

Schema 2. Hypothetische Reaktionswege zu den Hauptnebenprodukten bei der Synthese von **1**. R = $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$. Die CO-Liganden sind durch Striche ange-deutet.

Bildung anzusehen sind, der andere die Reaktion von **4** mit CO zu **19**, das wahrscheinlich eine Zwischenstufe bei der SF-Bildung ist (Details:^[17]). Die freien CPs **12** und **13** gehen hauptsächlich die beiden Diels-Alder-Reaktionen **12** + **12** und **12** + **13** ein, und die Addukte decarbonylieren dann zu **14** bzw. **15**^[17-19].

Eingegangen am 15. Juni [Z 4019]

CAS-Registry-Nummern:

1, 25564-22-1; **2**, 628-71-7; **3**, 74-85-1.

- [1] Übersichten: E. P. Demole in E. T. Theimer (Hrsg.): *Frangrance Chemistry. The Science of the Sense of Smell*, Academic Press, New York 1982, S. 374; G. Ohloff: *Riechstoffe und Geruchssinn. Die molekulare Welt der Düfte*, Springer, Berlin 1990, S. 149–152.
- [2] Übersichten: a) P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 295 (1977) 2–14; b) P. L. Pauson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5855–5869; c) P. L. Pauson in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1987, S. 233–246; d) N. E. Schore, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1085–1119; e) N. E. Schore in B. M. Trost, I. Fleming (Hrsg.): *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, im Druck; *Org. React. N.Y.*, im Druck.
- [3] D. C. Billington, I. M. Helps, P. L. Pauson, W. Thomson, D. Willison, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 233–242.
- [4] a) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Foreman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 977–981; b) D. C. Billington, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2905–2908; c) P. Magnus, L. M. Principe, M. J. Slater, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1483–1486; d) D. C. Billington, W. J. Kerr, P. L. Pauson, C. F. Farnocchi, *J. Organomet. Chem.* 356 (1988) 213–219.
- [5] J. Tsuji, Y. Kobayashi, I. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* 1979, 39–40; DE-A 3412713 (19. April 1983), Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- [6] **6**:**7** = 90:10; **8**:**9** = 79:21; **14**:**15** = 60:40.
- [7] Siehe insbesondere N. E. Schore, S. D. Najdi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 441–442.
- [8] Der Fachausdruck ist Wechselwirkung (interaction): G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter: *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Wiley, New York 1978; R. Caucutt: *Statistics in Research and Development*, Chapman and Hall, London 1983; C. K. Bayne, I. B. Rubin: *Practical Experimental Designs and Optimization Methods for Chemists*, VCH, Weinheim 1986.
- [9] Ausbeuten unter Berücksichtigung der Einheiten **2** im Produkt, um Komensurabilität mit der Ausbeute an **1** zu erhalten, z. B. 100% Ausbeute an **11**, wenn aus 1 mol **2** 1/3 mol **11** entsteht.
- [10] P. Magnus, L. M. Principe, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4851–4854; B. E. La Belle, M. J. Knudsen, M. M. Olmstead, H. Hope, M. D. Yanuck, N. E. Schore, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5215–5222; P. Magnus, C. Exon, P. Albaugh-Robertson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5861–5869.
- [11] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 5*, Pergamon, Oxford 1982; a) S. 192–209; b) S. 3–8.
- [12] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 36; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 975–977.
- [13] G. Bor, U. K. Dietler, P. Pino, A. Poè, *J. Organomet. Chem.* 154 (1978) 301–315; G. Bor, U. K. Dietler, *ibid.* 191 (1980) 295–302.

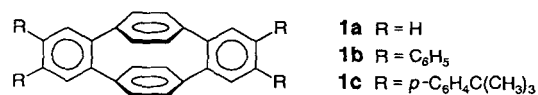
- [14] Ein solcher Cobaltacyclus ist bekannt: a) M. A. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1995–2000; Analoga, erhalten aus $[\text{CpCoL}_2]$; b) R. F. Heck: *Organotransition Metal Chemistry. A Mechanistic Approach*, Academic Press, New York 1974, S. 176–182; c) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907–1912; d) J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, S. 509–512, 613–615, 870–877.
- [15] CT-Katalyse durch **5**: [2d], S. 1097–1099; [11a]; [14a]; [14b]; durch $[\text{CpCoL}_2]$: [2d], S. 1097; [11a]; [14b]; [14d].
- [16] CCT-Katalyse durch **5** ist neu; Katalyse durch $[\text{CpCoL}_2]$: [2d], S. 1101–1103; [14b]; [14d]; siehe auch D. W. Macomber, A. G. Verma, R. D. Rogers, *Organometallics* 7 (1988) 1241–1253.
- [17] V. Rautenstrauch, P. Mégard, B. Gamper, B. Bourdin, E. Walther, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta.* 72 (1989) 811–824.
- [18] Bildung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CP})_2]$ und freiem CP aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (sperriges Alkin) und Alkin: C. Hoogzand, W. Hübel, *Tetrahedron Lett.* 1961, 637–643; U. Krueke, W. Hübel, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2829–2856. Analoge Bildung von unsubstituiertem CP: N. E. Schore, B. E. La Belle, M. J. Knudsen, H. Hope, X.-J. Xu, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 435–446. CP-Komplexe aus $[\text{CpCoL}_2]$: [14b]; H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) P.22.
- [19] C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers, G. F. Morris, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3503–3507. Diels-Alder-Reaktionen **12** + **3** und **13** + **3** kommen möglicherweise in unseren Experimenten dennoch zum Zug (niedrige Konzentrationen von **5** und damit von **12** und **13**). In Spuren entstanden durch alternative Diels-Alder-Reaktionen noch weitere Dihydroindenone sowie Addukte aus Dihydroindenonen und **3**.

Ein Syntheseäquivalent für [2.2]Paracyclophan-1,9-diiin: Octaphenyl-1:2,9:10-dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien und seine Reduktion zum Hexaanion**

Von Armin de Meijere*, Jürgen Heinze, Klaus Meerholz, Oliver Reiser und Burkhard König

Professor Marit Traetteberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese nicht-natürlicher, ungewöhnlicher Moleküle bietet nicht nur einen Reiz an sich, sondern oft auch die Chance, neuartige Eigenschaften und Phänomene zu entdecken. Das von Wong^[1] erstmals synthetisierte 1:2,9:10-Dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien **1a** mit seinen zwei klassisch nicht konjugierten, weil orthogonal fixierten Biphenyleinheiten bildet bei der Reduktion mit Alkalimetallen ein Radikalanion **1a**^{•-}, dessen ungepaartes Elektron in den



Phan-Benzolringen lokalisiert ist^[2]. Dagegen werden in dem von uns dargestellten Tetraphenylderivat **1b**^[3] die beiden ersten zusätzlichen Elektronen von den brückenanelierten

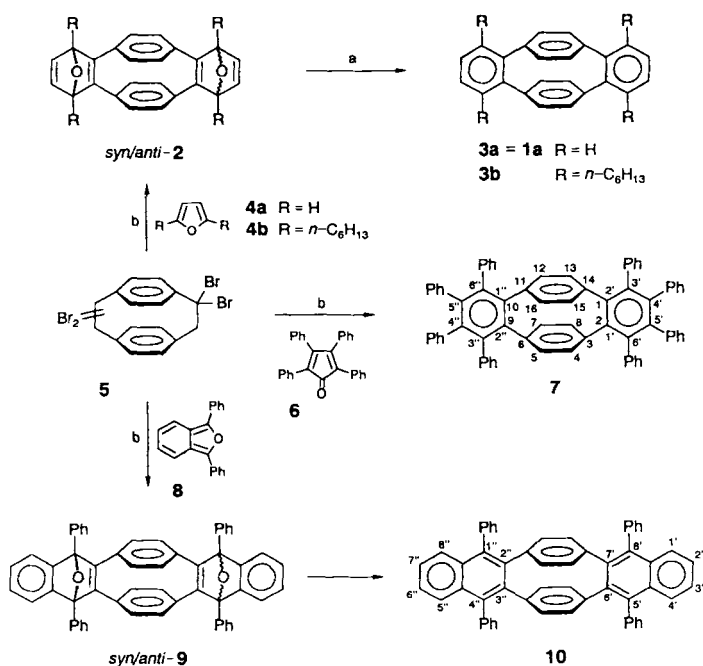
[*] Prof. Dr. A. de Meijere [+], Dr. O. Reiser, Dipl.-Chem. B. König
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13
Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

[+] Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie finanziert und von den Firmen BASF AG, Hoechst AG, Bayer AG und Degussa AG durch Sachspenden gefördert. B. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

ortho-Terphenyleinheiten aufgenommen^[4], und letztlich läßt sich **1c** reversibel bis zu einem Tetraanion reduzieren^[5]. Diesbezüglich eine weitere Steigerung war daher für das Octaphenyl-1:2,9:10-dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien **7** zu erwarten, über das wir hier berichten.

Die von Wong^[1] entwickelte Synthese für **1a** geht von dem nur mit mäßigen Ausbeuten (0.3%) über fünf Stufen aus *o*-Terphenyl erhältlichen 9,9-Dibrom-1:2-benzo[2.2]paracyclophan-1-en aus und ist für die Herstellung präparativer Mengen **1a** kaum geeignet. Doch läßt sich, wie wir jetzt fanden, das Konzept der doppelten Dehydrobromierung an einem geminalen Dibromid der Phanbrücke auf das aus kommerziellem [2.2]Paracyclophan leicht und in großen Mengen (90% Ausbeute) verfügbare Isomergemisch von 1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophan **5**^[6] ausdehnen. Damit wird nicht nur **1a**, sondern auch eine Reihe interessanter Derivate wie **3b**, **7**, **10** und andere erstmals und bequem auch in größeren Mengen zugänglich. Bei der Behandlung von **5** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) entsteht durch insgesamt vierfache Dehydrobromierung schrittweise je eine Dreifachbindung in beiden Brücken des [2.2]Paracyclophans. In Gegenwart von Furan **4a** werden die hochgespannten Alkine unmittelbar abgefangen und liefern die beiden diastereomeren Bisendoxide *syn/anti*-**2a** (23% Ausbeute) im Verhältnis von ca. 1:1 (Schema 1). Die Bisendoxide *syn/anti*-**2a**^[7] werden mit nie-



Schema 1. a) $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$, NEt_3 , THF, Raumtemperatur 0.5 h; b) $\text{KO}t\text{Bu}/\text{THF}$, 22 °C, 4–5 h.

dervalentem Titan ($\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$) problemlos zu **3a** (= **1a**) (75%) desoxygeniert. Das Dibenzo[2.2]paracyclophandien **1a** ist damit aus [2.2]Paracyclophan in drei Stufen auch in Grammengen herzustellen. Mit 2,5-disubstituierten Furanen **4b**^[8] als Abfänger in dieser Sequenz lassen sich über die entsprechenden Bisendoxide **2b**^[7] auch 3',6',3'',6''-tetrasubstituierte Dibenzo[2.2]paracyclophandiene wie **3b**^[7] gewinnen.

Mit 2,5-Diphenylisobenzofuran **8** entstehen analog die Dibenzoisendoxide *syn/anti*-**9**, die mit $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ zum Dinaphtho[2.2]paracyclophan-1,9-dien **10**^[7] desoxygeniert werden. Tropft man eine Lösung von Kalium-*tert*-butylalko-

holat in THF zu einer Mischung von **5** und Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) **6**, entsteht mit einer Ausbeute von 69% das Octaphenylidibenzo[2.2]paracyclophandien **7**^[7]. Die hohe Effizienz, mit der die hier intermediär erzeugten ringespannten Alkine durch Tetracyclon **6** als Dien mit inversem Elektronenbedarf abgefangen werden, ist auch für andere hochgespannte Cycloalkine bekannt^[9].

7 weist im Kristall eine zentrosymmetrische Struktur auf (Abb. 1). Dabei nehmen die Interplanarwinkel in den je vier Biphenyleinheiten, die aus den beidseitig anellierten Benzolringen und deren vier Phenylsubstituenten gebildet werden, jeweils reihum von 63.2° auf 81.4° zu, was offenbar auf intermolekulare Effekte im Kristall zurückzuführen ist. Das gleiche Phänomen wurde auch beim Hexaphenylbenzol beobachtet^[10], bei dem der Mittelwert der Interplanarwinkel mit 67.2° geringfügig, aber signifikant kleiner ist als in **7** (Mittelwert 73.2°). Die Geometrie des zentralen Gerüsts in **7** entspricht derjenigen der Stammverbindung **1a**^[12].

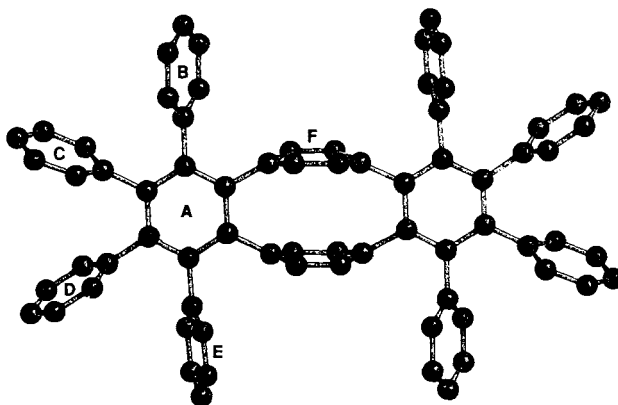


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (SCHAKAL-Zeichnung) [11]. Triklone Kristalle der Raumgruppe $P1$, $Z = 1$, Elementarzelle $a = 612.3(7)$, $b = 1137(1)$, $c = 1878(3)$ pm, $\alpha = 79.1(1)^\circ$, $\beta = 86.79(9)^\circ$, $\gamma = 81.4(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.12 \text{ g cm}^{-3}$, 3959 ausgewertete Reflexe mit $2\theta \leq 65^\circ$, $\text{CuK}\alpha$, $R_w = 6.8\%$. C1-C2 142.7(5), C1-C14 150.2(5), C2-C3 149.8(5) pm; mittlere CC-Bindungslänge im Ring A: 140.1(5), B: 137.6(6), C: 137.5(6), D: 136.1(8), E: 137.1(7), F: 139.1(5) pm; Bindungswinkel C14-C1-C2 117.0(1), C1-C2-C3 116.3(2)°; Interplanarwinkel A/B: 63, A/C: 70, A/D: 78, A/E: 81°.

Während **1a** in zwei Schritten zu einem Dianion und das Tetraphenylderivat **1c** in vier Schritten zu einem Tetraanion reduziert werden kann^[5], zeigt das Cyclovoltammogramm des Octaphenylderivates **7**^[13] drei reversible Zweielektronen-Reduktionsstufen bei $E^0 = -2.61$, -2.76 und -3.13 V vs. Ag/AgCl . Bisher sind nur wenige Beispiele für reversibel gebildete Hexaanionen bekannt^[14]. Die Reduktionspotentiale von **7** liegen erwartungsgemäß sämtlich positiver als die des Hexaphenylbenzols, welches in drei Schritten mit $E^0 = -2.73$, -3.10 , -3.23 V nur zu einem Trianion reduziert wird. Bereits bei **1c** sind die Potentialunterschiede zwischen der Mono- und Dianion- sowie der Tri- und Tetraanionbildung mit 70 bzw. 85 mV aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen den beidseitig anellierten Benzolringen sehr gering^[5]. Es verwundert daher nicht, daß in **7** mit seinen noch größeren Konjugationssystemen formale 2e-Prozesse mit ΔE^0 -Werten < 50 mV beobachtet werden. Weiterhin fällt auf, daß die Hexaanionbildung in einem extrem kleinen Potentialbereich von $\Delta E^0 = 0.52$ V erfolgt. **7** erweist sich damit als effizienter Ladungsspeicher, in dem die Coulomb-Abstoßungen zwischen den sechs Überschußladungen durch das ungewöhnliche Strukturprinzip minimiert werden.

Eingegangen am 30. Juli 1990 [Z 4101]

- [1] a) H. N. C. Wong, C. W. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4790; b) H. N. C. Wong, C. W. Chan, *ibid.* 110 (1988) 463.
- [2] F. Gerson, W. B. Martin, Jr., H. N. C. Wong, C. W. Chan, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 79.
- [3] A. de Meijere, S. Reichow, O. Reiser, *Angew. Chem.* 98 (1987) 1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1277.
- [4] F. Gerson, A. de Meijere, O. Reiser, B. König, T. Wellauer, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), 6827.
- [5] A. de Meijere, J. Heinze, K. Meerholz, O. Reiser, B. König, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] M. Stöbbe, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1667.
- [7] Alle neuen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, UV) und durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert. Bei den ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten wurde die Zuordnung mit Hilfe der DEPT-Aufnahmetechnik getroffen, + und - kennzeichnen tertiäre und primäre bzw. sekundäre C-Atome. Repräsentativ sind die Daten für **2a**: ¹H-NMR (250 MHz; CDCl₃): δ = 5.69 (br. s, 4H, 3'(6',3'',6'')-H), 6.14 und 6.17 (je ein dd, 4H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz), 7.45 (br. s, 4H, 4'(5',4'',5'')-H); ¹³C-NMR (63 MHz; CDCl₃): δ = 85.26 (+, C-3'(6',3'',6'')), 127.90 und 130.71 (+, Phan-C₆H₄), 136.21 (C_{quar}), 145.04 (+, C = 4'(5',4'',5'')), 160.51 (C_{quar}); MS (70 eV): *m/z* 336 (M⁺, 100%). - **3b**: ¹H-NMR (250 MHz; CDCl₃): δ = 0.85 (t, 12H, CH₂-CH₃), 1.2-1.8 (m, 32H, CH₂), 2.79 (t, 8H, Aryl-CH₂), 6.65 (s, 8H, Phan-C₆H₄), 7.28 (s, 4H, 4'(5',4'',5'')-H); ¹³C-NMR (63 MHz; CDCl₃): δ = 14.03 (+, CH₃), 22.61, 29.32, 31.63, 31.82 und 35.00 (-, -CH₂-), 127.51 und 132.23 (+, Aren-C), 136.44, 139.95 und 144.24 (C_{quar}; Aren-C); MS (70 eV): *m/z* 640 (M⁺, 100%). - **7**: ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 6.62 (s, 8H, Phan-C₆H₄), 6.85, 6.94 und 7.10 (m, 24/8/8H, Phenyl-H); ¹³C-NMR (63 MHz; CDCl₃): δ = 125.05, 125.52, 126.35, 126.73, 130.64, 131.12 und 132.30 (+), 138.22, 139.46, 139.94, 140.37, 140.98 und 143.31 (C_{quar}); MS (70 eV): *m/z* 913 (M⁺ + 1, 77%), 912 (M⁺, 100), 456 (M²⁺, 2). - **10**: ¹H-NMR (250 MHz; CDCl₃): δ = 6.42 (s, 8H, Phan-C₆H₄), 7.24-7.40 (br. m, 24H, Phenyl-H und Naphtho-H), 7.50 (m, 4H, Naphtho-H); ¹³C-NMR (63 MHz; CDCl₃): δ = 126.06, 126.89, 127.06, 127.98, 130.69 und 132.77 (+), 131.93, 135.96, 139.34, 139.94 und 141.33 (C_{quar}); MS (70 eV): *m/z* 708 (M⁺, 100%), 354 (M²⁺, 6).
- [8] Vgl. a) Ramanathan, R. Levine, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1216; b) G. Büchi, H. Wuest, *ibid.* 31 (1966) 975.
- [9] Vgl. a) H. Meier, T. Molz, U. Merkle, T. Echter, M. Lorch, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 914; b) A. Hohmann, A. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse; c) A. Hohmann, *Dissertation*, Universität Hamburg 1985.
- [10] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 1277.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54703, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] H. N. C. Wong, C. W. Chan, T. C. W. Mak, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 703.
- [13] Aufgenommen mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 10 und 100 mV/s bei -65 °C in Dimethylamin/Tetrahydrofuran 1:1, Leitsalz 0.1 M Tetra-butylammoniumbromid.
- [14] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 821; b) R. Cosmo, C. Kantz, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *Angew. Chem.* 101 (1989) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 604.

Aminosäureester als chirale Hilfsgruppen in Lewis-Säure-katalysierten Umsetzungen elektronenreicher Siloxydiene mit Iminen**

Von Herbert Waldmann*, Matthias Braun und Martin Dräger

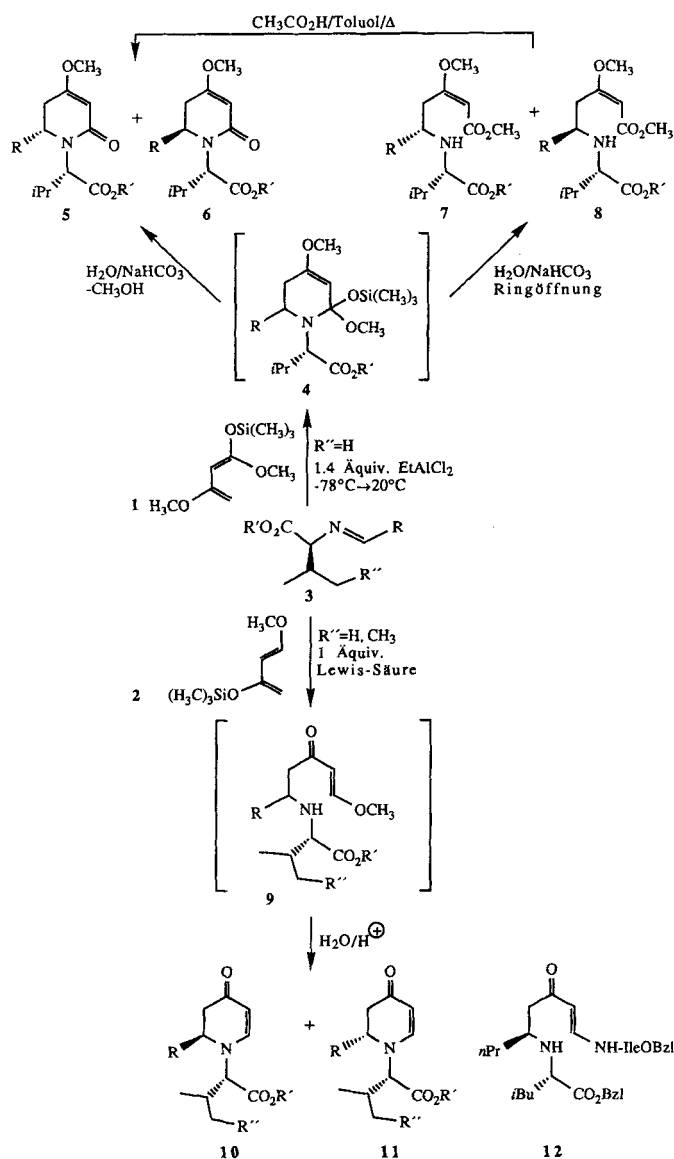
Die Umsetzungen von Verbindungen mit C-N-Doppelbindungen mit Dienen, insbesondere die Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen von Iminen mit elektronenreichen Buta-

[*] Dr. H. Waldmann, Dipl.-Chem. Matthias Braun
Institut für Organische Chemie der Universität
Becherweg 18-20, W-6500 Mainz
Prof. Dr. M. Dräger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

denderivaten wie dem Brassard-Dien **1**^[1] und dem Danishefsky-Dien **2**^[2] eröffnen vielfältige Möglichkeiten für die Heterocyclen- und Naturstoffsynthese^[3]. Trotz des großen Potentials dieser Synthesemethoden wurden bisher nur vereinzelt Anstrengungen unternommen, entsprechende Transformationen unter Verwendung chiraler Hilfsgruppen asymmetrisch zu führen. Für **2** sind hochdiastereoselektive Tandem-Mannich-Michael-Reaktionen mit chiralen Schiff-schen Basen, die von einem Galactosylamin abgeleitet sind, bekannt^[4]. Insbesondere asymmetrische Aza-Diels-Alder-Reaktionen mit Iminen, die z. B. eintreten, wenn **1** mit diesen Heterodienophilen in Gegenwart von Lewis-Säuren zur Reaktion gebracht wird^[3b], sind jedoch nahezu unerforscht^[5]. Wir berichten hier über die Verwendung von wohlfeilen Aminosäureestern, die sich bereits als chirale Hilfsgruppen in asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen^[5, 6], 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[7] und radikalischen Additionen an Carbonylgruppen^[8] bewährt haben, als Vermittler der Chiralität in den Umsetzungen von Schiff-schen Basen mit den elektronenreichen Siloxydienen **1** und **2**.

Das Brassard-Dien **1** geht mit den Aminosäureester-Iminen **3** aromatischer und aliphatischer Aldehyde in Gegenwart von Lewis-Säuren (TiCl₄, SnCl₄, EtAlCl₂, ZnCl₂, BF₃ · OEt₂) Cycloadditionen ein, bei denen die α,β-ungesät-



Scheme 1.