

# Enantioselektive Strecker-Reaktion mit einem Organokatalysator ohne Wasserstoffbrückendonorfunktion\*\*

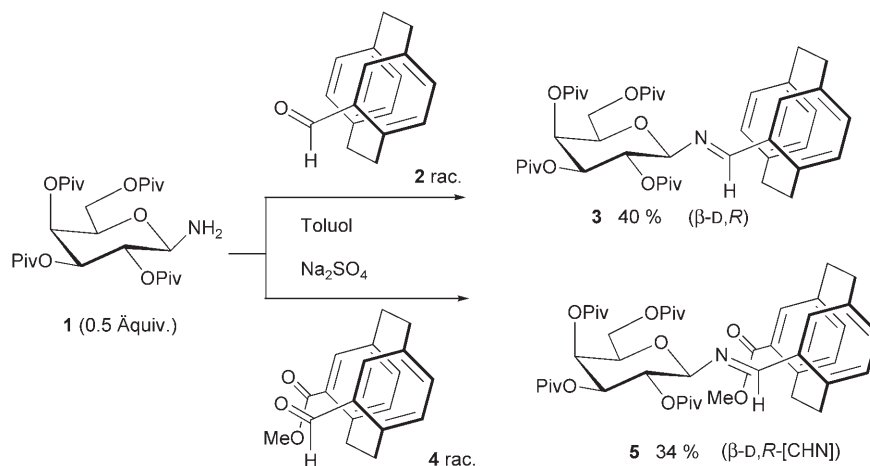
Mihaela Negru, Dieter Schollmeyer und Horst Kunz\*

Professor Dieter Seebach zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Strecker-Reaktion<sup>[1]</sup> ist von großem Interesse für die Natur- und Wirkstoffsynthese. Ihre Produkte, die  $\alpha$ -Aminonitrile, lassen sich einfach in  $\alpha$ -Aminosäuren, 1,2-Diamine oder 2-Aminoalkohole überführen, die allesamt wichtige Bausteine für die Synthese von biologisch wirksamen Verbindungen verkörpern. Die stereoselektive Führung der Strecker-Reaktionen<sup>[2,3]</sup> zu möglichst enantiomerenreinen  $\alpha$ -Aminonitrilen findet daher besondere Beachtung. Chirale Metallkomplex-Katalysatoren<sup>[4]</sup> wurden dafür entwickelt, ebenso wie effiziente Organokatalysatoren, die in der Regel potente Wasserstoffbrückendonoren<sup>[5]</sup> oder Brønsted-Säuren sind.<sup>[6]</sup> Als Promotoren wurden axial-chirale Aryldi-*N*-oxide in äquimolaren Mengen verwendet.<sup>[7]</sup>

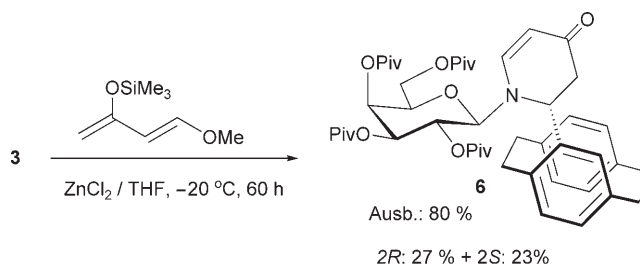
Wir beschreiben hier einen neuen Typ von Organokatalysatoren für die enantioselektive Strecker-Reaktion, dessen Bauelemente Glycosylamine<sup>[8]</sup> und planar-chirale [2.2]Paracyclophan-Derivate sind. Chirale [2.2]Paracyclophane<sup>[9]</sup> wurden bereits in der enantioselektiven Synthese verwendet, wie etwa Titan-Komplexe von salenartigen Derivaten des [2.2]Paracyclophans<sup>[10]</sup> in der enantioselektiven Cyanhydrin-Bildung aus aromatischen Aldehyden<sup>[11]</sup> oder in enantioselektiven Additionen von Zinkdiethyl an Aldehyde.<sup>[12]</sup> Der Versuch, [2.2]Paracyclophan-4-carbaldehyd (**2**)<sup>[13]</sup> (Schema 1) durch Iminbildung mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosylamin **1**<sup>[8a,b]</sup> einer kinetischen Racematspaltung zu unterwerfen, war nicht erfolgreich. Die diastereomeren Imine ließen sich aber trennen, sodass das Imin **3** als reines ( $\beta$ -D,*R*)-Stereoisomer erhalten wurde.

In analoger Weise wurde aus racemischem 15-Formyl-[2.2]paracyclophan-4-carbonsäuremethylester (**4**)<sup>[13]</sup> das Aldimin **5** nach HPLC-chromatographischer Abtrennung rein gewonnen.



Schema 1. Synthese der *N*-Galactosyl[2.2]paracyclophancarbaldehyde.

Die Aldimine **3** und **5** zeichnen sich dadurch aus, dass die C=N-Doppelbindung sowohl auf der *Re*-Seite als auch auf der *Si*-Seite (Hinterseite) räumlich abgeschirmt ist. Entsprechend läuft jeder nucleophile Angriff auf das Imin langsam ab. Die von Zinkchlorid katalysierte Domino-Mannich-Michael-Reaktion mit dem Danishefsky-Dien, die an einfacheren *N*-Galactosyl-Aryl- und -Alkylaldiminen mit hoher Diastereoselektivität unter Angriff an der *Si*-Seite stattfindet,<sup>[14]</sup> verlief an **3** langsam und mit geringer Diastereoselektivität (55:45), wobei sogar das *R*-Diastereomer **6** etwas bevorzugt gebildet wurde (Schema 2).



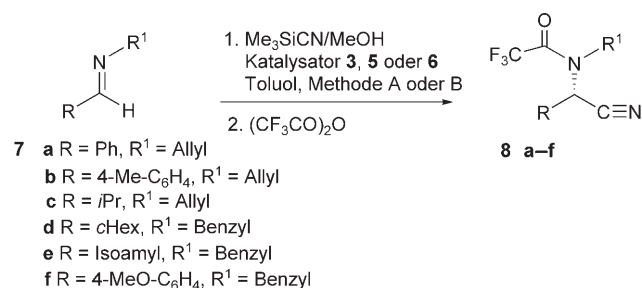
Schema 2. Domino-Mannich-Michael-Reaktion von Imin **3** mit dem Danishefsky-Dien.

Dieser überraschende, wenn auch schwach bevorzugte *Re*-Angriff zeigt an, dass an der Imin-Doppelbindung der Stickstoff eher auf der *Re*-Seite, der Iminkohlenstoff dagegen stärker auf der Rückseite, d.h. der *Si*-Seite, abgeschirmt ist, weshalb das C-Nucleophil überwiegend von der Vorderseite in das  $\pi^*$ -Orbital gelenkt wird.

[\*] Dr. M. Negru, Dr. D. Schollmeyer, Prof. Dr. H. Kunz  
Institut für Organische Chemie, Universität Mainz  
Duisbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
Fax (+49) 6131-392-4786  
E-Mail: hokunz@mail.uni-mainz.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die *N*-Galactosyl[2.2]paracyclophancarbaldimine erwiesen sich in unerwarteter Weise als wirksame enantioselective Katalysatoren der Strecker-Reaktion von *N*-Alkylcarbaldiminen **7** mit Trimethylsilylcyanid und Methanol in Toluol bei  $-50$  bis  $-20^\circ\text{C}$  (Schema 3, Tabelle 1).



**Schema 3.** Enantioselectiv katalysierte Strecker-Reaktion mit den Katalysatoren **3**, **5** und **6**.

**Tabelle 1:** Enantioselective Strecker-Reaktion nach Schema 3.

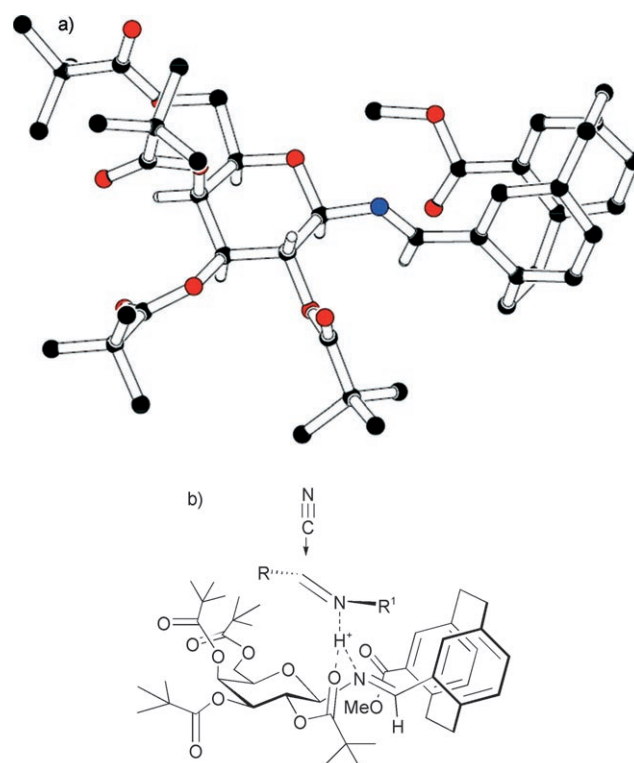
Ansatz (Methode) <sup>[a]</sup>	Imin <b>7</b>	Kat. (Mol-%)	Reaktion <sup>[15]</sup> <i>t</i> [h] <i>T</i> [°C]	Ausb. <b>8</b> [%]	<i>ee</i> <sup>[b]</sup> [%]
1 (A)	<b>7a</b>	<b>5</b> (2)	20 $-50 \rightarrow -20$	<b>8a</b> 55	71
2 (A)	<b>7a</b>	<b>6</b> (10)	19 $-50 \rightarrow -20$	<b>8a</b> 15	34
3 (A)	<b>7b</b>	<b>3</b> (10)	20 $-50 \rightarrow -20$	<b>8b</b> 68	67
4 (A)	<b>7c</b>	<b>5</b> (5)	30 $-50 \rightarrow -20$	<b>8c</b> 20 <sup>[c]</sup>	96
5 (A)	<b>7d</b>	<b>5</b> (5)	30 $-50 \rightarrow -20$	<b>8d</b> 88	65
6 (B)	<b>7c</b>	<b>5</b> (10)	24 $-50$	<b>8c</b> 89	96
7 (B)	<b>7d</b>	<b>5</b> (10)	24 $-50$	<b>8d</b> 87	88
8 (B)	<b>7e</b>	<b>5</b> (10)	24 $-50$	<b>8e</b> 84	99
9 (B)	<b>7f</b>	<b>5</b> (10)	24 $-50$	<b>8f</b> 87	82

[a] Methode A: Imin und Katalysator in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$ , dazu Me<sub>3</sub>SiCN/MeOH (2 Äquiv.) in Toluol bei  $-50^\circ\text{C}$ . Methode B: Katalysator und Me<sub>3</sub>SiCN/MeOH (1.2 Äquiv.) in Toluol, dazu Imin **7** bei  $-50^\circ\text{C}$ . [b] HPLC an chiraler Phase, Chiralpak AS. [c] Unvollständige Reaktion mit (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O.

Das *N*-Galactosylaldimin **5** mit der Methoxycarbonylgruppe im nachbarständigen Cyclophanphenylring ist der wirksamste enantioselective Organokatalysator (Tabelle 1, Ansätze 6–9), was besonders dann gilt, wenn **5** und HCN (aus Me<sub>3</sub>SiCN und Methanol) in Toluol vorgelegt werden und das Imin **7**<sup>[15]</sup> bei  $-50^\circ\text{C}$  zugegeben wird (Methode B). Gibt man umgekehrt zuerst den Katalysator und das Imin **7** in Toluol zusammen, versetzt dann mit Me<sub>3</sub>SiCN/Methanol (2 Äquiv.) bei  $-50^\circ\text{C}$  und lässt auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmen (Methode A), liegen Ausbeute und Enantioselectivität niedriger. Katalysator **3** (Tabelle 1, Ansatz 3) ist etwas weniger wirksam als **5**.<sup>[16]</sup> Das Piperidinon **6** ist nur ein schwach enantiodifferenzierender Katalysator. Imine aliphatischer Aldehyde reagieren unter Katalyse mit **5** mit hoher Enantioselectivität zu den (*S*)-Aminonitrilen (**8c**, **8e**), insbesondere wenn nach Methode B gearbeitet wird. Anders als bei den meisten beschriebenen enantioselectiv katalysierten Strecker-Reaktionen<sup>[4–6]</sup> verläuft die Reaktion mit aromatischen Aldiminen (**8f**) mit etwas geringerer Enantioselectivität als mit aliphatischen Aldiminen.

Die katalytische Wirkung der *N*-Galactosyl[2.2]paracyclophancarbaldimine **3** und **5** ist überraschend, weil beide

Verbindungen weder über ein Lewis-saures Metallion<sup>[4]</sup> noch über Wasserstoffbrückendonoren<sup>[5]</sup> oder Brønsted-Säureeigenschaften<sup>[6]</sup> verfügen. Ihr auffälligstes Merkmal neben der asymmetrischen (quasi-C<sub>2</sub>-symmetrischen) sterischen Abschirmung ist ein Lewis-basisches Zentrum, das durch Kooperation von Imin-Stickstoff und Carbonyl-Sauerstoff der 2-*O*-Pivaloyl-Gruppe gebildet wird (Abbildung 1a). Die ge-



**Abbildung 1.** a) Kristallstrukturanalyse von **5** (rot O, blau N, schwarz C, weiß H). b) Hypothese über das katalytisch enantioselectiv wirkende Reaktionszentrum von Katalysator **5**.

zeigte Konformation (Abbildung 1) wird bei Glycosylininen durch den *exo*-anomeren Effekt stark begünstigt.<sup>[8]</sup> Bei **5**<sup>[17]</sup> könnte das basische Zentrum durch Mitwirkung des Carbonyl-Sauerstoffs der pseudo-geminalen Estergruppe noch verstärkt werden (Abbildung 1b).

Von diesem basischen Zentrum könnte das Proton der schwachen Säure HCN eingefangen werden. Die Bildung der protonierten Form von Katalysator **5** ist bei Methode B begünstigt. In den Reaktionskanal könnte das Imin **7** elektrophil „von oben“ so hineingezogen werden, dass die großen Reste R und R<sup>1</sup> hinten links und vorn rechts positioniert sind (wie in Abbildung 1b gezeigt oder in der Fläche des  $\sigma$ -Gerüsts um  $180^\circ$  gedreht). Diese Interpretation der enantioselectiven Katalyse der Strecker-Reaktion durch **5** über einen S-förmigen Reaktionskanal erklärt die selektive Bildung der (*S*)-Aminonitrile.<sup>[18]</sup> Sie ähnelt noch am ehesten der Hypothese von Corey,<sup>[6a]</sup> der eine U-förmige Bindungstasche für den von ihm entwickelten Brønsted-sauren Katalysator mit Chinona-Alkaloid-Struktur postuliert. Als besondere Eigenschaft der planar-chiralen *N*-Galactosyl[2.2]paracyclophan-

carbaldimine **3** und **5** als enantioselektive Katalysatoren ist festzuhalten, dass sie weder elektrophile Metallionen noch Wasserstoffbrückendonoren-Strukturen enthalten oder Brønsted-Säuren sind, sich aber durch Protonenabstraktion vom Reagens HCN selbst aktivieren. Sie bewirken auch bei Iminen aliphatischer Aldehyde **7** eine hoch enantioselektive Bildung der entsprechenden  $\alpha$ -Aminonitrile **8**.

Eingegangen am 16. Juli 2007,

veränderte Fassung am 23. August 2007

Online veröffentlicht am 29. Oktober 2007

**Stichwörter:** Glycosylimine · Organokatalyse · Paracyclophane · Planarchiralität · Strecker-Reaktion

- [1] A. Strecker, *Am. Chem. Pharm.* **1850**, 75, 27.
- [2] Übersichten über diastereoselektive Strecker-Reaktionen: a) R. M. Williams, J. A. Hendrix, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 889; b) R. O. Duthaler, *Tetrahedron* **1994**, 50, 1539; c) ein neueres Beispiel: J.-C. Rossi, M. Marull, L. Boiteau, J. Taillades, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 662.
- [3] Übersichtsartikel über enantioselektive Strecker-Reaktionen: a) L. Yet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 875; b) H. Gröger, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2795; c) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 289; d) C. Spino, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1764; e) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1520.
- [4] a) H. Ishitani, S. Koniya, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3186; b) M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5315; c) N. S. Josephsohn, K. W. Kuntz, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11594; d) M. Chavarot, J. J. Byme, P. Y. Chavaut, Y. Vallee, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1147; B. Therrieu, M. Kawano, K. Yamaguchi, H. Danjo, Y. Sei, A. Sato, S. Furusho, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6768, zit. Lit.
- [5] a) M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4901; b) E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, 1, 157; c) A. G. Wenzel, M. P. Lalonde, E. N. Jacobsen, *Synlett* **2003**, 1919; d) Z. Jiao, X. Feng, B. Liu, F. Chen, G. Zhang, Y. Jiang, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3818; e) A. Berkessel, S. Mukherjee, J. Lex, *Synlett* **2006**, 41; f) T. Ooi, Y. Uematsu, J. Fujimoto, K. Fujimoto, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1337; g) C. Becker, C. Hoben, H. Kunz, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 417; h) S. C. Pan, J. Zhou, B. List, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 612.
- [6] a) J. Huang, E. J. Corey, *Org. Lett.* **2004**, 6, 5027; M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2617; M. Rueping, E. Sugiono, S. A. Moreth, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 759.
- [7] B. Liu, X. Feng, F. Chen, G. Zhan, X. Cui, Y. Jiang, *Synlett* **2001**, 1551.
- [8] a) H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 557; b) H. Kunz, W. Sager, D. Schanzenbach, M. Decker, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 649; c) H. Kunz, W. Pfrengle, *Tetrahedron* **1988**, 44, 5487; d) Übersicht: S. Knauer, B. Kranke, L. Krause, H. Kunz, *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1739.
- [9] T. I. Danilova, V. I. Rozenberg, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, H. Hopf, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 1375.
- [10] a) S. El-Tamany, F. W. Raulfs, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 633; b) S. El-Tamany, Dissertation, Universität Braunschweig, **1983**.
- [11] Y. Belokon, M. Moskalenko, N. Ikonikov, L. Yashikina, D. Antonov, E. Vorontsov, V. Rozenberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3245.
- [12] T. Danilova, V. Rozenberg, Z. A. Starikova, S. Bräse, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 223.
- [13] H. Hopf, H. Zitt, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2298.
- [14] a) H. Kunz, W. Pfrengle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1067; b) M. Weymann, W. Pfrengle, D. Schollmeyer, H. Kunz, *Synthesis* **1997**, 1151.
- [15] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Aldimingruppen liegen bei den aliphatischen Aldiminen **7c–e** bei  $\delta = 7.82\text{--}7.45$  ppm und bei den aromatischen Aldiminen **7a,b,f** bei  $\delta = 8.32\text{--}8.22$  ppm.
- [16] Ebenso wie **3** wirkt eine zu **5** analoge Verbindung, die anstelle der Estergruppe einen Brom-Substituenten im zweiten Cyclophanphenylring trägt, etwas weniger enantioselektiv.
- [17] Schmp.  $125\text{--}127^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha] = -139.2$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); FD-MS (*positiv*):  $m/z = 794$  [ $M + \text{H}^+$ ]; Elementaranalyse ( $\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{O}_{11}\text{N}$ , 791.97): gef.: C 66.53, H 7.68, N 1.67; ber.: C 66.58, H 7.69, N 1.76.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , COSY):  $\delta = 8.38$  (s, 1H,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ), 7.14 (d,  $^4J_{5\text{-H},7\text{-H}}$  oder  $^4J_{16\text{-H},12\text{-H}} = 1.86$  Hz, 1H, Phan-5 oder Phan-16), 6.71 (dd,  $^4J_{7\text{-H},5\text{-H}} = 1.83$ ,  $^3J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 5.88$  Hz, 1H, Phan-7), 6.60 (d,  $^3J_{12\text{-H},13\text{-H}} = 7.71$  Hz, 1H, Phan-12), 6.54 (dd,  $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 6.24$ ,  $^4J_{12\text{-H},16\text{-H}} = 1.83$  Hz, 2H, Phan-8, Phan-16), 6.47 (d,  $^3J_{13\text{-H},12\text{-H}} = 7.71$  Hz, 1H, Phan-13), 5.51 (d,  $^3J = 1.47$  Hz, 1H, Gal-4), 5.21 (m, 2H, Gal-2, Gal-3), 4.75 (dd,  $^4J = 1.83$ ,  $^3J_{1/2} = 7.35$  Hz, 1H, Gal-1), 4.26–4.13 (m, 3H, Gal-5, Gal-6a,b), 3.76 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.72–3.69 (m, 1H, Phan-2s), 3.11–2.91 (m, 7H, Phan-2a, Phan-1a,s, Phan-9a,s, Phan-10a,s), 1.25, 1.18, 1.07, 0.89 ppm (4 s, 36H,  $\text{PivCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , HMQC):  $\delta = 177.9$ , 177.7, 177.3, 175.9 ( $\text{PivC}=\text{O}$ ), 166.7 (Phan-17), 160.5 ( $-\text{C}=\text{N}-$ ), 142.4 ( $\text{qC}^{\text{Ar}}$ ), 141.7 ( $\text{qC}^{\text{Ar}}$ ), 139.9 ( $\text{qC}^{\text{Ar}}$ ), 136.3 ( $\text{qC}^{\text{Ar}}$ ), 138.1, 136.0 (Phan-7, Phan-12), 134.9, 134.7, 134.4, 133.7 (Phan-8, Phan-13, Phan-5, Phan-16), 130.4 ( $\text{qC}^{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{qC}^{\text{Ar}}$ ), 85.4 (Gal-1), 72.6, 71.2, 69.8, 67.1 (Gal-2, Gal-3, Gal-4, Gal-5), 61.2 (Gal-6), 51.5 (Phan-18), 39.0, 38.7, 38.6, 38.5 ( $\text{PivCMe}_3$ ), 35.0, 34.9 (Phan-2, Phan-10), 34.4, 30.8 (Phan-9, Phan-1), 27.14, 27.11, 27.02 ppm ( $\text{PivCH}_3$ ). Kristallstrukturanalyse:  $M_r = 791.95 \text{ g mol}^{-1}$ , Absorption:  $\mu = 0.64 \text{ mm}^{-1}$ ; Kristallgröße:  $0.128 \times 0.192 \times 0.8 \text{ mm}^3$ , farblose Nadel, Raumgruppe:  $P2_1$  (monoklin), Gitterkonstanten:  $a = 15.472(2)$ ,  $b = 10.061(1)$ ,  $c = 30.791(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.649(6)^\circ$ ,  $V = 4770(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; Temperatur:  $-80^\circ\text{C}$ ; Dichte:  $d = 1.103 \text{ g cm}^{-3}$ ; Strahlung:  $\text{CuK}\alpha$ -Graphitmonochromator,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 140^\circ$ ; Reflexzahl: gemessen 19513, unabhängige 9894 ( $R_{\text{int}} = 0.0902$ ); Diskrepanzfaktor:  $wR2 = 0.1262$  ( $R1 = 0.0480$  für beobachtete Reflexe, 0.0606 für alle Reflexe); diff. Fourier-Synthese: 0.21,  $-0.23 \text{ e \AA}^{-3}$ ; CCDC 619295 (**5**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [18] **8a**: HPLC (Chiralpak AS, *n*-Hexan/Isopropylalkohol 95:5):  $t_r$  (Hauptkomp.) 7.8 min, (Nebenkomp.) 5.5 min;  $[\alpha] = 53.1$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [Lit. [4b]:  $[\alpha] = 57.7$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )]; **8b**: HPLC (Chiralpak AS, *n*-Hexan/Isopropylalkohol 95:5):  $t_r$  (Hauptkomp.) 7.7 min, (Nebenkomp.) 5.65 min;  $[\alpha] = 45.1$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [Lit. [4b]:  $[\alpha] = 42.4$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )]; **8c**: HPLC (Chiralpak AS, *n*-Hexan/Isopropylalkohol 98:2):  $t_r$  (Hauptkomp.) 9.5 min, (Nebenkomp.) 12.5 min;  $[\alpha] = 5.5$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); **8d**: HPLC (Chiralpak AS, *n*-Hexan/Isopropylalkohol 70:30):  $t_r$  (Hauptkomp.) 3.6 min, (Nebenkomp.) 5.3 min;  $[\alpha] = -10.5$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [Lit. [4b]:  $[\alpha] = -10.4$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )]; **8e**: HPLC (Chiralpak AS, *n*-Hexan/Isopropylalkohol 70:30):  $t_r$  (Hauptkomp.) 6.5 min, (Nebenkomp.) 7.7 min (aus racemischem Gemisch);  $[\alpha] = -19.7$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **8f**: HPLC (Chiralpak AS, *n*-Hexan/Isopropylalkohol 60:40):  $t_r$  (Hauptkomp.) 3.2 min, (Nebenkomp.) 5.4 min;  $[\alpha] = -2.12$  ( $c = 0.67$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).