,4, 10,2, 7,2$ , H-C(5'')); 5,11–5,20 (kB, 2 H-C(6'')); 7,24–7,40 (kB, 2 Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 40,93 (C(4'')); 49,88 (C(3'')); 62,11 (C(3)); 64,21 (C(2)); 73,37 (C(1)); 83,75, 90,74 (C(1'), C(2')); 118,37 (C(6'')); 122,76 ( $C_{ipso}$  von Ph-C(1')); 126,37, 127,61, 128,19, 128,27, 128,36, 131,52 (10  $C_{o,m,p}$ ); 133,91 (C(5'')); 142,05 ( $C_{ipso}$  von Ph-C(1)). MS: 322 ( $< 1$ ,  $[M + H]^+$ ), 214 (100,  $[M - PhCHOH]^+$ ), 155 (52,  $PhC \equiv CCH(C_3H_5)^+$ ), 154 (23), 153 (36), 115 (21,  $PhC=O^+$ ), 77 (22,  $Ph^+$ ), 60 (47). Anal. ber. für (S,S,S)-6g·HCl,  $C_{21}H_{24}ClNO_2$  (357,88): C 70,48, H 6,79, N 3,91; gef.: C 70,52, H 6,77, N 4,11.

(-)-(1S,2S,2'S)-2-(5',5'-Dimethylhex-3'-in-2'-ylamino)-1-phenylpropan-1,3-diol ((S,S,S)-6h). Aus (S,S,S)-4h (2,50 g, 7,92 mmol) nach AAV C: 2,01 g (92%); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloser Feststoff. DC (Et<sub>2</sub>O):  $R_f$  0,69.  $[\alpha]_D^{25} = -37,0$  ( $c = 0,99$ ). IR (KBr): 3400–3255s (OH, NH), 3085m, 3065m, 3030m, 2970vs, 2945s, 2930s, 2915s, 2890s, 2865s, 1670m, 1640m, 1605m, 1585w, 1495s, 1475s, 1450s, 1415m, 1375m, 1355m, 1330m, 1285m, 1265s, 1225m, 1205m, 1165m, 1125m, 1100s, 1070s, 1050s, 1040s (C-OH), 1000s, 935s, 840s, 760s, 700s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,17 (s, 2 Me-C(5'')); 1,28 (d,  $J = 6,8$ , 3 H-C(1'')); 2,74 (br. s, NH); 2,88 (ddd,  $J = 6,6, 4,4, 4,1$ , H-C(2)); 3,25 (q,  $J = 6,8$ , H-C(2'')); 3,45, 3,83 (dd,  $J = 11,3, 4,4$ , 2 H-C(3)); 4,54 (d,  $J = 6,6$ , H-C(1)); 7,26–7,40 (kB, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 23,55 (C(1'')); 27,25 (C(5'')); 31,06 (C(6''), 2 Me-C(5'')); 44,99 (C(2'')); 61,82 (C(3)); 64,27 (C(2)); 73,32 (C(1)); 81,58 (C(3'')); 91,26 (C(4'')); 126,48 (2  $C_p$ ); 127,59 ( $C_p$ ); 128,34 (2  $C_m$ ); 142,14 ( $C_{ipso}$ ). MS: 276 ( $< 1$ ,  $[M + H]^+$ ), 274 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 168 (90,  $[M - PhCHOH]^+$ ), 67 (35), 60 (100). Anal. ber. für  $C_{17}H_{25}NO_2$  (275,39): C 74,14, H 9,15, N 5,09; gef.: C 74,14, H 9,24, N 5,20.

(-)-(S,E)-N-(4-Phenylbut-3-en-2-yl)formamid ((S,E)-7a). Aus (S,S,S)-6a (0,85 g, 2,86 mmol) nach AAV D: 0,33 g (66%); cis/trans 3,7:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 60° (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1). DC (Et<sub>2</sub>O):  $R_f$  0,30.  $[\alpha]_D^{25} = -187,1$  ( $c = 1,00$ ). IR (KBr): 3380s (NH), 3080m, 3055m, 3040m, 2970m, 2930m, 2875m, 1700s (br., NC=O), 1595s, 1495m, 1450m, 1390s, 1255m, 1230s, 1150m, 1100m, 990m (C=C-H), 940m, 760s, 695s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,26 (1,35) (s,  $J = 7,1$ , 3 H-C(1)); 4,77 (4,20) (qdd,  $J = 7,1, 5,7, 1,3$ , H-C(2)); 6,13 (dd,  $J = 16,1, 5,7$ , H-C(3)); 6,37 (br. s, NH); 6,48 (ddd,  $J = 16,1, 4,7, 1,3$ , H-C(4)); 7,10–7,39 (kB, Ph); 8,13 (8,11) (s, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 20,61 (22,00) (C(1)); 45,28 (49,69) (C(2)); 126,35, 127,64, 128,54, 129,84, 130,35 (126,42, 127,92, 128,62, 130,94, 130,18) (C(3), C(4), 5  $C_{o,m,p}$ ); 136,48 (136,07) ( $C_{ipso}$ ); 160,54 (164,23) (CHO). MS: 176 (7,  $[M + H]^+$ ), 175 (47,  $M^+$ ), 146 (29), 129 (34), 115 (100), 91 (35), 84 (83), 77 (26), 44 (29). Anal. ber. für  $C_{11}H_{13}NO$  (175,23): C 75,40, H 7,48, N 7,99; gef.: C 75,34, H 7,60, N 8,07.

(+)-(R,E)-N-(4-Phenylbut-3-en-2-yl)formamid ((R,E)-7a). Aus (S,S,R)-6a (0,58 g, 1,95 mmol) nach AAV D: 0,21–0,25 g (62–73%).  $[\alpha]_D^{25} = +186,6$  ( $c = 0,99$ ). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S,E)-7a überein.

(-)-(S,Z)-N-(4-Phenylbut-3-en-2-yl)formamid ((S,Z)-7a). Eine Lsg. von (S)-7c (78 mg, 0,45 mmol), Lindlar-Katalysator (15 mg) und Ethylendiamin (2 Tropfen) in EtOH (5 ml) wurde 20 min unter H<sub>2</sub> (1 bar) gerührt. Die

Lsg. wurde eingedampft, in Et<sub>2</sub>O (20 ml) aufgenommen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff wurde in PE/Et<sub>2</sub>O 5:1 umkristallisiert: 0,69 mg (88%) (*S,Z*)-**7a**; *cis/trans* 3,8:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 90° (PE/Et<sub>2</sub>O 5:1). DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,19. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> = –67,1 (*c* = 0,87). IR (KBr): 3435 vs, und 3270 s (NH), 3055 *m*, 3025 *m*, 3015 *m*, 2975 *m*, 2925 *m*, 2890 *m*, 1645 vs, 1635 vs (NC=O), 1575 *m*, 1555 *s*, 1530 *s* (NC=O), 1495 *s*, 1450 *s*, 1385 vs, 1290 *m*, 1260 *m*, 1235 *m*, 1220 *s*, 1120 *m*, 1100 *m*, 1065 *m*, 1055 *m*, 1030 *m*, 780 *s*, 700 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,29 (1,38) (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1)); 5,07 (4,54) (*m*, H–C(2)); 5,53 (5,57) (*dd*, *J* = 11,5, 9,5, H–C(3)); 5,95 (6,22) (*br. s.*, NH); 6,47 (6,55) (*d*, *J* = 11,5, H–C(1)); 7,15–7,39 (*kB*, Ph); 8,06 (7,94) (*s* (*d*, *J* = 12,2), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 21,88 (22,77) (C(1)); 42,71 (45,67) (C(2)); 127,35, 128,42, 128,67, 130,57, 132,23 (127,53, 128,34, 128,54, 130,40, 132,82) (C(3), C(4), 5 C<sub>o,m,p</sub>); 136,16 (136,09) (C<sub>ipso</sub>); 160,17 (163,92) (CHO). MS: 176 (55, [M + H]<sup>+</sup>), 175 (40, M<sup>+</sup>), 146 (27, [M – CHO]<sup>+</sup>), 132 (23), 130 (41), 129 (34), 117 (25), 115 (94), 103 (40), 91 (36), 84 (100), 77 (31, Ph<sup>+</sup>), 51 (54), 44 (65), 42 (37). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO (175,23): C 75,40, H 7,48, N 7,99; gef.: C 75,67, H 7,39, N 8,29.

(–)-(S,E)-N-(1-Phenylhept-1-en-3-yl)formamid ((S,E)-**7b**). Aus (S,S,S)-**6b** (0,65 g, 1,65 mmol) nach AAV D: 0,18 g (50%); *cis/trans* 3,0:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 64° (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1). DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,58. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = –132,0 (*c* = 0,93). IR (KBr): 3600–3300 s (NH), 3280 *m*, 3060 *m*, 3030 *m*, 2960 *m*, 2930 *s*, 2870 *m*, 2860 *s*, 1640 *s* (NC=O), 1500 *s*, 1495 *m*, 1465 *m*, 1450 *m*, 1395 *s*, 1245 *m*, 970 *s* (C=C–H), 750 *s*, 690 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,86 (*m*, 3 H–C(7)); 1,32 (*m*, 2 H–C(6), 2 H–C(5)); 1,60 (*m*, 2 H–C(4)); 4,65 (3,99) (*m*, H–C(3)); 6,08 (6,09) (*dd*, *J* = 16,1, 6,7, H–C(2)); 6,38 (*br. s.*, NH); 6,50 (6,48) (*d*, *J* = 15,8, H–C(1)); 7,18–7,36 (*kB*, Ph); 8,18 (8,08) (*s* (*d*, *J* = 12,1), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 13,97 (13,93) (C(7)); 22,43 (22,31) (C(6)); 27,94 (27,88) (C(5)); 34,82 (35,52) (C(4)); 49,89 (54,50) (C(3)); 126,34 (126,40), 127,59 (127,88), 128,52 (128,61), 129,51 (130,11), 130,50 (130,70) (C(1), C(2), 5 C<sub>o,m,p</sub>); 136,60 (136,17) (C<sub>ipso</sub>); 160,72 (164,51) (CHO). MS: 217 (6, M<sup>+</sup>), 175 (33), 115 (100). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO (217,31): C 77,38, H 8,81, N 6,45; gef.: C 77,11, H 8,99, N 6,45.

(–)-(S)-N-(4-Phenylbut-3-in-2-yl)formamid ((S)-**7c**). Aus (S,S,S)-**6c** (0,58 g, 1,96 mmol) nach AAV D: 0,19 g (56%); *cis/trans* 3,7:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 71° (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1). DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,46. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = –236,5 (*c* = 0,95). IR (KBr): 3275 *s* (NH), 3035 *m*, 2980 *m*, 2930 *m*, 2915 *m*, 2875 *s*, 1650 *s* (NC=O), 1625 *m*, 1600 *m*, 1535 *s* (NC=O), 1490 *m*, 1455 *m*, 1440 *m*, 1380 *m*, 1365 *m*, 1315 *m*, 1225 *s*, 1115 *m*, 1075 *m*, 1060 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,49 (1,51) (*d*, *J* = 6,8 (7,8), 3 H–C(1)); 5,11 (4,50) (*m*, H–C(2)); 6,62 (6,42) (*br. s.*, NH); 7,26–7,43 (*kB*, Ph); 8,14 (8,26) (*s*, CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,38 (23,85) (C(1)); 36,32 (40,39) (C(2)); 82,37, 88,87 (82,24, 87,92) (C(3), C(4)); 122,44 (128,34) (C<sub>ipso</sub>); 128,27 (128,34) (2 C<sub>m</sub>); 128,42 (128,66) (C<sub>p</sub>); 131,67 (131,60) (2 C<sub>o</sub> von Ph); 160,14 (163,72) (CHO). MS: 174 (6, [M + H]<sup>+</sup>), 173 (41, M<sup>+</sup>), 144 (100, [M – CHO]<sup>+</sup>), 130 (32), 128 (35), 103 (40), 77 (26, Ph<sup>+</sup>), 74 (51), 59 (70), 45 (76), 41 (28). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO (173,21): C 76,20, H 6,40, N 8,09; gef.: 76,25, H 6,54, N 8,12.

(–)-(S)-N-(1-Phenylpent-1-in-3-yl)formamid ((S)-**7d**). Aus (S,S,S)-**6d** (0,68 g, 2,20 mmol) nach AAV D: 0,24 g (58%); *cis/trans* 3,3:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 47° (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1). DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 9:1): *R*<sub>f</sub> 0,57. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = –214,5 (*c* = 0,90). IR (KBr): 3265 *s* (NH), 3045 *m*, 2985 *m*, 2960 *m*, 2930 *m*, 2875 *s*, 1650 *s* (NC=O), 1540 *s* (NC=O), 1490 *m*, 1460 *m*, 1440 *m*, 1385 *m*, 1330 *m*, 1290 *m*, 1230 *m*, 1115 *m*, 785 *m*, 755 *s*, 730 *m*, 690 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,07 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(5)); 1,73–1,86 (*kB*, 2 H–C(4)); 5,01 (4,32) (*dt*, *J* = 8,4, 6,7, H–C(3)); 6,19 (*br. s.*, NH); 7,26–7,44 (*kB*, Ph); 8,18 (8,25) (*s* (*d*, *J* = 11,8), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 10,00 (C(5)); 29,13 (30,59) (C(4)); 42,03 (46,37) (C(3)); 83,35, 87,65 (C(1), C(2)); 122,48 (C<sub>ipso</sub>); 128,29 (128,35) (2 C<sub>m</sub>); 128,42 (128,66) (C<sub>p</sub>); 131,71 (131,64) (2 C<sub>o</sub> von Ph); 160,12 (163,83) (CHO). MS: 188 (3, [M + H]<sup>+</sup>), 187 (22, M<sup>+</sup>), 158 (100, [M – CHO]<sup>+</sup>), 130 (32), 103 (76), 77 (31, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO (187,24): C 76,98, H 7,00, N 7,48; gef.: C 76,52, H 6,90, N 7,48.

(–)-(S)-N-(1-Phenylhept-1-in-3-yl)formamid ((S)-**7e**). Aus (S,S,S)-**6e** (0,58 g, 1,72 mmol) nach AAV D: 0,20 g (54%); *cis/trans* 3,3:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Leicht gelbe Kristalle. Schmp. 51° (PE/Et<sub>2</sub>O 1:1). DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,21. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = –177,4 (*c* = 1,06). IR (KBr): 3270 *s* (*br.*, NH), 3045 *m*, 2960 *m*, 2930 *m*, 2870 *m*, 1650 vs (NC=O), 1625 *m*, 1540 *s* (NC=O), 1490 *s*, 1470 *s*, 1455 *s*, 1445 *s*, 1380 *s*, 1330 *m*, 1230 *m*, 765 *s*, 730 *m*, 690 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,91 (0,92) (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(7)); 1,25–1,53 (*kB*, 2 H–C(6), 2 H–C(5)); 1,72–1,88 (*kB*, 2 H–C(4)); 5,03 (4,35) (*m*, H–C(3)); 6,54 (6,48) (*br. s.*, NH); 7,26–7,43 (*m*, Ph); 8,17 (8,23) (*s* (*d*, *J* = 12,1), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 13,97 (C(7)); 22,22 (22,11) (C(6)); 27,84 (27,68) (C(5)); 35,65 (36,00) (C(4)); 40,63 (45,05) (C(3)); 83,02, 88,15 (87,06) (C(1), C(2)); 122,63 (C<sub>ipso</sub>); 128,26 (2 C<sub>m</sub>); 128,32 (C<sub>p</sub>); 131,70 (2 C<sub>o</sub>); 160,26 (163,91) (CHO). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO (215,29): C 78,10, H 7,96, N 6,51; gef.: C 78,05, H 8,02, N 6,56.

(+)-(R)-N-(1-Phenylhept-1-in-3-yl)formamid ((R)-**7e**). Aus (R,R,R)-**6e** (1,42 g, 4,21 mmol) nach AAV D: 0,42 g (52%). Leicht gelbe Kristalle. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +170,0 (*c* = 1,23). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S)-**7e** überein.

(–)-(S)-N-(6-Hydroxy-1-phenylhex-1-in-3-yl)formamid ((S)-**7f**). Aus (S,S,S)-**6f** (1,40 g, 4,33 mmol) nach AAV D: 0,56 g (59%); *cis/trans* 4,3:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Gelbes Öl. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,11. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = –163,5 (*c* = 0,78).

IR (KBr): 3600–3100s (OH, NH), 3035s, 2950s, 2870s, 1670vs (NC=O), 1600s, 1530s (NC=O), 1490s, 1440s, 1385s, 1335m, 1275m, 1235m, 1180m, 1070m, 1050m, 1030m, 760s, 690s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,67–1,93 (kB, 2 H–C(4), 2 H–C(5)); 3,67 (t, *J* = 6,1, 2 H–C(6)); 5,03 (4,41) (*m*, H–C(3)); 7,08 (br. s, NH); 7,24–7,42 (kB, Ph); 8,11 (8,21) (*s* (*d*, *J* = 11,9), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 28,54 (28,36) (C(4)); 32,36 (33,79) (C(5)); 40,43 (44,94) (C(3)); 61,71 (61,62) (C(6)); 83,32, 87,66 (85,14, 86,83) (C(1), C(2)); 122,37 (122,04) (*C*<sub>ipso</sub>); 128,31 (128,36) (2 *C*<sub>m</sub>); 128,47 (128,36) (*C*<sub>p</sub> von Ph); 131,68 (131,63) (2 *C*<sub>o</sub>); 160,82 (164,51) (CHO). MS: 218 (2, [*M* + H]<sup>+</sup>), 217 (14, *M*<sup>+</sup>), 172 (27), 158 (55, [*M* – CHO]<sup>+</sup>), 144 (40), 130 (58), 128 (33), 115 (32), 103 (100), 102 (23), 77 (50, Ph<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (217,27): C 71,87, H 6,94, N 6,45; gef.: C 71,46, H 7,25, N 6,25.

(–)-(S)-N-(1-Phenylhex-5-en-1-in-3-yl)formamid ((S)-7g). Aus (S,S,S)-6g (2,30 g, 7,16 mmol) nach AAV D: 0,73 g (51%); *cis/trans* 5,0:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Oranges Öl. DC (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1): *R*<sub>f</sub> 0,28. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –213,9 (*c* = 0,76). IR (KBr): 3275s (br., NH), 3080m, 3035m, 2985s, 2920s, 2865s, 1665vs (br., NC=O), 1600m, 1525s (NC=O), 1490s, 1445s, 1385s, 1340m, 1275m, 1265m, 1235m, 995m und 920s (C=C–H), 755s, 690s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 2,42–2,60 (kB, 2 H–C(4)); 5,08–5,24 (kB, H–C(3), 2 H–C(6)) (4,42 (*m*, H–C(3)); 5,08–5,24 (kB, 2 H–C(6))); 5,77–5,98 (kB, H–C(5)); 6,58 (6,38) (br. s, NH); 7,25–7,42 (kB, Ph); 8,13 (8,23) (*s* (*d* = 11,9), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 39,95 (41,48) (C(4)); 40,04 (44,45) (C(3)); 83,62, 87,24 (85,35, 86,35) (C(3), C(4)); 119,12 (120,06) (C(6)); 122,35 (121,95) (*C*<sub>ipso</sub>); 128,28 (128,35) (2 *C*<sub>m</sub>); 128,47 (128,73) (*C*<sub>p</sub>); 131,70 (131,64) (2 *C*<sub>o</sub>); 132,74 (131,98) (C(5)); (162,69) 160,04 (CHO). MS: 200 (1, [*M* + H]<sup>+</sup>), 199 (8, *M*<sup>+</sup>), 158 (94, [*M* – CHO]<sup>+</sup>), 130 (46), 128 (33), 103 (100), 77 (42, Ph<sup>+</sup>), 57 (21). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO (199,25): C 78,36, H 6,58, N 7,03; gef.: C 78,19, H 6,72, N 6,92.

(–)-(S)-N-(5,5-Dimethylhex-3-in-2-yl)formamid ((S)-7h). Aus (S,S,S)-6h (0,95 g, 3,45 mmol) nach AAV D: 0,32 g (70%); *cis/trans* 4,7:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,82. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –142,2 (*c* = 1,10). IR (KBr): 3235s (br., NH), 3035m, 2970s, 2930m, 2900m, 2875m, 1660vs (br., NC=O), 1550m (br., NC=O), 1480m, 1460m, 1450m, 1385s, 1315s, 1265s, 1245s, 1205m, 1135m, 1065m, 765s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,19 (1,20) (*s*, 3 H–C(6), 2 Me–C(5)); 1,38 (1,44) (*d*, *J* = 7,1, 3 H–C(1)); 4,84 (4,30) (*m*, H–C(2)); 6,33 (6,20) (br. s, NH); 8,09 (8,21) (*s* (*d*, *J* = 11,8), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,95 (24,46) (C(1)); 27,19 (C(5)); 30,97 (30,85) (C(6), 2 Me–C(5)); 36,06 (40,00) (C(2)); 78,24 (C(3)); 91,21 (C(4)); 159,92 (163,72) (CHO). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO (153,22): C 70,54, H 9,87, N 9,14; gef.: C 70,54, H 8,60, N 8,90.

(–)-(S,E)-4-Phenylbut-3-en-2-ylamin ((S,E)-7a) [31]. Aus (S,E)-7a (0,10 g, 0,57 mmol) nach AAV E: 76 mg (90%). Gelbe Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,05. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> = –26,6 (*c* = 1,13). IR (Film): 3400–3100m (NH), 3050m, 3020s, 2950s, 2820s, 1590s (NH<sub>2</sub>), 1550s, 1455s, 1445s, 1365s, 1170s, 1140m, 1070m, 960s (C=C–H), 910m, 815m, 745s, 690s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,21 (*d*, *J* = 6,4, 3 H–C(1)); 1,38 (br. s, NH<sub>2</sub>); 3,60 (*qdd*, *J* = 6,4, 6,4, 1,0, H–C(2)); 6,16 (*dd*, *J* = 15,8, 6,4, H–C(3)); 6,42 (*d*, *J* = 15,8, H–C(4)); 7,15–7,37 (kB, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 23,87 (C(1)); 49,21 (C(2)); 126,18 (2 *C*<sub>o</sub>); 127,16 (C(3)); 127,64 (2 *C*<sub>p</sub>); 128,45 (*C*<sub>m</sub>); 136,20 (C(4)); 137,15 (*C*<sub>ipso</sub>). MS: 148 (11, [*M* + H]<sup>+</sup>), 147 (86, *M*<sup>+</sup>), 146 (54), 132 (100, [*M* – Me]<sup>+</sup>), 115 (60), 91 (76, 70 (43), 44 (32), 42 (28). Anal. ber. für (S,E)-7a·HCl, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ClN (183,68): C 65,39, H 7,68, N 7,63; gef.: C 64,98, H 7,72, N 7,49.

(+)-(R,E)-4-Phenylbut-3-en-2-ylamin ((R,E)-7a) [31]. Aus (R,E)-7a (0,59 g, 3,36 mmol) nach AAV E: 0,43 g (87%). Gelbe Flüssigkeit. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +25,9 (*c* = 0,94), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +9,0 (*c* = 1,45, Benzol). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (S,E)-7a überein.

(–)-(S,Z)-4-Phenylbut-3-en-2-ylamin ((S,Z)-7a)<sup>4</sup>). Aus (S)-7a (110 mg, 0,63 mmol) nach AAV E: 76 mg (82%). Gelbe Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,05. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> = –26,6 (*c* = 1,13). IR (Film): 3400–3100w (br., NH); 3015m, 2975m, 2870m, 1685s, 1600w (NH<sub>2</sub>), 1495m, 1450m, 1385s, 1260s, 1215s, 1110s, 1020s, 995s (C=C–H), 760vs, 700m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,23 (*d*, *J* = 6,4, 3 H–C(1)); 1,39 (br. s, NH<sub>2</sub>); 4,03 (*m*, H–C(2)); 5,57 (*dd*, *J* = 11,5, 9,8, H–C(3)); 6,38 (*d*, *J* = 11,5, H–C(4)); 7,20–7,39 (kB, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 24,06 (C(1)); 44,39 (C(2)); 126,89 (C(4)); 127,78 (*C*<sub>p</sub>); 128,28 (2 *C*<sub>o</sub>); 128,70 (2 *C*<sub>m</sub>); 137,22 (*C*<sub>ipso</sub>); 138,81 (C(3)). Anal. ber. für (S,Z)-7a·HCl, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ClN (183,68): C 65,39, H 7,68, N 7,63; gef.: C 64,66, H 7,83, N 7,84.

(–)-(S,E)-1-Phenylhept-1-en-3-ylamin ((S,E)-7b). Aus (S,E)-7b (0,50 g, 2,3 mmol) nach AAV E: 0,35 g (80%). Gelb-rote Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,07. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> = –13,6 (*c* = 1,02). IR (Film): 3400–3100w (br., NH), 3020m, 2960s, 2920s, 2850s, 1600s, 1570s, 1490s, 1450s (br.), 1070m, 1030m, 960s (C=C–H), 750s, 690s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,90 (3 H–C(7)); 1,33 (*m*, 2 H–C(6), 2 H–C(5)); 1,42 (br. s, NH<sub>2</sub>); 1,50 (*m*, 2 H–C(4)); 3,43 (*m*, H–C(3)); 6,13 (*dd*, *J* = 15,9, 7,3, H–C(2)); 6,45 (*d*, *J* = 15,9, H–C(1)); 7,18–7,37 (kB, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 14,04 (C(7)); 22,71 (C(6)); 28,38 (C(5)); 37,66 (C(4)); 54,15 (C(3)); 126,13, 128,42, 128,83, 135,86 (C(1), C(2), 5 *C*<sub>o,m,p</sub>); 137,23 (*C*<sub>ipso</sub>). MS: 190 (2, [*M* + H]<sup>+</sup>), 189 (9, *M*<sup>+</sup>), 146 (54), 132 (100, [*M* – Bu]<sup>+</sup>), 115 (43), 91 (15). Anal. ber. für (S,E)-7b·HCl, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ClN (225,76): C 69,16, H 8,93, N 6,20; gef.: C 69,45, H 8,95, N 6,00.

<sup>4</sup>) Racemat *s.* [33].

(-)-(*S*)-4-Phenylbut-3-in-2-ylamin ((*S*)-**5c**) [34]. Aus (*S*)-**7c** (0,15 g, 0,87 mmol) nach *AAV E*: 0,13 g (90%). Gelb-rote Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1): *R<sub>f</sub>* 0,13.  $[\alpha]_D^{26} = -27,5$  (*c* = 0,79). IR (Film): 3360*m* (br.) und 3280*m* (br., NH), 2975*s*, 2930*s*, 2870*m*, 2370*vw* (C≡C), 1730*m*, 1600*m* (NH<sub>2</sub>), 1495*s*, 1450*m*, 1365*s*, 1310*s*, 1210*s*, 1185*s*, 1000*m* (br.), 755*vs*, 695*vs*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,42 (*d*, *J* = 6,8, H-C(1)); 1,82 (br. *s*, NH<sub>2</sub>); 3,91 (*q*, *J* = 6,8, H-C(2)); 7,25–7,42 (k*B*, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 24,50 (C(1)); 39,36 (C(2)); 81,55, 93,84 (C(3), C(4)); 123,19 (C<sub>ipso</sub>); 127,92 (C<sub>p</sub>); 128,20 (2 C<sub>m</sub>); 131,49 (2 C<sub>o</sub>). Anal. ber. für (*S*)-**7c**·HCl, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClN (180,66): C 66,12, H 6,66, N 7,71; gef.: C 65,64, H 6,44, N 7,58.

(-)-(*S*)-1-Phenylpent-1-in-3-ylamin ((*S*)-**5d**). Aus (*S*)-**7d** (187 mg, 1,0 mmol) nach *AAV E*: 146 mg (92%). Rote Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O 1:1): *R<sub>f</sub>* 0,07.  $[\alpha]_D^{26} = +12,0$  (*c* = 1,15). IR (Film): 3370*m* (br.) und 3280*m* (br., NH), 2965*s*, 2930*s*, 2870*s*, 1600*s* (NH<sub>2</sub>), 1490*vs*, 1465*s*, 1445*s* (CH<sub>2</sub>), 1385*m*, 1370*m*, 1345*m*, 1315*m*, 1070*m*, 950*s*, 875*s*, 845*s*, 755*vs*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,07 (*d*, *J* = 7,4, 3 H-C(5)); 1,59–1,76 (k*B*, 2 H-C(4), NH<sub>2</sub>); 3,71 (*dd*, *J* = 6,1, 6,1, H-C(3)); 7,25–7,44 (k*B*, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 10,42 (C(5)); 31,31 (C(4)); 45,53 (C(3)); 82,57, 92,81 (C(1), C(2)); 123,35 (C<sub>ipso</sub>); 127,88 (2 C<sub>m</sub>); 128,20 (C<sub>p</sub>); 131,55 (2 C<sub>o</sub>). MS: 160 (< 1, [M + H]<sup>+</sup>), 159 (4, M<sup>+</sup>), 130 (100, [M – E]<sup>+</sup>), 103 (25). Anal. ber. für (*S*)-**5d**·HCl, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ClN (195,69): C 67,52, H 7,21, N 7,16; gef.: C 67,74, H 7,20, N 7,04.

(+)-(*S*)-1-Phenylhept-1-in-3-ylamin ((*S*)-**5e**). Aus (*S*)-**7e** (0,25 g, 1,16 mmol) nach *AAV E*: 0,21 g (91%). Rote Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O): *R<sub>f</sub>* 0,29.  $[\alpha]_D^{27} = +19,7$  (*c* = 1,02). IR (Film): 3370*w* (br.) und 3300*w* (br., NH), 2955*s*, 2930*s*, 2870*s*, 2860*s*, 1600*m* (NH<sub>2</sub>), 1490*s*, 1465*m*, 1445*m*, 1380*m*, 1325*m*, 1120*m*, 1070*m*, 915*m*, 845*m*, 755*s*, 690*s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,93 (*d*, *J* = 7,4, 3 H-C(7)); 1,30–1,55 (k*B*, 2 H-C(6), 2 H-C(5)); 1,62–1,76 (k*B*, 2 H-C(4), NH<sub>2</sub>); 3,74 (*t*, *J* = 6,7, H-C(3)); 7,24–7,43 (k*B*, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 14,06 (C(7)); 22,47 (C(6)); 28,30 (C(5)); 37,00 (C(4)); 44,11 (C(3)); 82,41, 93,16 (C(1), C(2)); 123,37 (C<sub>ipso</sub>); 127,89 (C<sub>p</sub>); 128,20 (2 C<sub>m</sub>); 131,54 (2 C<sub>o</sub>). Anal. ber. für (*S*)-**5e**·HCl, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ClN (223,75): C 69,79, H 8,11, N 6,26; gef.: C 69,84, H 8,22, N 6,48.

(-)-(*R*)-1-Phenylhept-1-in-3-ylamin ((*R*)-**5e**). Aus (*R*)-**7e** (0,24 g, 1,12 mmol) nach *AAV E*: 0,20 g (92%). Rote Flüssigkeit.  $[\alpha]_D^{27} = -19,7$  (*c* = 1,07). Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (*S*)-**5e** überein.

(-)-(*S*)-6-Hydroxy-1-phenylhex-1-in-3-ylamin ((*S*)-**5f**). Aus (*S*)-**7f** (100 mg, 0,46 mmol) nach *AAV E*: 92 mg (92%). Rote Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O): *R<sub>f</sub>* 0,05.  $[\alpha]_D^{26} = -9,7$  (*c* = 0,79). IR (Film): 3600–3000*m* (br., OH, NH), 3080*m*, 3055*m*, 2925*s*, 2885*s*, 2860*s*, 1600*m* (NH<sub>2</sub>), 1490*s*, 1445*m*, 1385*m*, 1310*m*, 1120*m*, 1070*m*, 1060*s*, 1030*s*, 1010*s*, 990*s*, 760*vs*, 690*s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,64–1,95 (k*B*, 2 H-C(6), 2 H-C(5)); 2,74 (br. *s*, OH, NH<sub>2</sub>); 3,66 (*m*, 2 H-C(6)); 3,78 (*t*, *J* = 6,5, H-C(3)); 7,25–7,42 (k*B*, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 30,13 (C(4)); 35,85 (C(5)); 43,87 (C(3)); 62,26 (C(6)); 82,89, 92,41 (C(1), C(2)); 123,00 (C<sub>ipso</sub>); 128,05 (C<sub>p</sub>); 128,24 (2 C<sub>m</sub>); 13,49 (2 C<sub>o</sub>). MS: 189 (< 1, M<sup>+</sup>), 172 (2, [M – OH]<sup>+</sup>), 145 (15), 131 (11), 130 (100, [Ph – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH]<sup>+</sup>), 103 (21), 77 (101, Ph<sup>+</sup>). Anal. ber. für (*S*)-**5f**·HCl, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ClNO (255,72): C 63,86, H 7,15, N 6,21; gef.: C 63,48, H 7,30, N 6,42.

(-)-(*S*)-1-Phenylhex-5-en-1-in-3-ylamin ((*S*)-**5g**). Aus (*S*)-**7g** (170 mg, 0,82 mmol) nach *AAV E*: 105 mg (75%). Oranges Öl. DC (Et<sub>2</sub>O): *R<sub>f</sub>* 0,37.  $[\alpha]_D^{26} = -66,6$  (*c* = 0,67). IR (Film): 3370*m* (br., NH), 2960*m*, 2925*s*, 2855*m*, 1600*m* (NH<sub>2</sub>), 1490*s*, 1445*m*, 1285*m*, 1260*m*, 1120*m*, 1070*s*, 1030*m*, 1000*m* und 915*m* (C=C–H), 760*vs*, 690*vs*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,69 (br. *s*, NH<sub>2</sub>); 2,46 (*m*, 2 H-C(4)); 3,86 (*t*, *J* = 6,5, H-C(3)); 5,15–5,25 (k*B*, 2 H-C(6)); 5,95 (*ddt*, *J* = 20,0, 9,8, 7,1, H-C(5)); 7,26–7,43 (k*B*, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 42,41 (C(4)); 43,49 (C(3)); 82,80, 92,21 (C(1), C(2)); 118,35 (C(6)); 123,15 (C<sub>ipso</sub>); 127,98 (C<sub>p</sub>); 128,20 (2 C<sub>m</sub>); 131,54 (2 C<sub>o</sub>); 134,05 (C(5)). Anal. ber. für (*S*)-**5g**·HCl, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClN (207,70): C 69,39, H 6,79, N 6,79; gef.: C 69,40, H 6,97, N 6,69.

(+)-(*S*)-5,5-Dimethylhex-3-in-2-ylamin-Hydrochlorid ((*S*)-**5h**)<sup>5</sup>. Aus (*S*)-**7h** (0,11 g, 0,72 mmol) nach *AAV E*: 0,11 g (95%). Weisse Kristalle. Schmp. > 245° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1).  $[\alpha]_D^{25} = -13,8$  (*c* = 1,06). IR (KBr): 2970*vs*, 2920*vs*, 2800*s*, 2710*s*, 1990*w* (C≡C), 1595*m* (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1445*m*, 1375*s*, 1365*m*, 1265*s*, 1100*s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,21 (*s*, 3 H-C(6), 2 Me-C(5)); 1,64 (br. *s*, 3 H-C(1)); 4,13 (br. *s*, H-C(2)); 8,66 (br. *s*, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 20,92 (C(1)); 27,33 (C(5)); 30,64 (2 Me-C(5), C(6)); 39,59 (C(2)); 74,10 (C(3)); 96,28 (C(4)). Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>ClN (161,67): C 59,44, H 9,98, N 8,70; gef.: C 59,28, H 10,06, N 8,71.

(-)-(*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-[3'-(trimethylsilyl)prop-2'-in-1'-yliden]-1,3-dioxan-5-amin ((*S,S*)-**8**). Aus 3-(Trimethylsilyl)prop-2-inal (11,8 g, 82 mmol) und (*S,S*)-**2** (17,1 g, 82 mmol) nach *AAV A*: 23,9 g (92%); (*Z*)/(*E*) 1,5:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Gelbes Öl. Sdp. 122°/0,01 Torr.  $[\alpha]_D^{25} = -72,6$  (*c* = 1,20). IR (Film): 3060*s*, 3020*s*, 2990*s*, 2950*s*, 2100*w* (C≡C), 1660*vs* (br., C=N), 1500*s*, 1450*s*, 1380*vs*, 1260*s*, 1200*s*, 1170*s*, 1300*vs*, 1080*s*, 1030*s*, 990*s*, 970*s*, 950*s*, 910*s*, 860*s*, 760*s*, 730*s*, 700*s*, 690*s*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,16 (0,19) (*s*, 3 Me-Si); 1,61, 1,63 (1,63, 1,64) (*s*, 2 Me-C(2)); 3,38 (4,11) (*ddd*, *J* = 2,7, 2,0 (2,4), 2,0 (2,4), H-C(5)); 3,79 (3,81) (*dd*, *J* = 12,2, 2,0, (2,4), H-C(6)); 3,90 (3,89) (*dd*, *J* = 12,0, 2,0 (2,4), H-C(6)); 5,25 (*d*, *J* = 2,7, H-C(4)); 7,18–7,40 (k*B*, Ph,

<sup>5</sup>) Racemat *s*. [35].

H–C(1)).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 0,56 (0,03) (C–Si); 19,94, 29,71 (19,99, 29,51) (2 *Me*–C(2)); 63,31 (65,09) (C(6)); 65,33 (68,19) (C(5)); 74,05 (74,45) (C(4)); 96,79, 103,99 (98,94, 101,24) (C(2'), C(3')); 100,4 (100,24) C(2)); 127,12 (127,10) (2 *C<sub>o</sub>*); 127,95 (128,45) (*C<sub>p</sub>*); 128,37 (128,64) (2 *C<sub>m</sub>*); 139,21 (138,84) (*C<sub>ipso</sub>*); 144,15 (147,39) (C(1')). MS: 316 (< 1, [*M* – H]<sup>+</sup>), 300 (2, [*M* – Me]<sup>+</sup>), 209 (29), 151 (77, (Me)<sub>3</sub>SiC≡CCH=NCHCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 150 (25), 137 (21), 136 (100), 109 (41), 79 (53), 73 (21, Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 52 (37), 43 (46, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Anal. ber für C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>Si (315,49): C 68,53, H 7,99, N 4,44; gef.: C 68,71, H 8,11, N 4,80.

(–)-(2',*S*,*S*,*S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-[4'-(trimethylsilyl)but-3'-in-2'-yl]-1,3-dioxan-5-amin ((*S*,*S*,*S*)-**9**). Aus (*S*,*S*)-**8** (3,88 g, 11,43 mol) nach *AAV B* mit MeLi/CeCl<sub>3</sub> (40 mmol): 2,95 g (78%); d.e. 93%; d.e. (nach SC) ≥ 98%. Gelbes Öl. DC (Et<sub>2</sub>O/PE 1:2): *R<sub>f</sub>* 0,76 (0,51, Unterschussdiastereoisomer). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –32,7 (*c* = 0,97). IR (Film): 3340<sub>w</sub> (NH), 2990<sub>s</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2860<sub>m</sub>, 2160<sub>m</sub> (C≡C), 1610<sub>w</sub>, 1500<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1250<sub>s</sub>, 1230<sub>s</sub>, 1200<sub>s</sub>, 1170<sub>m</sub>, 1140<sub>s</sub>, 1100<sub>s</sub>, 1070<sub>s</sub>, 1030<sub>s</sub>, 1000<sub>m</sub>, 870<sub>s</sub>, 840<sub>s</sub>, 760<sub>s</sub>, 730<sub>m</sub>, 700<sub>s</sub>.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,12 (*s*, Me<sub>3</sub>Si); 1,03 (0,93) (*d*, *J* = 7,1 (6,7), 3 H–C(1')); 1,53, 1,54 (*s*, 2 Me–C(2)); 1,64 (br. *s*, NH); 2,70 (2,60) (*q*, *J* = 7,1 (6,7), H–C(2')); 2,83 (2,71) (*ddd*, *J* = 2,4, 2,0, 1,7, H–C(5)); 4,06 (3,96) (*dd*, *J* = 11,8, 2,0, H–C(6)); 4,24 (4,12) (*dd*, *J* = 11,8, 2,4, H–C(6)); 5,07 (5,03) (*d*, *J* = 2,0, H–C(4)); 7,21–7,41 (k<sub>B</sub>, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 0,04 (Me<sub>3</sub>Si); 18,84, 29,59 (18,71, 29,76) (2 *Me*–C(2)); 22,33 (19,46) (C(1')); 46,01 (C(2')); 54,68 (C(5)); 66,05 (64,55) (C(6)); 73,69 (73,16) (C(4)); 85,84, 109,63 (C(3), C(4)); 99,08 (99,19) (C(2)); 126,01 (2 *C<sub>o</sub>*); 127,20 (127,27) (*C<sub>p</sub>*); 127,96 (128,09) (2 *C<sub>m</sub>*); 139,78 (139,08) (*C<sub>ipso</sub>*). GC-MS: 316 (< 1, [*M* – Me]<sup>+</sup>), 273 (1, [*M* – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>), 167 (57, (Me)<sub>3</sub>SiC≡CCH(NHCH=CH<sub>2</sub>)), 152 (22), 97 (39), 94 (84), 93 (28), 73 (100, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si<sup>+</sup>), 43 (24, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>Si (331,53): C 68,84, H 8,82, N 4,23; gef.: C 69,02, H 9,13, N 4,54.

(–)-(2',*S*,*S*,*S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-(but-3'-in-2'-yl)-1,3-dioxan-5-amin ((*S*,*S*,*S*)-**10**). Zu einer Lsg. von (*S*,*S*,*S*)-**9** (3,8 g, 11,45 mmol) in THF (150 ml) wurde 1 *M* (Bu)<sub>4</sub>NF in THF (13,8 ml) gegeben (→ dunkelrote Lsg.) und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde 4mal mit Et<sub>2</sub>O (50 ml) ausgeschüttelt und die org. Phase mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (30 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), über SiO<sub>2</sub> filtriert und eingedampft. FC (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 2:1) lieferte 2,82 (95%) farbloses Öl; d.e. ≥ 98%. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 2:1): *R<sub>f</sub>* 0,50. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +10,5 (*c* = 0,88). IR (Film): 3295<sub>m</sub> (NH, ≡CH), 2990<sub>s</sub>, 2935<sub>s</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2160<sub>m</sub> (C≡C), 1605<sub>w</sub>, 1500<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1265<sub>m</sub>, 1235<sub>s</sub>, 1200<sub>s</sub>, 1170<sub>s</sub>, 1145<sub>s</sub>, 1105<sub>s</sub>, 1075<sub>s</sub>, 1030<sub>s</sub>, 1000<sub>m</sub>, 950<sub>m</sub>, 850<sub>s</sub>, 760<sub>m</sub>, 740<sub>m</sub>, 700<sub>s</sub>.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,04 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1')); 1,53 (*s*, 2 Me–C(2)); 1,68 (br. *s*, NH); 2,11 (*d*, *J* = 2,0, H–C(4')); 2,64 (*qd*, *J* = 6,8, 2,0, H–C(2')); 2,85 (*ddd*, *J* = 2,4, 2,1, 2,0, H–C(5)); 4,02 (*dd*, *J* = 11,5, 2,1, H–C(6)); 4,22 (*dd*, *J* = 11,5, 2,4, H–C(6)); 5,08 (*d*, *J* = 2,0, H–C(4)); 7,22–7,42 (k<sub>B</sub>, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 18,78, 29,58 (2 *Me*–C(2)); 22,29 (C(1')); 44,77 (C(2')); 54,45 (C(5)); 66,10 (C(6)); 69,70 (C(4')); 73,56 (C(4)); 87,03 (C(3')); 99,08 (C(2)); 125,90 (2 *C<sub>o</sub>*); 127,24 (*C<sub>p</sub>*); 127,98 (2 *C<sub>m</sub>*); 139,69 (*C<sub>ipso</sub>*). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub> (258,34): C 74,39, H 7,80, N 5,42; gef.: C 73,97, H 7,94, N 5,75.

(–)-(2',*S*,*S*,*S*,*E*)-N-(6'-Chlorohex-5'-en-3'-in-2'-yl)-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan-5-amin ((*S*,*S*,*S*)-**11a**). Zu einer Lsg. von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0,5 g, 0,45 mmol), CuI (0,24 g, 1,2 mmol), Butylamin (0,66 g, 9 mmol) und 1,2-Dichloroethylen (2,91 g, 30 mmol) in Toluol (100 ml) wurde (*S*,*S*,*S*)-**10** (1,55 g, 6 mmol) gegeben. Nach 14 h Rühren bei RT. wurde das Lsgm. i.V. abdestilliert und der Rückstand in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Die vereinigte org. Phase wurde getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft und der Rückstand mittels FC (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O/Et<sub>3</sub>N 60:30:1) gereinigt: 1,52 g (79%), d.e. ≥ 98%. Rotes Öl. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 2:1): *R<sub>f</sub>* 0,68. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = –72,0 (*c* = 1,35). IR (Film): 3340<sub>m</sub> (br., NH), 3070<sub>s</sub>, 3030<sub>s</sub>, 2990<sub>s</sub>, 2935<sub>s</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2210<sub>w</sub> (C≡C), 1725<sub>m</sub>, 1605<sub>m</sub>, 1585<sub>m</sub>, 1500<sub>s</sub>, 1450<sub>s</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1345<sub>s</sub>, 1310<sub>s</sub>, 1265<sub>s</sub>, 1235<sub>s</sub>, 1200<sub>s</sub>, 1170<sub>s</sub>, 1145<sub>s</sub>, 1105<sub>s</sub>, 1070<sub>s</sub>, 1030<sub>s</sub>, 990<sub>s</sub>, 960<sub>s</sub>, 945<sub>s</sub>, 920<sub>s</sub>, 850<sub>s</sub>, 795<sub>m</sub>, 760<sub>s</sub>, 740<sub>s</sub>, 700<sub>s</sub>.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,04 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1')); 1,54 (*s*, 2 Me–C(2)); 1,72 (br. *s*, NH); 2,75–2,85 (k<sub>B</sub>, H–C(2'), H–C(5)); 3,98 (*dd*, *J* = 11,8, 2,4, H–C(6)); 4,25 (*dd*, *J* = 11,8, 2,4, H–C(6)); 5,08 (*d*, *J* = 2,0, H–C(4)); 7,22–7,42 (k<sub>B</sub>, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 18,85, 29,66 (2 *Me*–C(2)); 22,25 (C(1')); 45,56 (C(2')); 54,60 (C(5)); 66,14 (C(6)); 73,63 (C(4)); 77,11 (C(3')); 95,38 (C(4')); 99,19 (C(2)); 113,83 (C(5)); 125,96 (2 *C<sub>o</sub>*); 127,33 (*C<sub>p</sub>*); 128,48 (2 *C<sub>m</sub>*); 129,52 (C(6')); 139,73 (*C<sub>ipso</sub>*). MS: 322 (< 1, [*M*(<sup>37</sup>Cl) + H]<sup>+</sup>), 321 (< 1, [*M*(<sup>37</sup>Cl) + H]<sup>+</sup>), 320 (< 1, [*M*(<sup>35</sup>Cl) + H]<sup>+</sup>), 319 (2, [*M*(<sup>35</sup>Cl)]<sup>+</sup>), 304 (5, [*M*(<sup>35</sup>Cl) – Me]<sup>+</sup>), 261 (11, [*M*(Cl<sup>35</sup>) – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>), 157 (33), 155 (100, ClCH=CHC≡CCH(Me)NHCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 154 (25), 142 (26), 140 (75, ClCH=CHCC≡CCH=NHCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 120 (74), 113 (43, ClCH=CHCC≡CCH(Me)<sup>+</sup>), 91 (23, PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 77 (45, Ph<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>2</sub> (319,83): C 67,60, H 6,93, N 4,38; gef.: C 67,66, H 7,06, N 4,72.

(–)-(2',*S*,*S*,*S*)-2,2-Dimethyl-4-phenyl-N-[4'-(thien-2"-yl)but-3'-in-2'-yl]-1,3-dioxan-5-amin ((*S*,*S*,*S*)-**11b**). Zu einer Lsg. von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0,34 g, 0,3 mmol), CuI (0,16 g, 0,8 mmol), PPh<sub>3</sub> (0,15 g, 0,6 mmol) und 2-Iodothiophen (1,85 g, 8,8 mmol) in Piperidin (50 ml) wurde (*S*,*S*,*S*)-**10** (1,03 g, 4 mmol) gegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zur Herstellung von (*S*,*S*,*S*)-**11a**: 1,14 g (83%); d.e. ≥ 98%. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 1:1): *R<sub>f</sub>* 0,68. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = –83,7 (*c* = 1,21). IR (Film): 3340<sub>m</sub> (br., NH), 3090<sub>s</sub>, 3065<sub>s</sub>, 3030<sub>s</sub>, 2990<sub>s</sub>, 2930<sub>s</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2215<sub>vw</sub> (C≡C), 1730<sub>m</sub>, 1605<sub>m</sub>, 1450<sub>s</sub>, 1440<sub>s</sub>, 1425<sub>m</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1340<sub>m</sub>, 1265<sub>s</sub>, 1235<sub>s</sub>, 1200<sub>s</sub>, 1170<sub>s</sub>, 1145<sub>s</sub>, 1100<sub>s</sub>, 1070<sub>s</sub>, 1030<sub>m</sub>, 845<sub>s</sub>, 745<sub>s</sub>, 700<sub>s</sub>.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,11 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1')); 1,54 (*s*, 2 Me–C(2)); 1,75 (br. *s*, NH); 2,88

(*m*, H–C(5)); 2,92 (*q*, *J* = 6,8, H–C(2'')); 4,06 (*dd*, *J* = 11,8, 2,0, H–C(6)); 4,25 (*dd*, *J* = 11,8, 2,0, H–C(6)); 5,09 (*d*, *J* = 1,7, H–C(4)); 6,91 (*dd*, *J* = 5,1, 3,7, H–C(4'')); 7,11 (*dd*, *J* = 3,7, 1,0, H–C(3'')); 7,19 (*dd*, *J* = 5,1, 1,0, H–C(5'')); 7,20–7,44 (kBr, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 18,92, 29,71 (2 *Me*–C(2)); 22,37 (C(1'')); 45,96 (C(2'')); 54,66 (C(5)); 66,25 (C(6)); 73,70 (C(4)); 75,76, 96,42 (C(1'), C(2'')); 99,19 (C(2)); 123,51 (C(2'')); 126,04 (2 *C*<sub>o</sub>); 126,48, 126,89, 131,41 (C(3''), C(4''), C(5'')); 127,33 (C<sub>p</sub>); 128,09 (2 *C*<sub>m</sub>); 139,82 (C<sub>ipso</sub>). MS: 342 (< 1, [*M* + H]<sup>+</sup>), 341 (2, *M*<sup>+</sup>), 326 (3, [*M* – Me]<sup>+</sup>), 283 (5, [*M* – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>), 177 (52, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)C≡CCH(Me)NHCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 162 (100, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)C≡CCH=NHCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 135 (60, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)C≡CCH(Me)<sup>+</sup>), 91 (28, PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S (341,47): C 70,35, H 6,79, N 4,10; gef.: C 70,77, H 7,15, N 4,27.

(–)-(1*S*,2*S*,2*S*,E)-2-(6'-Chlorohex-5'-en-3'-in-2'-ylamino)-1-phenylpropan-1,3-diol ((*S,S,S*)-**12a**). Aus (*S,S,S*)-**11a** (1,45 g, 4,59 mmol) nach *AAV* C: 1,00 g (78%); d.e. ≥ 98%. Farbloses Öl. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,47. [*α*]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –284,1 (*c* = 1,71). IR (Film): 3390vs (br., OH, NH), 3070s, 3065s, 3030s, 2975s, 2930s, 2885s, 1605m, 1585m, 1495s, 1450s, 1405m, 1370m, 1320s, 1230s, 1200s, 1175s, 1115s, 1090s, 1045s, 1030s (C–OH), 990s, 920s, 850s, 765s, 730s, 705vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,27 (*d*, *J* = 6,7, 3 H–C(1'')); 2,85 (br. s, NH); 2,90 (*ddd*, *J* = 5,7, 4,4, 4,4, H–C(2)); 3,33 (*qd*, *J* = 6,7, 2,0, H–C(2'')); 3,44 (*dd*, *J* = 11,1, 4,4, H–C(3)); 3,74 (*dd*, *J* = 11,1, 4,4, H–C(3)); 4,58 (*d*, *J* = 5,7, H–C(1)); 5,87 (*dd*, *J* = 13,5, 2,0, H–C(5'')); 6,44 (*d*, *J* = 14,2, H–C(6'')); 7,24–7,34 (*m*, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,42 (C(1'')); 45,42 (C(2'')); 61,91 (C(3)); 63,62 (C(2)); 73,07 (C(1)); 77,66 (C(3'')); 94,74 (C(4'')); 113,39 (C(5'')); 126,20 (2 *C*<sub>o</sub>); 127,62 (C<sub>p</sub>); 128,37 (2 *C*<sub>m</sub>); 130,08 (C(6'')); 142,09 (C<sub>ipso</sub>). MS: 282 (< 1, [*M*<sup>(37)Cl</sup> + H]<sup>+</sup>), 280 (< 1, [*M*<sup>(35)Cl</sup> + H]<sup>+</sup>), 279 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 174 (73), 172 (100, [*M* – PhCHOH]<sup>+</sup>). Anal. ber. für (*S,S,S*)-**12a**·HCl, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (316,23): C 56,97, H 6,06, N 4,43; gef.: C 56,76, H 6,14, N 4,57.

(–)-(1*S*,2*S*,2'*S*)-1-Phenyl-2-[4'-(thien-2'-yl)but-3'-in-2'-ylamino]propan-1,3-diol ((*S,S,S*)-**12b**). Aus (*S,S,S*)-**11b** (1,10 g, 3,22 mmol) nach *AAV* C: 0,78 g (80%); d.e. ≥ 98%. Farbloses Öl. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,58. [*α*]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –141,2 (*c* = 0,89). IR (Film): 3400m (br., OH, NH), 3110s, 3065s, 3015s, 2975m, 2930m, 2885m, 1495m, 1450m, 1425m, 1405m, 1375m, 1355m, 1320m, 1275m, 1215s, 1195m, 1120m, 1080m, 1050m, 1030m (C–OH), 760vs, 700vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,36 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1'')); 2,61 (br. s, NH); 2,97 (*m*, H–C(2)); 3,33 (*q*, *J* = 6,8, H–C(3)); 3,50 (*dd*, *J* = 11,1, 4,4, H–C(3)); 3,85 (*dd*, *J* = 11,1, 4,4, H–C(3)); 4,61 (*d*, *J* = 6,1, H–C(1)); 6,93 (*dd*, *J* = 5,1, 3,7, H–C(4'')); 7,11 (*dd*, *J* = 3,7, 1,0, H–C(3'')); 7,19 (*dd*, *J* = 3,7, 1,0, H–C(5'')); 7,23–7,41 (Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,72 (C(1'')); 45,76 (C(2'')); 62,08 (C(3)); 63,89 (C(2)); 73,19 (C(1)); 75,90 (C(1'')); 95,94 (C(2'')); 122,85 (C(2'')); 126,30 (2 *C*<sub>o</sub>); 126,74 (C<sub>p</sub>); 126,89, 127,61, 128,38, 131,63 (C(3''), C(4''), C(5''), 2 *C*<sub>m</sub>); 142,13 (C<sub>ipso</sub>). MS: 302 (< 1, [*M* + H]<sup>+</sup>), 194 (61, [*M* – PhCH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>), 135 (100), 91 (24). Anal. ber. für (*S,S,S*)-**12b**·HCl, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub> (337,86): C 60,44, H 5,97, N 4,15; gef.: C 60,17, H 5,95, N 4,33.

(–)-(S,E)-N-(6-Chlorohex-5-en-3-in-2-yl)formamid ((*S*)-**13a**). Aus (*S,S,S*)-**12a** (0,33 g, 1,18 mmol) nach *AAV* D: 0,10 g (57%); *cis/trans* 7,6:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 79° (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1). DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,37. [*α*]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –244,4 (*c* = 1,03). IR (KBr): 3265s (br., NH), 3075m, 3040m, 2980m, 1650vs (br.) und 1580m (C=O, C=C), 1540m, 1450m, 1385s, 1310m, 1235s, 1180m, 1100m, 830s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,45 (1,50) (*d*, *J* = 7,1, 3 H–C(1)); 5,00 (4,46) (*m*, H–C(2)); 5,91 (5,92) (*dd*, *J* = 13,5, 2,0, H–C(5)); 6,32 (6,21) (br. s, NH); 6,53 (6,55) (*d*, *J* = 13,8, H–C(6)); 8,11 (8,20) (*s* (*d*, *J* = 12,1), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,07 (23,62) (C(1)); 36,20 (40,27) (C(2)); 77,49 (79,18) (C(3)); 91,48 (90,57) (C(4)); 113,04 (112,74) (C(5)); 131,01 (131,48) (C(6)); 160,00 (163,48) (CHO). GC-MS: 160 (< 1, [*M*<sup>(37)Cl</sup> + H]<sup>+</sup>), 159 (2, *M*<sup>(37)Cl</sup>), 158 (2, [*M*<sup>(35)Cl</sup> + H]<sup>+</sup>), 157 (15, *M*<sup>(35)Cl</sup>), 122 (92, [*M* – Cl]<sup>+</sup>), 114 (43), 94 (100), 87 (26), 77 (83), 51 (58), 41 (46). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ClNO (157,60): C 53,35, H 5,12, N 8,89; gef.: C 53,38, H 5,26, N 8,89.

(–)-(S)-N-[4-(Thien-2'-yl)but-3-in-2-yl]formamid ((*S*)-**13b**). Aus (*S,S,S*)-**12b** (1,15 g, 3,77 mmol) nach *AAV* D: 0,34 g (50%); *cis/trans* 6,4:1,0 (laut <sup>1</sup>H-NMR). Farblose Kristalle. Schmp. 72° (Et<sub>2</sub>O/PE 1:1). DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,42. [*α*]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –268,4 (*c* = 0,91). IR (KBr): 3265s (br., NH), 3095m, 3085m, 3075m, 3025m, 2930m, 2880m, 1650vs (br., NC=O), 1535s (NC=O), 1455m, 1440m, 1425m, 1380s, 1365m, 1310m, 1225s, 1195m, 1110m, 1070m, 1055m, 875m, 850m, 730m, 690m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,49 (1,54) (*d*, *J* = 7,1, 3 H–C(1)); 5,13 (4,54) (*m*, H–C(2)); 6,45 (6,18) (br. s, NH); 6,94 (6,96) (*dd*, *J* = 5,1, 3,7, H–C(4'')); 7,18 (7,19) (*dd*, *J* = 3,7, 1,0, H–C(3'')); 7,23 (7,26) (*dd*, *J* = 5,1, 1,0, H–C(5'')); 8,13 (8,25) (*s* (*d*, *J* = 11,8), CHO). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,20 (23,66) (C(1)); 36,46 (40,53) (C(2)); 75,77 (74,05) (C(3)); 92,64 (91,68) (C(4)); 122,31 (C(2'')); 126,93, 127,20, 132,24 (126,99, 127,53, 132,44) (C(3''), C(4''), C(5'')); 160,04 (163,57) (CHO). MS: 180 (4, [*M* + H]<sup>+</sup>), 179 (35, *M*<sup>+</sup>), 164 (22, [*M* – Me]<sup>+</sup>), 150 (100, [*M* – CHO]<sup>+</sup>), 136 (53), 135 (32), 134 (30), 109 (43), 91 (33), 65 (25). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NOS (179,24): C 60,31, H 5,06, N 7,81; gef.: C 60,36, H 5,13, N 7,67.

(–)-(S,E)-6-Chlorohex-5-en-3-in-2-ylamin ((*S*)-**14a**). Aus (*S*)-**13a** (0,22 g, 1,4 mmol) nach *AAV* E: 143 mg (79%). Rote Flüssigkeit. DC (Et<sub>2</sub>O): *R*<sub>f</sub> 0,16. [*α*]<sub>D</sub><sup>24</sup> = –35,0 (*c* = 0,68). IR (Film): 3370m (br.) und 3275m (br., NH), 3075m, 2975s, 2930s, 2855m (C–H), 1585s (NH<sub>2</sub>), 1450m, 1375s, 1315s, 1230s, 1160s, 1115s, 1040m, 1000m, 920m, 850s, 755vs, 735vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,36 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1)); 1,57 (br. s, NH<sub>2</sub>); 3,80 (*qd*,

$J = 6,8, 1,7, \text{H-C}(2)$ ); 5,96 ( $dd, J = 13,5, 2,0, \text{H-C}(5)$ ); 6,47 ( $d, J = 13,8, \text{H-C}(6)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 24,28 ( $\text{C}(1)$ ); 39,36 ( $\text{C}(2)$ ); 76,65, 96,65 ( $\text{C}(3)$ ,  $\text{C}(4)$ ); 113,67 ( $\text{C}(5)$ ); 129,63 ( $\text{C}(6)$ ). Anal. ber. für  $(S)$ -**14a**·HCl,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}$  (166,05): C 43,40, H 5,46, N 8,44; gef.: C 43,46, H 5,39, N 8,40.

(-)- $(S)$ -4-(*Thien-2'-yl*)but-3-in-2-ylamin ((*S*)-**14b**). Aus (*S*)-**13b** (0,26 g, 1,45 mmol) nach *AAV E*: 156 mg (71 %). Gelbes Öl. DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $R_f$  0,11.  $[\alpha]_D^{24} = -44,0$  ( $c = 0,23$ ). IR (Film): 3345 $m$  (br.) und 3280 $m$  (br., NH), 3105 $m$ , 3075 $m$ , 3025 $m$ , 2970 $s$ , 2925 $s$ , 2855 $m$ , 2225 $w$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1645 $m$ , 1600 $s$  ( $\text{NH}_2$ ), 1520 $s$ , 1445 $s$ , 1430 $s$ , 1380 $s$ , 1315 $s$ , 1225 $s$ , 1190 $s$ , 1120 $m$ , 1100 $m$ , 1080 $m$ , 1040 $m$ , 1040 $m$ , 855 $m$ , 830 $m$ , 700 $s$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,42 ( $d, J = 6,8, 3 \text{H-C}(1)$ ); 1,61 (br. s,  $\text{NH}_2$ ); 3,92 ( $q, J = 6,8, \text{H-C}(2)$ ); 6,95 ( $dd, J = 5,1, 3,7, \text{H-C}(4')$ ); 7,14 ( $dd, J = 3,7, 1,4, \text{H-C}(3')$ ); 7,20 ( $dd, J = 5,1, 1,4, \text{H-C}(5')$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 24,30 ( $\text{C}(1)$ ); 39,60 ( $\text{C}(2)$ ); 74,79, 97,75 ( $\text{C}(3)$ ,  $\text{C}(4)$ ); 123,28 ( $\text{C}(2')$ ); 126,53, 126,83, 131,44 ( $\text{C}(3')$ ,  $\text{C}(4')$ ,  $\text{C}(5')$ ). Anal. ber. für  $(S)$ -**14b**·HCl,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNS}$  (187,69): C 51,20, H 5,37, N 7,46; gef.: C 51,52, H 5,27, N 7,30.

(2*S*,2'*S*,*E*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-en-2'-yl)propanamid ((*S,S,E*)-**16a**). Aus (*S,E*)-**5a** (47 mg, 0,315 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-MTPA-Cl ((*R*)-**15**; 96 mg, 0,378 mmol): 70 mg (61 %); d.e.  $\geq 99\%$ . Farbloses Öl. DC ( $\text{PE/Et}_2\text{O}$  1:1):  $R_f$  0,63.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 1,36 ( $d, J = 7,1, 3 \text{H-C}(1')$ ); 3,42 ( $q, J = 1,7, \text{MeO}$ ); 4,81 ( $m, \text{H-C}(2')$ ); 6,18 ( $dd, J = 15,9, 5,4, \text{H-C}(3')$ ); 6,55 ( $dd, J = 15,9, 1,4, \text{H-C}(4')$ ); 6,82 ( $d, J = 8,4, \text{NH}$ ); 7,20–7,57 (kB, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz): 20,43 ( $\text{C}(1')$ ); 46,63 ( $\text{C}(2')$ ); 54,93, 54,95 ( $\text{MeO}$ )<sup>6b</sup> ( $\text{C}(2)$ ); 123,85 ( $J(\text{C},\text{F}) = 289,7, \text{CF}_3$ ); 126,45 ( $\text{C}(3')$ ); 127,65 ( $\text{C}(4')$ ); 127,67, 127,77, 129,47, 129,95, 130,40 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 132,59 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(2)); 136,49 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4')); 165,37 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

(2*R*,2'*R,E*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-en-2'-yl)propanamid ((*R,R,E*)-**16a**). Aus (*R,E*)-**5a** (60 mg, 0,40 mmol) nach *AAV F* mit (*S*)-**15** (100 mg, 0,40 mmol): 0,12 g (83 %); d.e. 96 % (laut GC), 97 % (laut  $^1\text{H-NMR}$ ). Farbloses Öl. Die übrigen anal. Daten stimmen mit denen von (*S,S,E*)-**16a** überein.

(2*S*,2'*S,Z*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-en-2'-yl)propanamid ((*S,S,Z*)-**16a**). Aus (*S,Z*)-**5a** (29 mg, 0,197 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (60 mg, 0,24 mmol): 44 mg (61 %); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloses Öl. DC ( $\text{PE/Et}_2\text{O}$  1:1):  $R_f$  0,57.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,28 ( $d, J = 6,4, 3 \text{H-C}(1')$ ); 3,36 ( $q, J = 1,7, \text{MeO}$ ); 5,06 ( $m, \text{H-C}(2')$ ); 5,96 ( $dd, J = 11,5, 9,1, \text{H-C}(3')$ ); 6,53 ( $d, J = 11,5, \text{H-C}(4')$ ); 6,78 ( $d, J = 8,1, \text{NH}$ ); 7,22–7,55 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 21,55 ( $\text{C}(1')$ ); 43,97 ( $\text{C}(2')$ ); 54,86 ( $\text{MeO}$ )<sup>6b</sup> ( $\text{C}(2)$ ); 123,79 ( $J(\text{C},\text{F}) = 289,9, \text{CF}_3$ ); 127,41, 127,61, 127,63, 128,48, 128,53, 128,70, 129,42, 131,24 ( $\text{C}(3')$ ,  $\text{C}(4')$ , 10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 132,73 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(2)); 136,10 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4')); 165,16 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

(2*S*,3'*S,E*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(1'-phenylhept-1'-en-3'-yl)propanamid ((*S,S,E*)-**16b**). Aus (*S,E*)-**5b** (130 mg, 0,69 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (174 mg, 0,69 mmol): 0,20 g (72 %); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloses Öl. DC ( $\text{PE/Et}_2\text{O}$  1:1):  $R_f$  0,68.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0,86 ( $t, J = 6,7, 3 \text{H-C}(7')$ ); 1,22–1,36 (kB, 2  $\text{H-C}(6')$ , 2  $\text{H-C}(5)$ ); 1,52–1,72 (kB, 2  $\text{H-C}(4')$ ); 3,42 ( $q, J = 1,7, \text{MeO}$ ); 4,66 ( $m, \text{H-C}(3')$ ); 6,11 ( $dd, J = 15,8, 6,4, \text{H-C}(2')$ ); 6,53 ( $dd, J = 15,8, 1,0, \text{H-C}(1')$ ); 6,77 ( $d, J = 8,7, \text{NH}$ ); 7,20–7,42 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 13,97 ( $\text{C}(7')$ ); 22,37 ( $\text{C}(6')$ ); 27,97 ( $\text{C}(5)$ ); 34,71 ( $\text{C}(4')$ ); 51,09 ( $\text{C}(3')$ ); 54,99 ( $\text{MeO}$ ); 84,09 ( $J(\text{C},\text{F}) = 26,3, \text{C}(2)$ ); 123,87 ( $J(\text{C},\text{F}) = 289,7, \text{CF}_3$ ); 126,45, 127,66, 127,69, 128,52, 128,56, 129,16, 129,46, 130,98 ( $\text{C}(1')$ ,  $\text{C}(2')$ ,  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 132,78 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(2)); 136,64 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(1')); 165,53 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

(2*S*,2'*S*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(4'-phenylbut-3'-in-2'-yl)propanamid ((*S,S*)-**16c**). Aus (*S*)-**5c** (40 mg, 0,28 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (75 mg, 0,30 mmol): 70 mg (70 %); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloser Feststoff. DC ( $\text{PE/Et}_2\text{O}$  1:1):  $R_f$  0,70.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,48 ( $d, J = 7,1, 3 \text{H-C}(1')$ ); 3,47 ( $q, J = 1,7, \text{MeO}$ ); 5,10 ( $dq, J = 8,4, 6,8, \text{H-C}(2')$ ); 6,96 (br.  $d, J = 8,1, \text{NH}$ ); 7,20–7,60 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 22,11 ( $\text{C}(1')$ ); 37,93 ( $\text{C}(2')$ ); 55,04 ( $\text{MeO}$ ); 84,01 ( $J(\text{C},\text{F}) = 26,3, \text{C}(2)$ ); 82,85, 88,43 ( $\text{C}(3')$ ,  $\text{C}(4')$ ); 122,40 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(4')); 123,69 ( $J(\text{C},\text{F}) = 289,7, \text{CF}_3$ ); 127,51, 128,30, 128,50, 128,57, 129,73, 131,73 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 132,66 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(2)); 165,31 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

(2*S*,3'*S*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(1'-phenylpent-1'-in-3'-yl)propanamid ((*S,S*)-**16d**). Aus (*S*)-**5d** (40 mg, 0,25 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (76 mg, 0,30 mmol): 76 mg (83 %); d.e.  $\geq 98\%$ . Farbloser Feststoff. DC ( $\text{PE/Et}_2\text{O}$  2:1):  $R_f$  0,62.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1,00 ( $t, J = 7,4, 3 \text{H-C}(5')$ ); 1,78 ( $m, 2 \text{H-C}(4')$ ); 3,50 ( $q, J = 1,7, \text{MeO}$ ); 4,97 ( $m, \text{H-C}(3')$ ); 6,88 (br.  $d, J = 8,1 \text{NH}$ ); 7,20–7,60 (kB, 2 Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 10,00 ( $\text{C}(5')$ ); 28,91 ( $\text{C}(4')$ ); 43,52 ( $\text{C}(3')$ ); 55,07 ( $\text{MeO}$ ); ca. 84, 83,64, 87,37 ( $\text{C}(1')$ ,  $\text{C}(2')$ ,  $\text{C}(2)$ ); 122,48 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(1')); 123,67 ( $J(\text{C},\text{F}) = 289,9, \text{CF}_3$ ); 127,46, 128,30, 128,46, 128,52, 129,52, 131,75 (10  $\text{C}_{o,m,p}$ ); 132,79 ( $\text{C}_{ipso}$  von Ph-C(2)); 165,46 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

(2*S*,3'*S*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(1'-phenylhept-1'-in-3'-yl)propanamid ((*S,S*)-**16e**). Aus (*S*)-**5e** (69 mg, 0,35 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (106 mg, 0,42 mmol): 95 mg (67 %); d.e. 97 %. Farbloser Feststoff.

<sup>6)</sup> Das Signal ist im NMR-Spektrum nicht zu lokalisieren.

DC (PE/Et<sub>2</sub>O 2:1): *R*<sub>f</sub> 0,67. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,88 (*t*, *J* = 7,1, 3 H–C(7'')); 1,30–1,43 (kB, 2 H–C(6'), 2 H–C(5'')); 1,73 (*m*, 2 H–C(4'')); 3,50 (3,40) (*q*, *J* = 1,7, MeO); 5,01 (*td*, *J* = 8,8, 7,1, H–C(3'')); 6,86 (br. *d*, *J* = 8,4, NH); 7,20–7,60 (kB, 2 Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 13,96 (C(7'')); 22,15 (C(6'')); 27,76 (C(5'')); 35,38 (C(4'')); 42,12 (C(3'')); 55,06 (MeO); *ca.* 84 (C(2'')); 83,48, 87,70 (C(1'), C(2'')); 122,55 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(1'')); *ca.* 124 (CF<sub>3</sub>); 127,46, 128,31, 128,41, 128,46, 129,51, 131,75 (10 C<sub>o,m,p</sub>); 132,85 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(2'')); 165,42 (C=O).

(2*S*,3'*R*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(1'-phenylhept-1'-in-3'-yl)propanamid ((*S*,*R*)-**16e**). Aus (*R*)-**5e** (96 mg, 0,35 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (106 mg, 0,42 mmol): 103 mg (73%); d.e. 97%. Farbloser Feststoff. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 2:1): *R*<sub>f</sub> 0,67. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,93 (*t*, *J* = 7,1, 3 H–C(7'')); 1,30–1,55 (kB, 2 H–C(6'), 2 H–C(5'')); 1,70–1,86 (kB, 2 H–C(4'')); 3,41 (3,50) (*q*, *J* = 1,7, MeO); 5,01 (*m*, H–C(3'')); 7,07 (*d*, *J* = 8,8, NH); 7,28–7,58 (kB, 2 Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 14,02 (C(7'')); 22,25 (C(6'')); 27,86 (C(5'')); 35,51 (C(4'')); 42,32 (C(3'')); 54,98, 55,00 (MeO); 84,14 (*J*(C,F) = 26,3, C(2'')); 82,42, 87,89 (C(1'), C(2'')); 122,62 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(1'')); 123,89 (*J*(C,F) = 290,5, CF<sub>3</sub>); 127,95, 128,35, 128,49, 128,64, 129,60, 131,78 (10 C<sub>o,m,p</sub>); 132,26 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(2'')); 165,37 (C=O).

(2*S*,3'*S*)-3,3,3-Trifluoro-N-(6'-hydroxy-1'-phenylhex-1'-in-3'-yl)-2-methoxy-2-phenylpropanamid ((*S*,*S*)-**16f**). Aus (*S*)-**5f** (60 mg, 0,32 mmol) nach *AAV E* mit (*R*)-**15** (96 mg, 0,38 mmol): 40 mg (30%); d.e. 98%. DC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 9:1): *R*<sub>f</sub> 0,58. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,61–1,94 (kB, 2 H–C(4), 2 H–C(5)); 3,49 (br. *s*, MeO); 3,64 (*m*, 2 H–C(6)); 5,05 (*td*, *J* = 7,8, 7,1, H–C(3)); 7,08 (br. *d*, *J* = 8,5, NH); 7,27–7,43 (kB, 2 Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 28,57 (C(4'')); 32,26 (C(5'')); 41,97 (C(3'')); 55,04 (MeO); 62,04 (C(6'')); 83,92, 87,22 (C(1'), C(2'')); 83,92 (*J*(C,F) = 26,4, 289,8, CF<sub>3</sub>); 125,56 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(1'')); 127,43, 128,31, 128,55, 129,55<sup>7</sup>, 131,74 (10 C<sub>o,m,p</sub>); 132,71 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(2'')); 165,63 (C=O).

(2*S*,3'*S*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-(1'-phenylhex-5'-en-1'-in-3'-yl)propanamid ((*S*,*S*)-**16g**). Aus (*S*)-**5g** (70 mg, 0,41 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (126 mg, 0,5 mmol): 65 mg (41%); d.e. ≥ 98%. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 2:1): *R*<sub>f</sub> 0,59. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 2,42–2,60 (kB, 2 H–C(4'')); 3,46 (*q*, *J* = 1,7, MeO); 5,00–5,16 (kB, H–C(3''), 2 H–C(6'')); 5,86 (*ddt*, *J* = 17,0, 9,8, 7,1, H–C(5'')); 6,94 (br. *d*, *J* = 8,8, NH); 7,26–7,58 (kB, 2 Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 39,79 (C(4'')); 41,53 (C(3'')); 55,03 (MeO); 84,00 (*J*(C,F) = 26,3, C(2'')); 83,82, 86,91 (C(1'), C(2'')); 119,19 (C(6'')); 122,39 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(1'')); 123,72 (*J*(C,F) = 289,9, CF<sub>3</sub>); 126,93, 127,66, 128,50, 128,72, 129,55, 130,32 (10 C<sub>o,m,p</sub>); 130,69 (C(5'')); 132,66 (C<sub>ipso</sub> von Ph–C(2'')); 165,40 (C=O).

(2*S*,2'*S*)-N-(5',5'-Dimethylhex-3'-in-2'-yl)-3,3,3-trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropanamid ((*S*,*S*)-**16h**). Aus (*S*)-**5h**·HCl (25 mg, 0,16 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (51 mg, 0,20 mmol): 32 mg (59%); d.e. ≥ 98%. Farbloser Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,21 (*s*, 2 Me–C(5')), 1,34 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1'')); 3,48 (*q*, *J* = 1,7, MeO); 4,84 (*m*, H–C(2'')); 6,72 (br. *d*, *J* = 8,4, NH); 7,26–7,52 (kB, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 22,40 (C(1'')); 27,24 (C(5'')); 30,94 (2 Me–C(5'')); 37,49 (C(2'')); 54,97 (MeO); 77,97 (C(3'')); *ca.* 84 (C(2'')); 91,63 (C(4'')); 123,65 (*J*(C,F) = 289,9, CF<sub>3</sub>); 127,47 (2 C<sub>m</sub>); 128,47 (C<sub>p</sub>); 128,67 (2 C<sub>o</sub>); 132,87 (C<sub>ipso</sub>); 165,07 (C=O).

(2*S*,2'*S*)-N-(6'-Chlorohex-5'-en-3'-in-2'-yl)-3,3,3-trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropanamid ((*S*,*S*)-**16i**; R<sup>1</sup>=CHCl=CHC≡C, R<sup>2</sup>=Me). Aus (*S*)-**14a** (20 mg, 0,15 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (63 mg, 0,25 mmol): 25 mg (48%); d.e. 98%. Farbloser Feststoff. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 3:1): *R*<sub>f</sub> 0,43. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,41 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1'')); 3,44 (*q*, *J* = 1,7, MeO); 4,97 (*m*, H–C(2'')); 5,92 (*dd*, *J* = 13,5, 2,0, H–C(5'')); 6,54 (*d*, *J* = 13,8, H–C(6'')); 6,87 (br. *d*, *J* = 7,8, NH); 7,32–7,54 (kB, Ph).

(2*S*,2'*S*)-3,3,3-Trifluoro-2-methoxy-2-phenyl-N-[1'-(thien-2'-yl)but-3'-in-2'-yl]propanamid ((*S*,*S*)-**16j**; R<sup>1</sup>=(thien-2-yl)C≡C, R<sup>2</sup>=Me). Aus (*S*)-**14b** (36 mg, 0,30 mmol) nach *AAV F* mit (*R*)-**15** (83 mg, 0,33 mmol): 59 mg (51%); d.e. 98%. Farbloser Feststoff. DC (PE/Et<sub>2</sub>O 2:1): *R*<sub>f</sub> 0,56. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,47 (*d*, *J* = 6,8, 3 H–C(1'')); 3,47 (*q*, *J* = 1,7, MeO); 5,10 (*m*, H–C(2'')); 6,95 (br. *s*, *J* = 7,8, NH); 6,97 (*dd*, *J* = 5,1, 3,4, H–C(4'')); 7,20 (*dd*, *J* = 3,4, 1,4, H–C(3'')); 7,25 (*dd*, *J* = 5,1, 1,4, H–C(5'')); 7,38–7,60 (kB, Ph).

<sup>7</sup>) Grosse Intensität im Vergleich zu den anderen Signalen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) A. Stütz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 323; *ibid. Int. Ed.* **1987**, 26, 320; b) A. R. Katritzky, J. K. Gallos, K. Yannakopoulou, *Synthesis* **1989**, 31; c) T. Nishi, Y. Morisawa, *Heterocycles* **1989**, 29, 1835 und dort zit. Lit.; d) N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, *Aust. J. Chem.* **1991**, 44, 627; e) A. B. Holmes, A. B. Tabor, R. Baker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 3301; f) P. H. Yu, B. A. Davis, A. A. Boulton, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 3705 und dort zit. Lit.; g) J. R. Hauske, P. Dorff, S. Julin, G. Martinelli, J. Bussolari, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3715; h) A. L. Margolin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1239; i) Y. Imada, M. Yuasa, I. Nakamura, S.-I. Murahashi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2282.
- [2] a) Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 243 und dort zit. Lit.; b) S. Laschat, H. Kunz, *Synlett* **1990**, 51; c) M.-J. Wu, L. P. Pridgen, *ibid.* **1990**, 636; d) H. Tanaka, K. Inoue, U. Pokorski, M. Taniguchi, S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3203; e) Z. Y. Chang, R. M. Coates, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3475; f) S. Laschat, H. Kunz, *ibid.* **1991**, 56, 5883; g) D. H. Hua, S. W. Miao, J. S. Chen, S. Iguchi, *ibid.* **1991**, 56, 4; h) Y. Ukaij, K. Kume, T. Watai, T. Fujisawa, *Chem. Lett.* **1991**, 173; i) P. G. Wuts, Y.-W. Jung, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 365; j) A. Bocum, C. Boga, D. Savoia, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1367; k) G. Cainelli, D. Giacomini, E. Mezzina, M. Panunzio, P. Zarantonello, *ibid.* **1991**, 32, 2967; l) M. Giammaruco, M. Taddei, P. Ulivi, *ibid.* **1993**, 34, 3635; S.-I. Murahashi, J. Sun, T. Tsuda, *ibid.* **1993**, 34, 2645; m) M. K. Mokhallalati, M.-J. Wu, L. N. Pridgen, *ibid.* **1993**, 34, 47; n) A. Bocoum, D. Savoia, A. Umani-Ronchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1542; o) D. Enders, J. Schankat, M. Klatt, *Synlett* **1994**, 795.
- [3] a) T. Hayashi, A. Yamamoto, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6301; b) T. Hayashi, K. Kishi, A. Yamamoto, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1743; c) H. Braun, H. Felber, G. Kresse, A. Ritter, F. P. Schmidtchen, A. Schneider, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3313; d) J. K. Whitesell, H. K. Yaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3526; e) D. Enders, M. Finkam, *Synlett* **1993**, 401; f) D. Enders, M. Finkam, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 5, 551; g) D. Enders, B. Jandeleit, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2033; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, 2033; h) D. Enders, B. Jandeleit, *Synlett* **1994**, im Druck; i) P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefebvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 573.
- [4] R. B. Grossmann, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2321.
- [5] K. Tomioka, I. Inoue, M. Shindo, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6681; *ibid.* **1991**, 32, 3095; *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1603.
- [6] S. E. Denmark, T. Weber, D. W. Piotrowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2224.
- [7] L. N. Pridgen, M. K. Mokhallalati, M.-J. Wu, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1237.
- [8] Y. Takemoto, J. Takeuchi, C. Iwata, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6069.
- [9] M. Kolb, J. Barth, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 753; *ibid. Int. Ed.* **1980**, 19, 725; *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1668.
- [10] H. Braun, F. P. Schmitthen, A. Schneider, H. Simon, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3329.
- [11] M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6266.
- [12] D. Enders, J. Schankat, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 402.
- [13] a) E. Haack, M. F. Braun, für *Boehringer GmbH Mannheim*, Brit. Pat. 840 365 (CA: **1961**, 55, 580 e); b) K. Weinges, G. Graab, K.-P. Klotz, H. Droste, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 710 und dort zit. Lit.; c) D. Enders, D. Mannes, G. Raabe, *Synlett* **1992**, 837; d) D. Enders, W. Karl, *ibid.* **1992**, 895.
- [14] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4392 und dort zit. Lit.; T. Imamoto, in 'Comprehensive Organic Synthesis', Ed. B. M. Trost und I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, 1990, Vol. 1, S. 231; T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 747; G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29.
- [15] a) D. Enders, in 'Current Trends in Organic Synthesis', Ed. H. Nozaki, Pergamon Press, Oxford, 1983, S. 151; b) D. Enders, H. Schubert, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 368; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 365; c) D. Enders, H. Schubert, C. Nübling, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1118; *ibid. Int. Ed.* **1986**, 25, 1109; d) D. Enders, D. Bartzen, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 569; e) D. Enders, R. Funk, M. Klatt, G. Raabe, E. R. Hovestreydt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 418; *ibid. Int. Ed.* **1993**, 32, 418; f) D. Enders, M. Klatt, R. Funk, *Synlett* **1993**, 226; g) D. Enders, J. Tiebes, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 173; h) D. Enders, J. Tiebes, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4881.
- [16] D. A. Claremon, P. K. Lumma, B. T. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8265; b) K. Utimoto, A. Nakamura, S. Matsubara, *ibid.* **1990**, 112, 8189; Y. Ukaij, T. Watai, T. Sumi, T. Fujisawa, *Chem. Lett.* **1991**, 1555.
- [17] K. C. Nicolaou, D. P. Papahatjis, D. A. Claremon, R. E. Dolle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6967.
- [18] W. F. Bailey, E. R. Punzalan, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5404; E. Negishi, D. R. Swanson, C. J. Rousset, *ibid.* **1990**, 55, 5406.
- [19] C. G. McCarty, 'The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond', Interscience Publ., New York, 1970, S. 363.

- [20] J. Schankat, Dissertation, RWTH Aachen, 1994.
- [21] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 542; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 556.
- [22] H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, *Organometallics* **1984**, *3*, 69; H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 474; S. E. Denmark, J. P. Edwards, O. Nicaise, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 569.
- [23] M. Daumas, Y. Vo-Quang, L. Vo-Quang, F. Le Goffic, *Synthesis* **1989**, 64.
- [24] H. Lindlar, L. Dubuis, *Org. Synth.*, Wiley, New York, 1973, Bd. V, S. 880.
- [25] R. C. P. Corriu, G. Bolin, J. J. E. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 273; R. J. P. Corriu, B. Geng, J. J. E. Moreau, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1443; R. C. P. Corriu, G. Bolin, J. Iqbal, J. J. E. Moreau, C. Vernhet, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4603.
- [26] R. D. Stephans, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313; R. F. Heck, 'Palladium Reagents in Organic Syntheses', Academic Press, New York, 1985; D. Guillermin, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3811; M. Alami, G. Linstrumelle, *ibid.* **1991**, *32*, 6109; D. Chemin, G. Linstrumelle, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1943; S. Gueugnot, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3853.
- [27] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512.
- [28] I. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 856.
- [29] D. J. Hart, K. Kanai, D. G. Thomas, T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 289.
- [30] O. Mitsunobu, M. Wada, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 679.
- [31] Y. Yamamoto, J. Oda, Y. Inouye, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 303.
- [32] T. Kusumi, T. Fukushima, I. Ohtani, H. Kakisawa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2939.
- [33] J. F. Dellaria, K. J. Sallin, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2661.
- [34] E. M. Campi, W. R. Jackson, Y. Nilsson, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1093.
- [35] W. Markownikoff, *Chem. Ber.* **1899**, *32*, 1445.