

d, 1 H, $J = 1.4$ Hz, Brückenkopf-H), 3.06 (br. s, 1 H, Brückenkopf-H), 2.10 (br. d, 1 H, $J = 9.1$ Hz, CH₂), 1.72 (dd, 1 H, $J = 9.0, 1.7$ Hz, CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 172.0, 153.2, 136.2, 134.4, 62.1, 58.8, 54.8, 52.4, 48.1, 46.9, 42.8$; HR-MS (EI): ber. für C₁₁H₁₂N₁O₃Cl₁ 241.0506; gef. 241.0494.

Eingegangen am 25. November 1994 [Z 7503]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Chelatliganden · Diels-Alder-Reaktionen · Kupferverbindungen · Lewis-Säuren

- [1] a) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.
- [2] Für ähnliche Arbeiten siehe a) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008; b) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [3] D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328–5329.
- [4] Ein weiterer chiraler Cu^{II}-Komplex, der ebenfalls ein effizienter enantioselektiver Katalysator für Aziridinierungen ist, wurde beschrieben: Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327.
- [5] D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460–6461.
- [6] Zu [Rh(pybox)]- und [Ru(pybox)]-Komplexen als Katalysatoren in der Hydroisilylierung von Ketonen und der Cyclopropanierung von Olefinen siehe a) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223–2224, zit. Lit.; b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500–508; die Synthese von pybox ist mit allen experimentellen Einzelheiten in dieser Arbeit beschrieben.
- [7] Die absolute Konfiguration von allen in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen wurde durch unabhängige asymmetrische Synthesen (D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1238–1256) oder durch Vergleich der optischen Drehwerte mit publizierten Daten bestimmt.
- [8] Es wurde schon früher gezeigt, daß das Tetrafluoroborat-Gegenion Cu^{II}-Amin-Komplexe stark koordiniert: D. S. Brown, J. D. Lee, B. G. A. Melsom, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 730–734.
- [9] a) E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931–1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1856–1858; b) J. Bao, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814–3815; c) K. Maruoka, N. Murase, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2938–2939; d) K. Ishihara, Q. Gao, H. Yamamoto, *ibid.* **1993**, *58*, 6917–6919; e) E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966–8967; f) K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miya, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481–1483.
- [10] Die exo:endo-Verhältnisse wurden durch GC-Analyse bestimmt (DB-1701, 110 °C, 5 psi). Acrolein: t_r (Hauptprodukt) = 5.32, t_r (Nebenprodukt) = 5.92 min; Methacrolein: t_r (Nebenprodukt) = 4.74, t_r (Hauptprodukt) = 5.27 min; Bromacrolein: t_r (Edukt) = 2.33, t_r (Hauptprodukt) = 9.59, t_r (Nebenprodukt) = 10.76 min. Die Enantiomerenüberschüsse für das Acrolein- und das Methacrolein-Addukt wurden nach der Umsetzung zu den Acetalen des (R,R)-Pentandiols durch GC-Analyse bestimmt (DB-1701, 110 °C, 5 psi). Acetal des Acrolein-Addukts: t_r (Hauptprodukt) = 28.15, t_r (Nebenprodukt) = 28.91 min; Acetal des Methacrolein-Addukts: t_r (Hauptprodukt) = 29.89, t_r (Nebenprodukt) = 30.55 min. Der Enantiomerenüberschuß des Bromacrolein-Addukts wurde durch GC-Analyse des Dimethylacetals (chiraldex-G-TA, 110 °C, 5 psi; t_r (Nebenprodukt) = 62.95, t_r (Hauptprodukt) = 64.43 min) und durch ¹⁹F-NMR-Analyse des entsprechenden α -Methoxy- α -trifluormethyl-phenylsäureesters (Mosher-Esters) bestimmt.

Neuartige „π-Boot“-Käfigverbindungen als potentielle Cryptanden**

Rolf Gleiter*, Kirstin Hövermann, Joachim Ritter und Bernhard Nuber

Professor Paul von Raguer Schleyer
zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Komplexierungseigenschaften von Kronenethern wurden sowohl diese als auch ihre polycyclischen Verwandten, die Cryptanden, eingehend untersucht^[1]. Insbesondere stickstoffhaltige Cryptanden dienen aufgrund ihrer funktionellen und geometrischen Eigenschaften als ausgezeichnete Wirte für Metall-Kationen, organische Kationen, neutrale Verbindungen und Anionen^[2].

Bislang wurden aliphatische und aromatische Spezies als verbrückende Einheiten verwendet. Die aromatischen Einheiten eignen sich zur Komplexierung von neutralen organischen Molekülen, besonders wenn π,π -Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast möglich sind. Daher wurden zahlreiche Cryptanden mit verschiedenartigen π -Systemen im Hinblick auf ihre π -Komplexierungseigenschaften studiert^[3, 4].

Überraschenderweise kennt man nur wenige Cryptanden, in denen Alkineinheiten – kombiniert mit Heteroatomen – als Bausteine verwendet wurden^[5, 6]. Unsere Synthese von *N,N'*-Dialkyl-1,6-diazacyclodeca-3,8-diinen **1a–g**^[7, 8] brachte uns auf die Idee, die Diazacyclodecadieny-Einheit **2** als Bauelement für neuartige Cryptanden einzusetzen (Abb. 1). Jede Einheit enthält ein Paar stark miteinander wechselwirkender paralleler Dreifachbindungen als π -System und zwei Aminfunktionen als Verknüpfungspunkte.

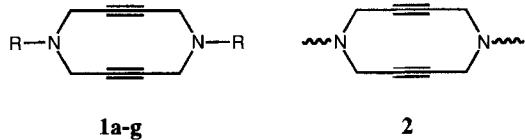


Abb. 1. **a**, R = Me; **b**, R = Et; **c**, R = iPr; **d**, R = tBu; **e**, R = *p*-Tolyl; **f**, R = Ac; **g**, R = H.

Nach Röntgenstrukturuntersuchungen^[7, 8] können **1a–g** als elongierte Piperazine betrachtet werden, sind aber konformativ beweglicher als Piperazin, da die Dreifachbindungen die Pitzer-spannung zwischen den Methylengruppen herabsetzen. Daraus ergibt sich für **1a–g** ein nur geringer energetischer Unterschied zwischen Boot- und Sesselkonformation der cyclischen Diine. Dynamische NMR-Experimente und semiempirische Berechnungen bestätigen diese Annahme^[8, 9].

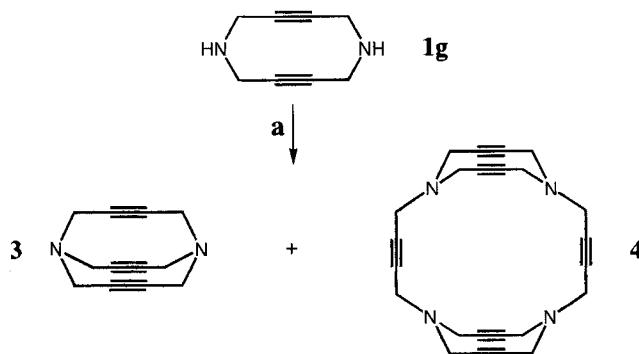
Durch intra- und intermolekulare Verbrückung von **1g** eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten, neuartige Käfigverbindungen aufzubauen. Aufgrund seiner Strukturparameter erschien uns das 2-Butin-1,4-diyi-Fragment für eine intramolekulare

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, K. Hövermann, Dipl.-Chem. J. Ritter
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4205

Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

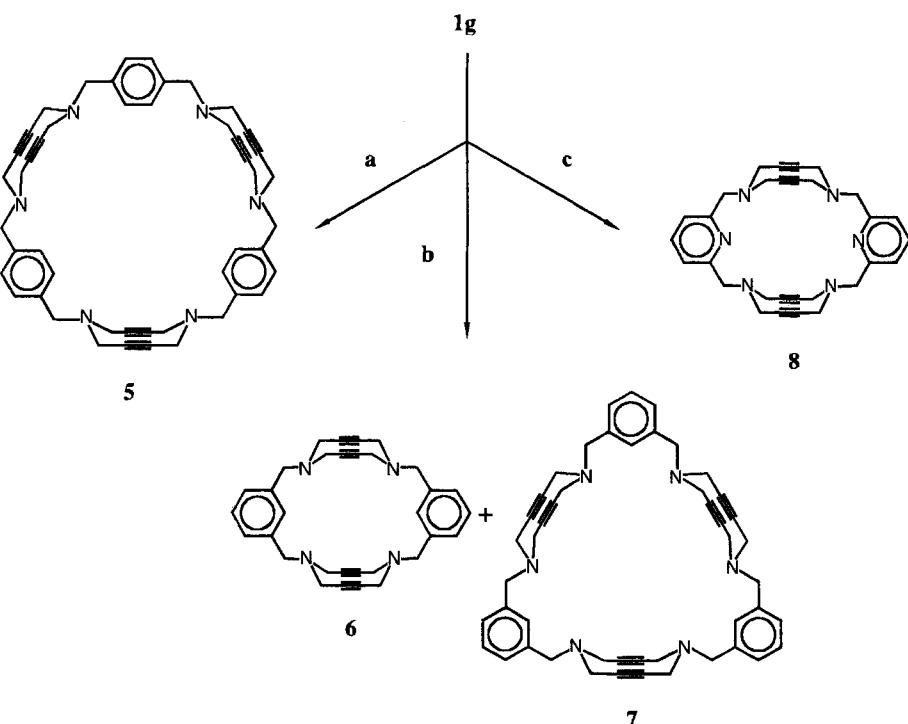
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen) und der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Promotionsstipendium für J. R.) gefördert. Wir danken Frau Dr. M. Rentzea und Frau C. Bernd für FAB⁺-spektrometrische Untersuchungen.

Verbrückung von **1g** geeignet. Tatsächlich erhielten wir das bicyclische Triin **3** als Hauptprodukt in nahezu 10% Ausbeute aus **1g** und 1,4-Dibrom-2-buten (Schema 1). Im bicyclischen Triin **3** weisen die Dreifachbindungen eine erstmals verwirklichte prismanartige Topologie auf. Verbindung **3** ist in Lösung bei Raumtemperatur, im festen Zustand jedoch nur unter -40°C stabil (weiße Kristalle). Das Dihydrochlorid **3** · 2 HCl ist hingegen bei Raumtemperatur auch als Reinsubstanz beständig. Als Nebenprodukt konnten wir den Makrocyclus **4** isolieren.



Schema 1. a) 1,4-Dibrom-2-buten, K_2CO_3 , THF, 66°C , Hochverdünnung; **3**: 10%, **4**: 6%.

Dieses Resultat ermutigte uns, die Reaktion von **1g** mit mehreren α,α' -Dihalogenxylen zu untersuchen. Bisher führten diese Experimente allerdings nicht zu Bicyclen; 1,4-Bis(brommethyl)benzol ergab das „Trimer“ **5**, und mit dem 1,3-Isomer wurden die „dimere“ Spezies **6** und die „trimere“ Spezies **7** erhalten. 2,6-Bis(brommethyl)pyridin liefert das „Dimer“ **8** (Schema 2).



Schema 2. Reaktionsbedingungen: K_2CO_3 , THF, Rückfluß, Hochverdünnung; a) 1,4-Bis(brommethyl)benzol, **5**: 20%; b) 1,3-Bis(brommethyl)benzol, **6**: 27%, **7**: 15%; c) 2,6-Bis(brommethyl)pyridin, **8**: 25%.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten NMR- und MS-Daten der neuen Käfigverbindungen zusammengefaßt. Die Struktur des bicyclischen Triins **3** läßt sich anhand der NMR-Daten beweisen. Aufgrund seiner D_{3h} -Symmetrie findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei Signale. Um zwischen möglichen „dimeren“ und „trimeren“ Strukturen von **4–8** zu unterscheiden, wurden FAB^+ -spektrometrische Daten hinzugezogen.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Käfigverbindungen **3–8**.

3: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.72$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 86.6$ (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 46.3 (t, CH_2N); HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$): ber.: 184.1000, gef.: 184.0990
4: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.75$ (s, 8 H, CH_2N), 3.65 (s, 16 H, $\text{CH}_2\text{N-Diin}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 83.4$ (s, $\text{C}\equiv\text{C-Diin}$), 81.7 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 44.75 (t, $\text{CH}_2\text{N-Diin}$), 43.92 (t, CH_2N); FAB^+ -MS: $m/z = 369.1$ ($M + 1$), 368.0 (M), 367.1 ($M - 1$)
5: $^1\text{H-NMR}$ (253 K) (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (s, 12 H, arom. CH), 4.18 (s, 12 H, benzyl. CH_2), 3.75–3.31 (AA'BB', $^2J_{\text{AB}} = 16.2$ Hz, 24 H, CH_2N); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.7$ (s, arom. C-1, C-4), 129.6 (d, arom. CH), 83.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 56.2 (t, benzyl. CH_2), 44.5 (t, CH_2N); FAB^+ -MS: $m/z = 711.3$ ($M + 3$), 710.3 ($M + 2$), 709.3 ($M + 1$); 708.3 (M), 707.3 ($M - 1$)
6: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (s, 2 H, arom. CH), 7.38 (m, 6 H, arom. CH), 4.21 (s, 8 H, benzyl. CH_2), 3.74–3.32 (AA'BB', $^2J_{\text{AB}} = 15.8$ Hz, 16 H, CH_2N); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.2$ (s, arom. C-1, C-3), 131.2, 129.3, 129.0 (d, arom. CH), 82.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 56.5 (t, benzyl. CH_2), 44.5 (t, CH_2N); FAB^+ -MS: $m/z = 475.3$ ($M + 3$), 474.3 ($M + 2$), 473.2 ($M + 1$); 472.2 (M), 471.3 ($M - 1$)
7: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53$ (s, 3 H, arom. CH), 7.32 (m, 9 H, arom. CH), 4.03 (s, 12 H, benzyl. CH_2), 3.53 (s, 24 H, CH_2N); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.0$ (s, arom. C-1, C-3), 130.6, 128.7, 128.4 (d, arom. CH), 82.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 55.5 (t, benzyl. CH_2), 44.6 (t, CH_2N); FAB^+ -MS: $m/z = 711.4$ ($M + 3$), 710.4 ($M + 2$), 709.4 ($M + 1$); 708.4 (M), 707.4 ($M - 1$)
8: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.64$ (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, arom. CH), 7.31 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, arom. CH), 4.57 (s, 8 H, py- CH_2), 3.77–3.40 (AA'BB', $^2J_{\text{AB}} = 15.8$ Hz, 16 H, CH_2N); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.3$ (s, arom. C-2, C-6), 137.2, 120.3 (d, arom. CH), 82.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 58.1 (t, py- CH_2), 45.0 (t, CH_2N); FAB^+ -MS: $m/z = 476.2$ ($M + 2$), 475.2 ($M + 1$)

Die Röntgenstrukturanalyse^[10] an Einkristallen des *m*-Cyclophans **6** zeigt, daß die Diinringe in der Bootkonformation vorliegen^[11, 12] (Abb. 2). Die nichtbindenden Elektronenpaare des Stickstoffs sind äquatorial nach außen orientiert und zwingen dadurch die benzyllischen Methylengruppen in eine nach innen gerichtete axiale Position. In den Diazacyclodecaidiinen **1a–g** bevorzugen die Substituenten am Stickstoff ebenfalls axiale Orientierung^[8]. Nach den NMR-spektroskopischen Daten kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem „outside“- (**6a**) und „inside“-Isomer (**6b**) nicht ausgeschlossen werden^[12, 13]. Dieser Isomerisierungsprozeß kann durch Stickstoffinversion und Rotation der benzyllischen Methylengruppen zustandekommen (Schema 3).

Anders als in den *m*-Cyclophanen **6** und **8** kommt es bei den Diinringen in Verbindung **4** zur Ringinversion. Dieser bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnelle Prozeß führt zu zwei scharfen $^1\text{H-NMR}$ -Resonan-

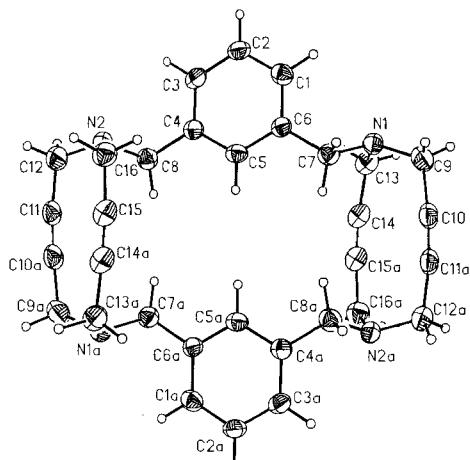
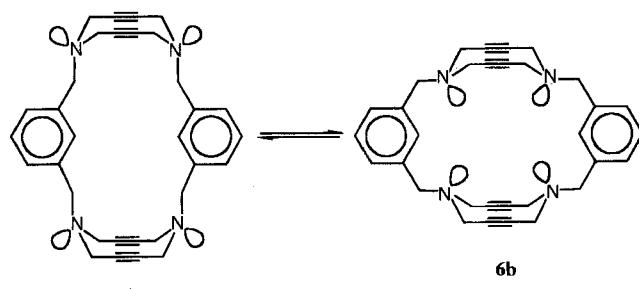


Abb. 2. Struktur des *m*-Cyclophans 6 im Kristall [10].



Schema 3. Mögliches Gleichgewicht zwischen den „outside“- (6a) und „inside“-Isomeren (6b) von 6 über Stickstoffinversion und Rotation der benzylychen Methylengruppen.

zen im Verhältnis 2:1. Die nicht äquivalenten axialen und äquatorialen Wasserstoffatome der bootförmigen Diinringe in **6** und **8** ergeben ein AA'BB'-¹H-NMR-Teilspektrum. Die größere konformative Beweglichkeit des „Trimmers“ **5** zeigt sich in einem breiten ¹H-NMR-Signal der NCH₂-Gruppen bei Raumtemperatur. Dieses Signal wird bei 253 K in ein scharfes AA'BB'-Teilspektrum aufgespalten (CDCl_3 , $T_c = 295 \text{ K}$, $\Delta G^* = 14 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Tabelle 1).

Der Einschluß eines Wassermoleküls in das Pyridinophan **8** konnte anhand der ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl_3) und der H/D-Austauschexperimente gezeigt werden [**8\text{H}_2\text{O}: $\delta = 3.57$ (s, H_2O)]. Erste Komplexierungsversuche von **8** mit Cu^{+} -Ionen führten im ¹H-NMR-Spektrum zu starken Verschiebungen und zur Aufspaltung der Signale von aromatischen und benzylychen Wasserstoffatomen. Entsprechende Komplexierungsversuche mit Ag^{+} -Ionen waren bislang nicht erfolgreich.**

Im Hinblick auf die Strukturen des bicyclischen Triins **3** und des Cyclophans **6** schlagen wir vor, unsere verbrückten Diazacyclodecadiine als „π-Boot“-Käfigverbindungen zu bezeichnen.

Eingegangen am 5. Oktober,
ergänzte Fassung am 29. Dezember 1994 [Z 7379]

Stichworte: Alkine · Käfigverbindungen · Phane

- [1] a) C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495; b) C. J. Pederson, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *100*, 1021; c) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, *100*, 91 bzw. **1988**, *100*, 89; d) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1992**; e) S. R. Cooper (Hrsg.), *Crown Compounds, Towards Future Applications*, VCH, Weinheim, **1992**; f) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [2] F. P. Schmidchen, A. Gleich, A. Schummer, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1535.

- [3] D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544; A. Bencini, V. Fusi, M. Micheloni, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1119.
- [4] B. J. Whitlock, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2301; Übersicht: F. Diederich, *Cyclophanes*, Monographs in Supramolecular Chemistry 2; The Royal Society of Chemistry, London, **1991**.
- [5] A. Nakano, Y. Li, P. Geoffroy, M. Kim, J. L. Atwood, S. Bott, H. Zhang, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5099.
- [6] J. P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6108.
- [7] R. Gleiter, J. Ritter, H. Irngartinger, J. Lichtenthaler, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2883; *ibid.* **1991**, *32*, 2887.
- [8] J. Ritter, H. Irngartinger, R. Gleiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] J.-J. Delpuech in *Cyclic Organonitrogen Stereodynamics* (Hrsg.: B. Lambert, Y. Takeuchi), VCH, Weinheim, **1992**.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **6**: Farblose Kristalle aus CHCl_3 , $C_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4$. $M_r = 472.63$, monoklin, C_{2h}^6 , Kristallgröße: $0.25 \times 0.50 \times 0.70 \text{ mm}$, $a = 22.86(3)$, $b = 6.893(7)$, $c = 17.37(1) \text{ Å}$, $\beta = 155.39(5)^\circ$, $V = 2472.7 \text{ Å}^3$, $F(000) = 1008$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rec}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107 \text{ Å}$. Die Intensitätsdaten wurden mit einem SYNTEX-R3-Diffraktometer aufgenommen. Gesamtzahl der Reflexe: 2740, davon 1402 innerhalb $I > 2.5\sigma(I)$, Anzahl der Reflexe innerhalb $I > 2.0\sigma(I)$ nicht bestimmt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Fourier-Methode mit SHELLXTL PLUS gelöst. $R = 0.061$, $R_w = 0.051$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58843 angefordert werden.
- [11] Analoge Verbindungen mit Piperazineeinheiten anstelle von **1g**, bei denen die Sesselkonformation bevorzugt ist: K. Rissanen, J. Breitenbach, J. Huusonen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1265.
- [12] Piperazin-Makrocyclen mit Sesselkonformation, bei denen durch die Metallkomplexbildung ein Wechsel in die Wannenkonformation erfolgt: P. W. Wade, R. D. Hancock, J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 483.
- [13] R. W. Alder, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 321.

Benzopyranoisoxazolidine als Auxiliare für die asymmetrische Synthese**

Atsushi Abiko, Osamu Moriya, Sandra A. Fillia und Satoru Masamune*

Für die hoch stereoselektive α -Alkylierung von Carbonsäurederivaten (RCH_2COX) gibt es viele chirale Auxiliare, darunter Oxazolidinone^[1], Sultamheterocyclen^[2] und viele andere^[3]. Wir berichten hier über die neuen chiralen Isoxazolidin-Auxiliare **1a** und **1b**, die nicht nur eine hohe asymmetrische Induktion erzeugen, sondern auch die folgenden besonderen Vorteile bieten: 1) Die Acylierung des Auxiliars gelingt mit einem Säurechlorid und Triethylamin, 2) die Alkylierung mit β -verzweigten Elektrophilen erreicht man unter Verwendung ihrer Triflate, und 3) die direkte Umformung der alkylierten Produkte zu den entsprechenden Alkoholen, Aldehyden und Ketonen ist in einem Schritt durchführbar, wobei das Auxiliar zurückgewonnen werden kann (Schema 1)^[4].

Die Synthesen von **1a** und **1b** sind sehr einfach und leicht im mol-Maßstab durchzuführen (Schema 2). Das Isoxazolidin-Grundgerüst wird über eine intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition, die über ein Nitron verläuft, aufgebaut^[5]. Die Umsetzung eines *o*-Allyloxybenzaldehyds (**7a** oder **7b**) mit dem Oxim **8** in

[*] Prof. S. Masamune, Dr. O. Moriya, Dr. S. A. Fillia
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-1340
Dr. A. Abiko
Institute for Fundamental Research, Kao Corporation
Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi, 321-34 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (CA48175) gefördert.