

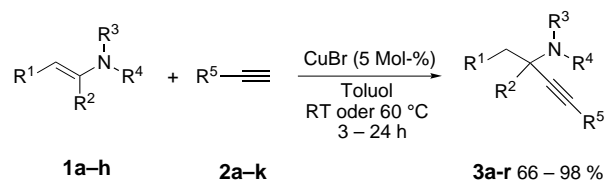
Chromfreie Kationen wurden ebenso wenig erhalten wie kationische Organochrom-Komplexe. Wir erklären diese Ergebnisse mit der im Text näher ausgeführten Chelatstruktur von  $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ . Zerfällt kinetisch angeregtes  $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$  nach Stoß mit Argon, kann es  $\text{Cr}^+$  abspalten. Erfolgt der Stoß dagegen mit Hintergrundwasser, könnte auch mindestens eine der durch Chelatisierung geschwächten C-F-Bindungen gespalten werden, wobei neben einem organischen Neutralteilchen entweder hydrolyseempfindliches  $\text{CrF}^+$  oder  $\text{CrF}_2^+$  oder aber  $\text{CrOH}^+$  oder  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  und Fluorwasserstoff entstünden.

- [11] C. Heinemann, N. Goldberg, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klöpke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 225–229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 213–217.
- [12] H. H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9960–9965.
- [13] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 391–397.
- [14] D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *115*, 95–110.
- [15] A. J. Chalk, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7573–7578.
- [16] A. L. Henne, J. W. Shepard, E. J. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3577–3579.
- [17] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3565–3573.
- [18] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1273–1279.
- [19] A. T. Morse, P. B. Ayscough, L. C. Leitch, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 453–457.
- [20] K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243–257.
- [21] K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621–627.
- [22] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175–191.
- [23] R. B. Cody, S. C. Burnier, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 96–101.
- [24] M. B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 413–416.
- [25] U. Mazurek, H. Schwarz, *ICR Kinetics*, Version 3.0.1, TU Berlin, Berlin, **1998**, erhältlich auf Anfrage.
- [26] T. Su, W. J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5183–5185.
- [27] T. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5355.
- [28] Als Parameter wurden verwendet: für Wasser: Dipolmoment  $1.854 \text{ D}$ ,<sup>[30]</sup> Polarisierbarkeit  $1.45 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ,<sup>[30]</sup> relative Druckmessröhrenempfindlichkeit (relative ion gauge sensitivity)  $0.97$ ,<sup>[31]</sup> für Hexafluoraceton: Dipolmoment  $0.395 \text{ D}$ ,<sup>[32]</sup> Polarisierbarkeit  $7.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  (Abschätzung anhand der Werte für Aceton und die fluorierten Methane  $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ ,<sup>[30]</sup>), relative Druckmessröhrenempfindlichkeit  $2.59$ .<sup>[31]</sup>
- [29] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 164–170.
- [30] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, **1998**.
- [31] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149–153.
- [32] J. U. Grabow, N. Heineking, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A* **1991**, *46*, 229–232.
- [33] **Anmerkung bei der Korrektur** (3. Juni 2002): Seit dem Einreichen des Manuskripts sind mehrere Arbeiten zur C-F-Bindungsaktivierung erschienen; Beispiele: K. Uneyama, H. Amii, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 127–131; K. Guennou de Cadenet, R. Rumin, F. Y. Pétillon, D. S. Yufit, K. W. Muir, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 639–657; D. Zhang, C. Liu, S. Bi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4153–4157.

## Enantioselektive Synthese von Propargylaminen durch Kupfer-katalysierte Addition von Alkinen an Enamine\*\*

Christopher Koradin, Kurt Polborn und Paul Knochel\*

Propargylamine sind eine wichtige Substanzklasse sowohl aufgrund ihrer Bedeutung als Synthese-Intermediate für die Herstellung polyfunktioneller Aminoderivate als auch wegen ihrer biologischen Aktivität.<sup>[1]</sup> Ihre Herstellung in enantio-merenangereicherter Form ist daher von großem Interesse. Obwohl mehrere diastereo- und enantioselektive Synthesen entwickelt wurden,<sup>[2]</sup> ist bis heute keine Metall-katalysierte enantioselektive Synthese von Propargylaminen bekannt.<sup>[3]</sup> Im Folgenden berichten wir über eine neue Kupfer(i)-katalysierte enantioselektive Addition von Alkinen<sup>[4]</sup> an Enamine. Wir haben zunächst die durch Metallsalze katalysierte racemische Synthese von Propargylaminen untersucht. Mehrere Metallsalze wie  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salze<sup>[5]</sup> wurden als Katalysatoren getestet. Mit Kupfer(i)- und Kupfer(ii)bromid verlief die Reaktion am schnellsten. Als Testsubstanzen wurden Enamine<sup>[6]</sup> mit leicht abspaltbaren Schutzgruppen wie der Allyl- oder Benzylgruppe ausgewählt. Verschiedene Enamine (**1a–h**; 1.2–1.5 Äquiv.) reagieren in Gegenwart von Kupfer(ii)bromid (5 Mol-%) bereitwillig mit terminalen Alkinen **2a–k** (1 Äquiv.) zu Propargylaminen vom Typ **3** (Schema 1 und Tabelle 1) unter milden Reaktionsbedingungen.



Schema 1. Synthese von Propargylaminen durch die Addition von Alkinen an Enamine.

Eine Reihe funktionalisierter Alkine, die eine Methoxygruppe, eine Doppelbindung, eine Nitrilgruppe, ein Chlorid, eine Silyloxygruppe, ein Acetal oder eine Silylgruppe enthalten, konnten erfolgreich eingesetzt werden (Nr. 1–8 in Tabelle 1). Im Fall von 5-Hexinnitril **2d** benötigte die Reaktion 5 h bei  $60^\circ\text{C}$  bis zum vollständigen Umsatz. Disubstituierte Enamine sind in der Regel reaktiver als trisubstituierte Enamine (vergleiche Nr. 10 und 15 oder Nr. 12 und 17 in

[\*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl. Chem. C. Koradin, Dr. K. Polborn  
Department Chemie  
Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-7680  
E-mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz Programm) und der BASF AG (Ludwigshafen) (Doktorandenstipendium für C.K.) gefördert. Wir danken der Chemetall GmbH (Frankfurt) und der BASF AG (Ludwigshafen) für Chemikalienspenden.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder beim Autor anzufordern.

Tabelle 1. Propargylamine vom Typ **3** hergestellt durch Kupfer(I)-bromid-katalysierte Addition von Alkinen **2** an Enamine **1**.

Nr.	Enamin <b>1</b>	Alkin <b>2</b>	R <sup>5</sup>	Propargylamin <b>3</b>	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
1			Ph		75
2	<b>a</b>	<b>b</b>	CH <sub>2</sub> OMe	<b>b</b>	84
3	<b>a</b>	<b>c</b>	1-Cyclohexenyl	<b>c</b>	77
4	<b>a</b>	<b>d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	<b>d</b>	82 <sup>[b]</sup>
5	<b>a</b>	<b>e</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	<b>e</b>	78
6	<b>a</b>	<b>f</b>	CH <sub>2</sub> OTBDPS	<b>f</b>	93
7	<b>a</b>	<b>g</b>	CH(OEt) <sub>2</sub>	<b>g</b>	66
8	<b>a</b>	<b>h</b>	TMS	<b>h</b>	70

9		<b>a</b>	Ph		82
10	<b>b</b>	<b>i</b>	<i>n</i> Hex	<b>j</b>	75
11	<b>b</b>	<b>j</b>	H	<b>k</b>	69

12		<b>a</b>	Ph		98
----	--	----------	----	--	----

13		<b>a</b>	Ph		94 <sup>[b]</sup>
14	<b>d</b>	<b>k</b>	<i>p</i> -BrPh	<b>n</b>	90 <sup>[b]</sup>

15		<b>i</b>	<i>n</i> Hex		80 <sup>[b]</sup>
----	--	----------	--------------	--	-------------------

16		<b>i</b>	<i>n</i> Hex		82
----	--	----------	--------------	--	----

17		<b>a</b>	Ph		75 <sup>[b]</sup>
----	--	----------	----	--	-------------------

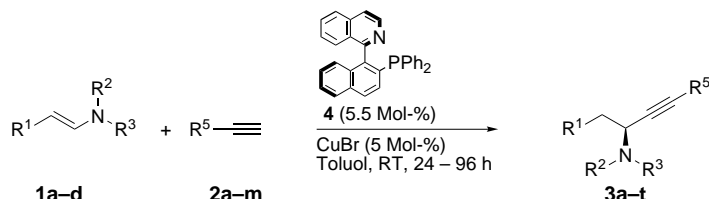
18		<b>a</b>	Ph		86 <sup>[c]</sup>
----	--	----------	----	--	-------------------

[a] Isolierte Ausbeute an analytisch reinem Produkt; [b] Die Reaktion wurde bei 60 °C durchgeführt; [c] Die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt.

Tabelle 1). Im Falle des cyclischen Enamins **1 h**, welches im Gleichgewicht mit einer dimeren Struktur vorliegt,<sup>[7]</sup> wurde die Reaktion bei 80 °C (3 h, Nr. 18 in Tabelle 1) durchgeführt.

Nach dieser Studie, die den großen Anwendungsbereich dieser Reaktion gezeigt hat, haben wir unsere Aufmerksamkeit auf die enantioselektive Addition gerichtet. Mit Kupfer(I)-bromid haben wir verschiedene chirale Liganden wie

Diphosphane, Aminophosphane und Diamine getestet. Dabei konnten die besten Ergebnisse mit Quinap **4**<sup>[8]</sup> in Kombination mit CuBr erzielt werden (Schema 2 und Tabelle 2).



Schema 2. Enantioselektive Synthese von Propargylaminen mit Kupfer(I)-bromid und Quinap als katalytisches System.

Tabelle 2. Enantioselektive Synthese von Propargylaminen **3** durch die Kupfer(I)-bromid/(*R*)-(+)-Quinap-katalysierte Addition von Alkinen **2** an Enamine **1**.

Nr.	Enamin <b>1</b>	Alkin <b>2</b>	R <sup>5</sup>	Propargylamin <b>3</b>	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>[b]</sup>
1			Ph		78	83
2	<b>a</b>	<b>b</b>	CH <sub>2</sub> OMe	<b>b</b>	76	55
3	<b>a</b>	<b>c</b>	1-Cyclohexenyl	<b>c</b>	84	74
4	<b>a</b>	<b>d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	<b>d</b>	50	54
5	<b>a</b>	<b>e</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	<b>e</b>	58	60
6	<b>a</b>	<b>f</b>	CH <sub>2</sub> OTBDPS	<b>f</b>	85	72
7	<b>a</b>	<b>h</b>	TMS	<b>h</b>	73	86 <sup>[c]</sup>
8		<b>a</b>	Ph		91	82 <sup>[d]</sup>
9		<b>a</b>	Ph		99	77 <sup>[d]</sup>
10		<b>a</b>	Ph		79	88
11	<b>d</b>	<b>k</b>	<i>p</i> -BrPh	<b>n</b>	83	90
12	<b>a</b>	<b>l</b>	3-Pyridyl		57	70
13	<b>a</b>	<b>m</b>	2-Pyridyl		73	70

[a] Isolierte Ausbeute an analytisch reinem Produkt; [b] *ee*-Bestimmung durch HPLC mit einer Chiracel-OD-H-Säule (*n*-Heptan : *i*PrOH); [c] Bestimmung des *ee*-Werts nach der Transformation in **3 a** (1) TBAF; 2) PhI, Pd<sup>0</sup> (kat.), Cu<sup>I</sup> (kat.); 77 % Gesamtausbeute); [d] Bestimmung des *ee*-Werts nach dem Entschützen zum sekundären Amin.<sup>[11]</sup>

So ergab die Reaktion von Phenylacetylen **2a** mit dem Enamin **1a** in Gegenwart von Kupfer(I)bromid (5 Mol-%) und (*R*)-(+)-Quinap (5.5 Mol-%) in Toluol bei RT (24 h) das Propargylamin **3a** in 78 % Ausbeute und mit 83 % *ee*. Polyfunktionelle Propargylamine, die ein Chlorid, eine Silyloxygruppe oder eine Nitrilgruppe enthalten, können mit einem *ee* von 54–72 % erhalten werden (Nr. 4–6 in Tabelle 2). Der Einsatz des  $\beta$ -disubstituierten Enamins **1d** und von 1-Brom-4-ethinylbenzol **2k** lieferte das entsprechende Propargylamin **3n** mit der höchsten Enantioselektivität (90 % *ee* und 83 % Ausbeute; Nr. 11 in Tabelle 2). Die Propargylamine **3s** und **3t** mit heterocyclischen Ringen (Nr. 12 und 13 in Tabelle 2) konnten mit 70 % *ee* hergestellt werden.

Soweit wir wissen ist dies der erste Bericht über eine Kupfer-katalysierte asymmetrische Reaktion mit Quinap als chiraleten Ligand. Wir konnten den Komplex  $[\text{BrCu}(\text{Quinap})]_2$  **5** als einen gelben, luftstabilen Feststoff isolieren, welcher durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Der Komplex weist eine dimere Struktur mit dem

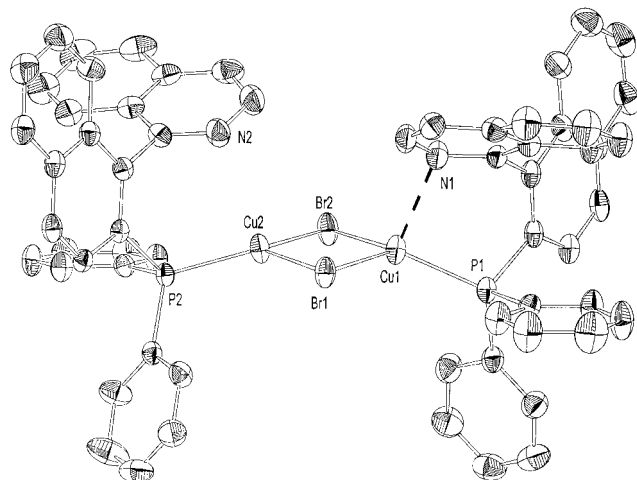
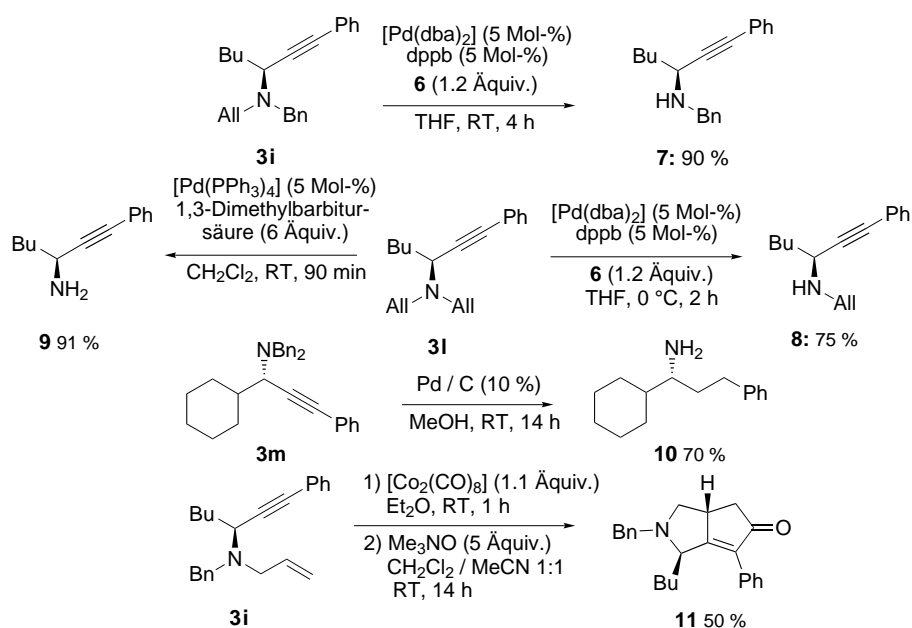


Abbildung 1. Struktur des Komplexes  $[\text{BrCu}(\text{Quinap})]_2$  **5** im festen Zustand (die Wasserstoffatome und kristallisiertes Lösemittel wurden zur besseren Übersicht weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–Br1 2.4728(8), Cu2–Br2 2.4150(8), Cu1–P1 2.199(2), Cu2–P2 2.1827(13), P2–Cu2–Br2 129.28(4), P2–Cu2–Br1 122.75(4), Br2–Cu2–Br1 104.18(3).

typischen planaren  $\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2$ -Vierring auf. Die Koordinationssphären an beiden Kupferatomen sind verzerrt tetraedrisch, aber sie sind nicht identisch. Der Cu1–N1-Abstand (2.348 Å) ist viel kleiner als der Cu2–N2-Abstand (2.725 Å). In beiden Fällen deutet der große Cu–N-Abstand auf die Abwesenheit von direkten Bindungen hin, sie sind aber kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Cu und N. Interessanterweise sind die P- und N-Atome der beiden



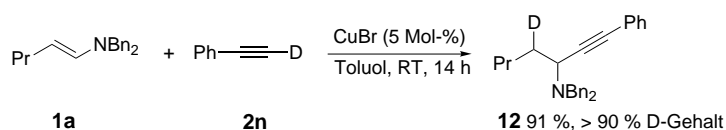
Schema 3. Selektive Umwandlungen von Propargylaminen; dppb = 1,4-Diphenylphosphanylbutan, dba = *trans, trans*-Dibenzylidenacetone.

Quinap-Moleküle *cis*-orientiert, im Unterschied zu einzähligen P–N-Komplexen von CuBr.<sup>[10]</sup>

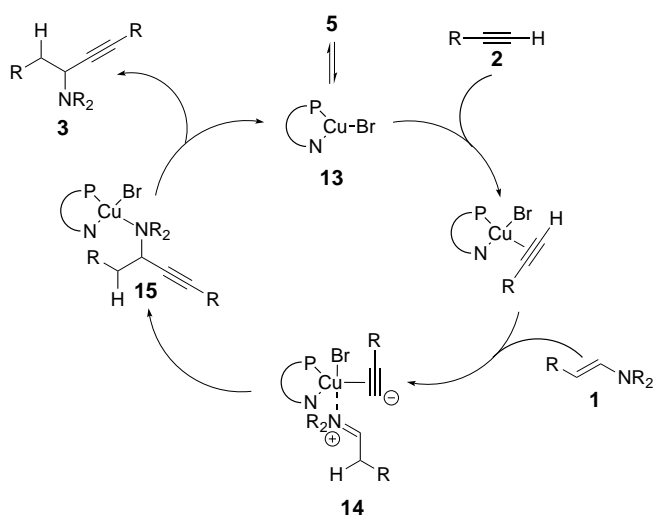
Die erhaltenen Propargylamine **3** können mittels literaturbekannter Methoden selektiv geschützt werden.<sup>[11, 12]</sup> Die Reaktion des gemischten (Allyl)(Benzyl)Propargylamins **3i** mit Thiosalicylsäure **6** in Gegenwart eines Palladium(0)-Katalysators ( $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , 5 Mol-%) und dppb (5 Mol-%) führte zu dem monobenzylierten Propargylamin **7** in 90 % Ausbeute (Schema 3). Mit dem gleichen Katalysator kann das monoallylierte Amin **8** aus **3i** in 75 % Ausbeute erhalten werden. Des weiteren wurde die absolute Konfiguration des Propargylamins **3i** durch die Umwandlung in das Amin **9** nach der Methode von Guibé<sup>[12]</sup> et al. sowie durch Vergleich des Drehwertes mit Literaturdaten bestimmt.<sup>[2e, 13]</sup> Primäre Amine können durch Hydrierung der Propargylamine in guten Ausbeuten erhalten werden. So wird das Amin **3m** durch Hydrierung in das Amin **10** umgewandelt (70 % Ausbeute). Um weitere Synthese-Anwendungen zu zeigen, wurde **3i** in einer Pauson-Khand-Reaktion eingesetzt.<sup>[14]</sup> Behandlung mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (1.1 Äquiv.), gefolgt von der Oxidation mit  $\text{Me}_3\text{NO}$  (5 Äquiv.) ergab den Bicyclus **11** als ein einziges Diastereomer in 50 % Ausbeute.<sup>[15]</sup>

Erste Studien des Mechanismus haben gezeigt, dass das acetylenische Deuterium-Atom von Phenylacetylen-D **2n** auf die  $\beta$ -Position des Enamins **1a** übertragen wird. Das entsprechende Produkt **12** wurde in 91 % Ausbeute und mit einem Deuterium-Gehalt >90 % erhalten (Schema 4).

Wir schlagen den in Schema 5 gezeigten vorläufigen Mechanismus vor. Der dimere Kupfer-Komplex **5** dissoziiert



Schema 4. Einbau von Deuterium in Propargylamine.



Schema 5. Vorgeschlagener Mechanismus.

unter Bildung der monomeren Kupfer-Spezies **13**, welche nach sukzessiver Komplexierung des Alkins **2** und des Enamins **1** das zwitterionische Intermediat **14** bildet. Nach intramolekularem Transfer der Alkineinheit auf das Immoniumion bildet sich das Kupfer-komplexierte Produkt **15**. Dekomplexierung liefert das freie Propargylamin **3** und regeneriert den Katalysator **13**.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir hier die erste Kupfer(I)/Quinap-katalysierte Addition von funktionalisierten Alkinen an Enamine mit bis zu 90% *ee* und hohen Ausbeuten beschrieben haben. Die milden Reaktionsbedingungen, die Anwendungsbreite der Reaktion und die selektive Entschützung der erhaltenen Propargylamine zeigen die potenzielle Nützlichkeit dieser Methode. Weitere Untersuchungen der Synthese und des Mechanismus dieser neuen asymmetrischen Reaktion werden derzeit durchgeführt.

## Experimentelles

### Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) *N,N*-Dibenzyl-1-cyclohexyl-3-phenyl-2-propin-1-amin **3m**: CuBr (22 mg, 0.15 mmol, 5 Mol-%) wurde in einem 25 mL Schlenkrohr unter Argon in Toluol (3 mL) suspendiert. Eine Lösung von **1d** (1.049 g, 3.60 mmol, 1.2 Äquiv.), **2a** (0.306 g, 3.00 mmol, 1.0 Äquiv.) und *n*-Decan als interner Standard (0.300 g, 2.11 mmol) in Toluol (3 mL) wurden bei RT zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT und anschließend 3 h bei 60 °C gerührt. Standardaufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan:Ether=98:2) lieferte das gewünschte Produkt als weißen Feststoff in 94% Ausbeute (1.115 g, 2.83 mmol).

b) (–)-*N,N*-Dibenzyl-1-phenyl-1-heptin-3-amin (**3a**): In einem 10 mL Schlenkrohr wurden unter Argon CuBr (3.6 mg, 0.025 mmol, 5 Mol-%), und (*R*)-(+)-Quinap (12.1 mg, 0.0275 mmol, 5.5 Mol-%) in Toluol (2 mL) suspendiert. Nach 30 min wurde eine Lösung von **1a** (0.173 g, 0.65 mmol, 1.3 Äquiv.), **2a** (0.051 g, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und *n*-Decan als interner Standard (0.050 g, 0.35 mmol) in Toluol (2 mL) bei RT zugegeben. Nach 24 h Rühren ergab eine Standardaufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Pentan:Ether=98:2) **3a** als farbloses Öl (0.144 g, 0.39 mmol, 78%).

Eingegangen am 28. März 2002 [Z19004]

- a) M. A. Huffman, N. Yasuda, A. E. DeCamp, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1590; b) M. Konishi, H. Ohkuma, T. Tsuno, T. Oki, G. D. VanDuyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3715.
- a) J. R. Hauske, P. Dorff, S. Julin, G. Martinelli, J. Bussolari, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3715; b) M. Kolb, J. Barth, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 725; c) H. Braun, F. P. Schmidtschneider, A. Schneider, H. Simon, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3329; d) M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6266; e) D. Enders, J. Schankat, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 970; f) J. Blanchet, M. Bonin, A. Chiaroni, L. Micouin, C. Riche, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2935; g) C. Fischer, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4319.
- R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- Für eine sehr effiziente Zn-katalysierte enantioselective Addition von Alkinen an Aldehyde: a) N. K. Anand, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9687; b) E. El-Sayed, N. K. Anand, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3017; c) D. E. Frantz, R. Faessler, C. S. Tomooka, E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 373; d) D. E. Frantz, R. Faessler, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1806.
- Für eine Kupfer(I)chlorid-katalysierte Reaktion von Alkinen mit Enaminen: a) K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1462; b) J. J. McNally, M. A. Youngman, S. L. Dax, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 967; M. A. Youngman, S. L. Dax, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6347.
- K. Taguchi, F. H. Westheimer, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570.
- P. Beeken, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1336.
- a) J. M. Valk, G. A. Whitlock, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2593; b) E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1840.
- Röntgenstrukturanalyse **5**:  $M_r = 1287.82$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $C_{221}$ ,  $a = 15.549(3)$ ,  $b = 16.989(2)$ ,  $c = 42.706(7)$  Å,  $V = 11281(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.516$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 2.366$  mm<sup>-1</sup>. Die Messung wurde auf einem NO-NIUS-MACH3-System bei 295 K durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2$  verfeinert (SHELXS-86, SHELXL-93). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert.  $R1 = 0.0374$ ,  $\omega R2 = 0.0834$  für alle Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ . CCDC 182716 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten (außer Strukturaktoren) zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- a) J. Qiong-Hua, L. De-Liang, W. Yu-Xian, X. Xin-Quan, *Acta Crystallogr.* **1998**, C54, 948; b) J. Zukerman-Schpector, E. E. Castellano, A. E. Mauro, M. R. Roveri, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 302.
- a) S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, J. P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1267; b) S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, C. Dupuis, J. P. Genêt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 1167.
- F. Garro-Helion, A. Mertouk, F. Guibé, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6109.
- Alle chiralen Propargylamine **3** zeigten das gleiche Vorzeichen der optischen Drehung.
- N. Jeong in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1*, (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 560.
- Die Konfiguration von **11** wurde durch Analyse der NOE-Daten bestimmt.