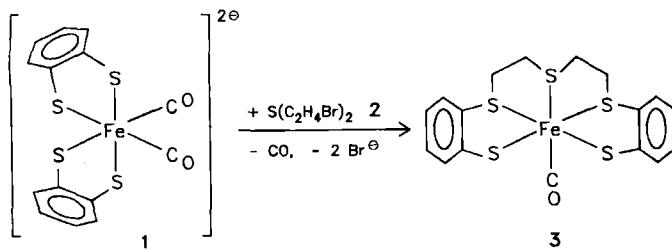


steine, unter anderem für Modellverbindungen von Redox-enzymen, deren aktive Zentren schwefelkoordinierte Metallatome aufweisen<sup>[1]</sup>.

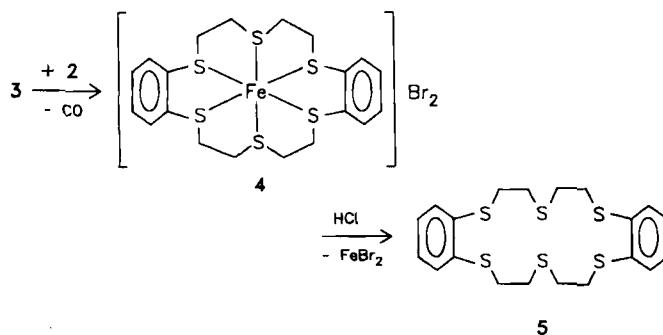
Die systematische Erforschung der Komplexchemie dieser Liganden wird jedoch dadurch behindert, daß sie vielfach nur schwierig oder gar nicht zugänglich sind. Die Synthese solcher Verbindungen durch Kondensationsreaktionen liefert auch nach dem Verdünnungs- oder Phasen-transfer-Prinzip häufig in niedrigen Ausbeuten nur Substanzgemische, die aufwendig getrennt werden müssen<sup>[2,3]</sup>.

Wie sich solche Verbindungen mit geeigneten Templat-Zentren leicht erhalten lassen können, wurde kürzlich am Beispiel von 1,4,7-Trithiacyclonanon gezeigt: Es wird aus 2,2'-Thiodiethan-1-thiol bei Reaktionen nach dem Verdünnungsprinzip nur in 0.04 bis 4.4%<sup>[3b]</sup>, an [Mo(CO)<sub>6</sub>]-Zentren hingegen in 60% Ausbeute gebildet<sup>[4]</sup>. Da jedoch Templat-Reaktionen im Prinzip katalytische Reaktionen sind, läßt sich erwarten, daß sie im Hinblick auf Reaktionsablauf und Substrat empfindlich durch die Eigenschaften der Metall-Templat-Zentren beeinflußt werden. Wie wir jetzt gefunden haben, sind [Fe<sup>II</sup>CO]-Zentren hervorragend für die Synthese des neuen Liganden 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadien **5** geeignet; **5** ist das Schwefelanalogon des bekannten cyclischen Polyethers Dibenzo[18]kron-6.

Bei der Synthese des Komplexes **3**<sup>[5]</sup> werden die Thiolat-liganden von **1** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) stufenweise durch **2** alkyliert. Wie an entsprechenden Ruthenium-Komplexen beobachtet wurde, lassen sich Liganden wie in **3** nur dann unter milden Bedingungen zu Polythioethern alkylieren, wenn an das Metallzentrum substitutionslabile (neutrale) Coliganden koordiniert sind. Der Ersatz dieser Coliganden durch Anionen (aus dem Alkylierungsmittel) vermeidet die Bildung von schwer alkylierbaren Komplexkationen<sup>[6]</sup>.



Da der CO-Ligand in **3** bei Raumtemperatur substitutionsinert ist, haben wir versucht, ihn unter energischeren Bedingungen (7 h Rückfluß in THF) abzuspalten (**3** braucht nicht isoliert zu werden). Dabei entsteht ein rotbrauner Feststoff, dessen Elementaranalyse auf die Bildung des Komplexes **4** hinweist. Die Hydrolyse von **4** mit



HCl liefert eine gelbliche Lösung, aus der die Titelverbindung **5** mit 55% Ausbeute isoliert werden kann.

#### Arbeitsvorschrift

5: 5.1 g (11.17 mmol) **1** und 2.77 g (11.17 mmol) **2** werden in 500 mL siedendem THF 7 h erhitzt, wobei sich eine braune Suspension bildet, aus der das Lösungsmittel vollständig abgezogen wird. Der rotbraune Rückstand wird mit 2 x 50 mL Et<sub>2</sub>O digeriert, in 300 mL THF aufgenommen, mit 8 mL conc. HCl versetzt und ca. 2 h zum Sieden erhitzt, bis sich eine gelbliche Lösung bildet. Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein gelbliches Pulver, das mit 2 x 25 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und in 200 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wird. Ausschütteln der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung mit 2 x 50 mL H<sub>2</sub>O, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Einengen auf ein Fünftel und Kühlen auf -30°C liefert einen gelblichen Feststoff. Umkristallisation aus 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 30°C → -30°C ergibt 2.85 g (55%) analysenreines **5** in farblosen Kristallen; Fp = 161°C; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) = 7.3 (m, 4), 7.2 (m, 4); δ(CH<sub>2</sub>) = 3.1 (m, 8), 2.7 (m, 8); MS (FD): m/z 456 (M<sup>+</sup>).

Bei etwa halb so großen Ansätzen wurden Ausbeuten bis zu 75% erhalten; das Eintopfverfahren mit den Edukten FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SH)<sub>2</sub>, LiOH, CO und **2** lieferte 45% Ausbeute.

Eingegangen am 4. August,  
ergänzt am 19. September 1986 [Z 1890]

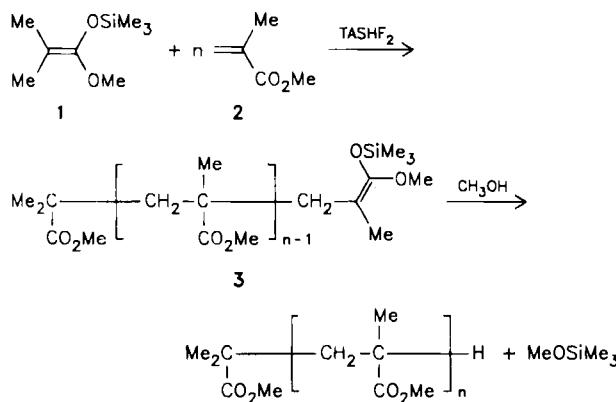
- [1] a) K. Wieghardt, W. J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3067; b) P. W. R. Corfield, C. Ceccarelli, M. D. Glick, J. W.-Y. Moy, L. A. Ochroymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2399; c) A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 274 und dort jeweils zit. Lit.
- [2] Vgl. dazu [1a, b] sowie C. Baldoli, P. DelButtero, S. Maiorana, A. Papagni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1181; P. Singh, G. Arora, *Heterocycles* 23 (1985) 2815; J. S. Bradshaw, J. Y. K. Hui, *J. Heterocycl. Chem.* 11 (1974) 649. Spezielle Kondensationsmittel oder Ionen, z. B. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [3a] bzw. Benzyltrimethylammonium-Ionen [3b], können die Ausbeute in einigen Fällen drastisch steigern; die Trennungsprobleme werden allerdings nicht beseitigt [1b].
- [3] a) J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4481; b) W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.
- [4] D. Sellmann, L. Zapf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 807.
- [5] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 307.
- [6] Vgl. dazu die systematische Beeinflussung der Alkylierung von [Ru(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>dttd] (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>; dttd<sup>2+</sup> = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathia-2,8-decadien(2-)) durch die PR<sub>3</sub>-Liganden: D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta* 118 (1986) 49.

#### Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylsäureestern mit Alkylthio- oder Arylthiosilanen als Initiatoren

Von **Manfred T. Reetz\***, **Ralph Ostarek**,  
**Karl-Erwin Piejko**, **Dieter Arlt** und **Bruno Bömer**

Die Polymerisation von Methacrylsäureestern zu lebenden Polymeren mit enger Molmassenverteilung bei Raumtemperatur ist erst vor kurzem durch die Gruppentransfer-Polymerisation möglich geworden<sup>[1]</sup>. Dieser technisch vielversprechende Prozeß wird durch eine Michael-Addition, z. B. des *O*-Silylketenacetals **1**, an Methylmethacrylat **2** in Gegenwart von anionischen Katalysatoren eingeleitet. Beispiele sind (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>Me<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub><sup>-</sup> (TASF) oder (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>HF<sub>2</sub><sup>-</sup> (TASHF<sub>2</sub>). Das Kettenwachstum erfolgt durch wiederholte Michael-Additionen, bei denen die Silylgruppe jeweils auf das Kettenende übertragen wird. Dabei bildet sich das lebende Polymer **3** mit einer *O*-Silylketenacetal-Endgruppe, das sich zum Beispiel durch Methanolyse desilylieren läßt.

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. R. Ostarek  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg  
Dr. K.-E. Piejko, Prof. Dr. D. Arlt, Dr. B. Bömer  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, Bayerwerk



Im Falle von Acrylsäureestern werden Polymere mit enger Molmassenverteilung nur mit elektrophilen Katalysatoren wie ZnI<sub>2</sub> (bei Raumtemperatur) oder Diisobutylaluminiumchlorid (bei -78°C) erhalten<sup>[2]</sup>. Die mit ZnI<sub>2</sub> katalysierte Polymerisation von Ethylacrylat führte jedoch nicht zu einem lebenden Polymer<sup>[2,3]</sup>.

Im folgenden berichten wir über die erstmalige Verwendung von Alkylthio- oder Arylthiosilanen 4 als Initiatoren für die Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylsäureestern 5<sup>[4]</sup>. Zur Durchführung einer Polymerisation werden Lösungsmittel, Initiator und Katalysator vorgelegt; diese Mischung wird thermostatisiert und mit dem Monomer versetzt. Die Polymere 6 werden nach quantitativer Umsetzung durch Methanolysen desilyliert. Im Falle der Initiierung mit 4b und 4d wird die Trimethylsilylschutzgruppe am Kettenanfang mit CH<sub>3</sub>OH/HCl abgespalten.

Die in Tabelle I aufgelisteten Ergebnisse zeigen, daß der anionische Katalysator TASHF<sub>2</sub> zu Polymeren mit relativ breiten Molmassenverteilungen<sup>[5]</sup> führt (Nr. 1, 2). Dagegen werden bei Verwendung von elektrophilen Katalysatoren Polymere mit enger Molmassenverteilung<sup>[5]</sup> gebildet (Nr. 3-8). Die im Vergleich zum erwarteten Wert ( $M_n$  (ber.)) re-

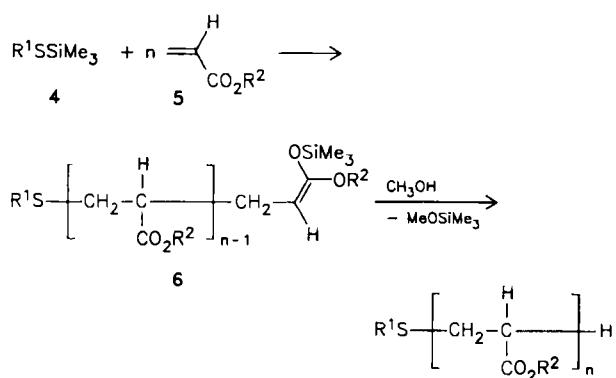


Tabelle I. Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylsäureestern 5 mit Alkylthio- oder Arylthiosilanen 4 als Initiatoren. TASHF<sub>2</sub> = (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>S<sup>0</sup>HF<sub>2</sub>, THF = Tetrahydrofuran.

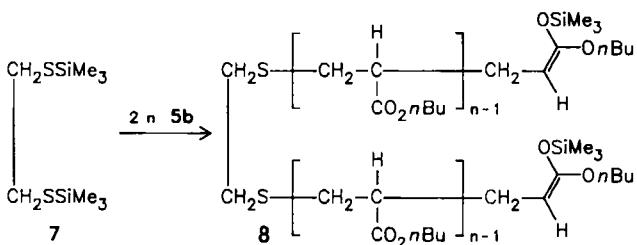
Nr.	R <sup>1</sup>	Initiator (mmol)	R <sup>2</sup>	Monomer (mmol)	Katalysator (mmol)	Lösungsmittel [a]	t [h]	T [°C]	M <sub>n</sub> (ber.) [b]	M <sub>n</sub> (gef.) [c]	D [d]	
1	4a	Me	(5.3)	5b	nBu (40)	TASHF <sub>2</sub> (0.1)	CH <sub>3</sub> CN	1	22	1.0	1.5	1.44
2	4b	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	(3.0)	5b	nBu (30)	TASHF <sub>2</sub> (0.2)	THF	1	22	1.4	1.1	2.0
3	4c	Ph	(2.0)	5b	nBu (34)	ZnI <sub>2</sub> (0.4)	Toluol	3	0	2.4	13 [e]	1.16 [e]
4	4b	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	(1.9)	5b	nBu (36)	(iBu) <sub>2</sub> AlCl (3.6)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	-78	2.5	12	1.14
5	4d	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	(2.1)	5b	nBu (36)	ZnI <sub>2</sub> (0.2)	Toluol	3	0	2.3	3.0 [f]	— [f]
6	4b	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	(0.73)	5a	Me (55)	ZnI <sub>2</sub> (0.2)	Toluol	6	0	6.6	6.9	1.15
7	4b	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	(153)	5b	nBu (14800)	ZnI <sub>2</sub> (157)	Toluol	24	0	12.5	14.2	1.08
8	4b	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	(0.76)	5b	nBu (36)	ZnI <sub>2</sub> (0.2)	Toluol	4	22	6.1	8.6	1.10

[a] Konzentration des Monomers  $\approx$  3 mol L<sup>-1</sup>. [b] Berechnet aus Monomer/Initiator-Verhältnis. [c] Gelchromatographisch bestimmt mittels universeller Eichbeziehung. [d] Zur Definition der Polydispersität D siehe [5]. [e] Probe enthält Oligomere, die bei der Berechnung der Molmassenverteilung nicht berücksichtigt wurden. [f]  $M_n$  aus dem Schwefelgehalt des Polymers berechnet, D nicht bestimmt.

lativ hohen Molmassen der Polymere, die mit 4c als Initiator bzw. mit Diisobutylaluminiumchlorid als Katalysator hergestellt wurden (Nr. 3 bzw. 4), lassen auf eine unvollständige Initiierung unter diesen Bedingungen schließen. Die Alkylthiosilane 4a, 4b und 4d liefern jedoch in Kombination mit ZnI<sub>2</sub> als Katalysator Polyacrylsäureester mit Molmassen entsprechend dem Monomer/Initiator-Verhältnis und enger Molmassenverteilung (Nr. 5-7) im Sinne einer stöchiometrischen Polymerisation.

Bei der Polymerisation von 5b mit 4b in Gegenwart von ZnI<sub>2</sub> (22°C) wurde drei Stunden nach beendeter Polymerisation erneut Monomer bei Raumtemperatur zugegeben. Dies führte zu einer Fortsetzung der Polymerisation unter quantitativer Bildung eines Polymers mit geringfügig verbreiteter Molmassenverteilung ( $D = 1.25$ ).

Die mit den funktionellen Initiatoren 4b und 4d hergestellten Polymere haben nach Abspaltung der Trimethylsilylgruppe eine Hydroxy- bzw. Carboxyendgruppe, die sich für weitere Umsetzungen wie z. B. Kupplungsreaktionen mit anderen funktionellen Polymeren verwenden läßt.



Das Ethyleni(thiosilan) 7 führt als Initiator zu einem Polymer 8 mit zwei Silylketenacetal-Endgruppen und enger Molmassenverteilung ( $D = 1.07$ ; ermittelt am desilylierten Produkt; Umsetzung mit ZnI<sub>2</sub> als Katalysator bei 22°C in Toluol). Für die Polymerisation des Acrylates 5, R<sup>2</sup> = 2-Ethylhexyl, mit 7 wurden auch anionische Katalysatoren getestet. Während TASHF<sub>2</sub> keine guten Ergebnisse lieferte, gelang es mit nBu<sub>4</sub>NF (THF/Raumtemperatur), einheitliche Polymere darzustellen (z. B.  $D = 1.07$ ;  $M_n = 2.21$  kg mol<sup>-1</sup>;  $M_n$  (ber.) = 1.95 kg mol<sup>-1</sup>).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß insbesondere Alkylthiosilane geeignete Initiatoren für die Polymerisation von Acrylsäureestern sind. In Kombination mit ZnI<sub>2</sub> als Katalysator werden lebende Polymere mit enger Molmassenverteilung erhalten. Die leichte Zugänglichkeit funktionalisierter Initiatoren<sup>[6]</sup> ermöglicht die einfache Herstellung streng definierter funktioneller Polyacrylsäureester, die sich für den Aufbau von Block- und Ppropfcopolymeren eignen.

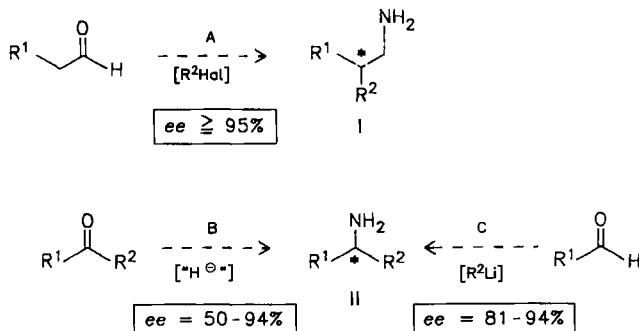
Eingegangen am 11. August, veränderte Fassung am 1. Oktober 1986 [Z 1898]

- [1] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan-Babu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5706; O. W. Webster, W. B. Farnham, D. Y. Sogah, *Eur. Pat.-Anm.* 0068887 (1983), Du Pont.
- [2] W. R. Hertler, D. Y. Sogah, O. W. Webster, B. M. Trost, *Macromolecules* 17 (1984) 1417.
- [3] Die Autoren [2] berichten, daß erneute Zugabe von Acrylsäureester nach beendetem Polymerisation nicht zu einer Fortsetzung der Polymerisation führt.
- [4] M. T. Reetz, R. Ostarek, K.-E. Piejko, DOS 3 504 168 (1986), Bayer AG.
- [5] Die Breite einer Molmassenverteilung läßt sich durch die Polydispersität  $D$  charakterisieren;  $D = M_w/M_n$ , (Verhältnis von Massen- zu Zahlenmittlerwert der Molmasse). Bei  $D$ -Werten von  $\leq 1.2$  spricht man von engen Molmassenverteilungen.
- [6] Siehe zum Beispiel W. P. Weber: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1983, Kap. 21.

### Enantioselektive Synthese von $\alpha$ -substituierten primären Aminen durch nucleophile Addition an SAMP-Hydrazone von Aldehyden\*\*

Von Dieter Enders\*, Heinrich Schubert und Christoph Nübling

Die SAMP-/RAMP-Hydrazone-Methode ermöglicht hochdiastereo- und enantioselektive CC-Verknüpfungen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe von Ketonen und Aldehyden<sup>[1]</sup>. Vor einiger Zeit berichteten wir über die Erweiterung dieses Verfahrens zur enantioselektiven Synthese von  $\beta$ -substituierten primären Aminen I durch  $\alpha$ -alkylierende, reduktive Aminierung von Aldehyden (Reaktion A)<sup>[2]</sup>, außerdem über die reduktive Aminierung von unsymmetrischen Ketonen zu  $\alpha$ -substituierten primären Aminen II (Reaktion B)<sup>[3]</sup>. Jetzt ist es uns gelungen, einen sehr flexiblen Zugang zu den Aminen II zu eröffnen, der eine CC-Verknüpfung umfaßt (Reaktion C). Das neue Verfahren beruht auf einer nucleophilen Addition an SAMP- (oder die enantiomeren RAMP-)Hydrazone von Aldehyden (Schema 1).



Schema 1. A, B, C siehe Text.

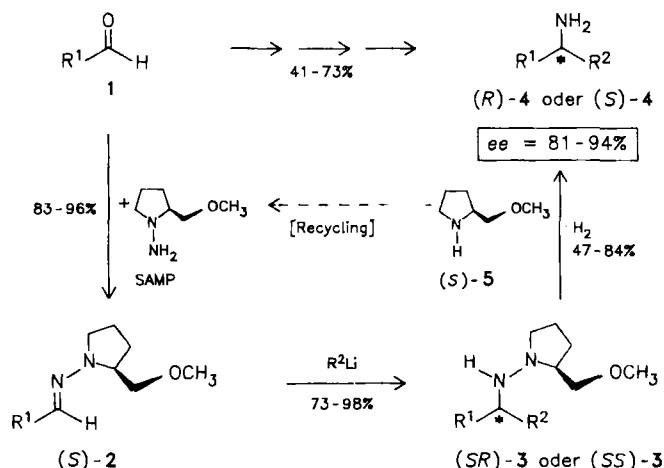
Die Aldehyde 1 werden nach Umwandlung in die SAMP-Hydrazone (S)-2 in Ether oder Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Organolithium-Verbindungen umgesetzt. Die reduktive N-N-Spaltung der durch diastereoseiten-differenzierende Addition an die CN-Doppelbindung resultierenden Hydrazine (SR)-3 oder (SS)-3 mit Raney-Nickel/H<sub>2</sub> in Methanol liefert (neben (S)-5) die  $\alpha$ -

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. H. Schubert [\*], Dipl.-Chem. C. Nübling  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*] Neue Adresse: Henkel KG, Henkel-Straße 67, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und von den Firmen BASF AG, Degussa AG und Bayer AG gefördert. C. N. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Kekulé-Stipendium. Herrn Prof. W. A. König, Hamburg, sind wir für Hilfe bei der GC-ee-Bestimmung zu Dank verpflichtet.

substituierten primären Aminen (R)- oder (S)-4 in Gesamtausbeuten von 41-73% und Enantiomerenüberschüssen zwischen 81 und 94% (Schema 2, Tabelle 1). Das chirale Auxiliar SAMP läßt sich aus (S)-5 zurückgewinnen<sup>[1,4]</sup>.



Schema 2. Experimentelle Details siehe Arbeitsvorschrift.

Tabelle 1. Aus den Aldehyden R<sup>1</sup>CHO 1 über die SAMP-Hydrazone (S)-2 mit Organolithium-Verbindungen R<sup>2</sup>Li dargestellte primäre Amine 4. Das Amin (S)-4a wurde mit RAMP erhalten.

Produkt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Kp [°C/Torr] [a]	Gesamt- ausb. [%]	$\alpha_{D}^{25}$ [°] (unverdünnt)	ee [%]
(R)-4a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	80/20	47	+26.1	81
(S)-4a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	87/25	48	-26.1	81
(R)-4b	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	55/95	41	-4.5 [b]	81
(S)-4c [c]	t-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	39/0.4	64	-25.8	82
(R)-4c [c]	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	53/1	62	+27.4	90
(R)-4d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59/0.5	46	+14.1	85
(S)-4d	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65/0.6	58	-13.9	83
(S)-4e [c]	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	39/0.6	63	+10.5	90
(R)-4f	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76/40	57	+17.4 [d]	86
(R)-4g [e]	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	105/50 [f]	73	+31.9 [g]	93 [h]

[a] Angaben der Kurzwegdestillation. [b]  $\alpha_{D}^{25} = -5.6^{\circ}$  (unverdünnt) [9]. [c] Der Phenylring wurde bei der N-N-Spaltung hydriert. [d] In Lösung gemessen:  $[\alpha]_D^{20}$  ( $c = 3.3$ , EtOH). [e] Aus der GC-Retentionszeit auf einer chiralen stationären Phase [6] ergibt sich für 4g die (S)-Konfiguration. [f] Ofentemperatur bei Kugelrohr-Destillation. [g] In Lösung gemessen:  $[\alpha]_D^{25}$  ( $c = 0.43$ , Benzol). [h] 3g ist laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum diastereomerenrein.

Die ee-Werte der Amine 4 wurden polarimetrisch (4b), NMR-spektroskopisch durch Verschiebungsexperimente [mit Eu(hfc)<sub>3</sub>] und über die 3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropionsäure(MTPA)-amide<sup>[5]</sup> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) sowie nach Überführung in Isopropylharnstoff-Derivate gaschromatographisch an einer chiralen stationären Phase<sup>[6]</sup> [XE-60-C-Valin-(S)- $\alpha$ -phenylethylamid] bestimmt. Die zum Vergleich benötigten racemischen Amine *rac*-4 wurden analog aus den entsprechenden achiralen *N,N*-Dimethylhydrazonen synthetisiert<sup>[7]</sup>.

Beide Enantiomere der Amine 4 können wahlweise durch Verwendung von SAMP oder RAMP [Beispiel (R)-4a/(S)-4a in Tabelle 1] oder durch Vertauschung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in den Synthesebausteinen [Beispiele (S)-4c/(R)-4c und (R)-4d/(S)-4d] erhalten werden. Die absoluten Konfigurationen wurden polarimetrisch (4a<sup>[8]</sup> und 4b<sup>[9]</sup>) und über die CD-Spektren der *N*-Salicylidene-Derivate ermittelt<sup>[10]</sup>. Sie sprechen für eine einheitliche relative Topizität bei der gegenseitigen Annäherung der Reaktanten.

Eine Verbesserung der Diastereoselektivität durch Variation des chiralen Auxiliars gelang bisher noch nicht. So wurde bei Verwendung des sterisch anspruchsvoller (S)-