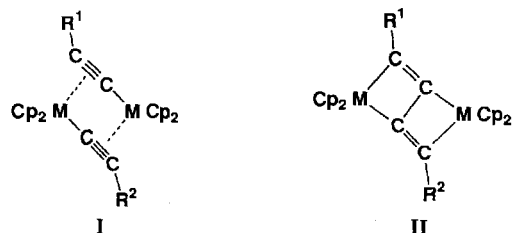


- [17] Analoges wurde bei der Orthometallierung mit  $[\text{MeMn}(\text{CO})_3]$  beobachtet: M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 558.
- [18] Analog wie bei Iridium- und Rhodiumkomplexen sollte auch hier die alternative Einschiebung in eine Co-C-Bindung aus thermodynamischen Gründen benachteiligt sein: a) H. E. Selnau, J. S. Merola, *Organometallics* **1993**, *12*, 3800; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4008; c) W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, *10*, 782.
- [19] Dessen im Vergleich zum anderen N-Arylrest niedriger liegendes LUMO könnte die Regioselektivität dieses zweiten nucleophilen Angriffs erklären.
- [20] Das Pulverbeugungsdiagramm zeigt die Reflexe von beiden Verbindungen.
- [21] Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in Lösung auch Spuren der Isomere mit *cis*-Stilbenylgruppen vorhanden sind.

## Synthese und Struktur des kleinsten bekannten cyclischen Cumulens; Umsetzung von 1,3-Diinen mit Zirconocenkomplexen\*\*

Uwe Rosenthal\*, Andreas Ohff, Wolfgang Baumann, Rhett Kempe, Annegret Tillack und Vladimir V. Burlakov

Seit einiger Zeit untersuchen wir die von den Metallen M und den Substituenten der Diene abhängige Wechselwirkung disubstituierter Butadiene mit Metallocenen der vierten Nebengruppe, „ $\text{Cp}_2\text{M}^+$ “. Dabei zeigte sich, daß für  $\text{M} = \text{Ti}$  die zentrale C-C-Einfachbindung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  gespalten wird und sich ein dimerer Komplex bildet,  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ <sup>[1]</sup>, in dem verbrückende  $\sigma-\pi$ -Acetylidgruppen auftreten (Typ I). Die Spaltungsreaktion erwies sich als substituentenabhängig, denn bei allen anderen untersuchten disubstituierten Butadienen  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ , *t*Bu;  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , *t*Bu) bleibt für  $\text{M} = \text{Ti}$  die  $\text{C}_4$ -Einheit intakt, und es bilden sich zweikernige Komplexe mit Tetrahydro-*trans-trans*-butadien-Einheiten ( $\mu-\eta(1-3), \eta(2-4)$ -*trans,trans*-Butadien oder „Zickzack-Butadien“) zwischen den Ti-Zentren (Typ II)<sup>[2]</sup>.



Im Falle  $\text{M} = \text{Zr}$  scheint die Spaltung der Diene bevorzugt zu sein. Bei Verwendung des Zirconocen-Generators  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ <sup>[3]</sup> werden mit Ausnahme von *t*BuC≡C-C≡C*t*Bu alle genannten Butadiene gespalten.

[\*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff, Dr. W. Baumann, Dr. R. Kempe, Dr. A. Tillack, Dr. V. V. Burlakov<sup>[1]</sup>  
Max-Planck-Gesellschaft  
Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“ an der Universität Rostock  
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock  
Telefax: Int. +381/4669369

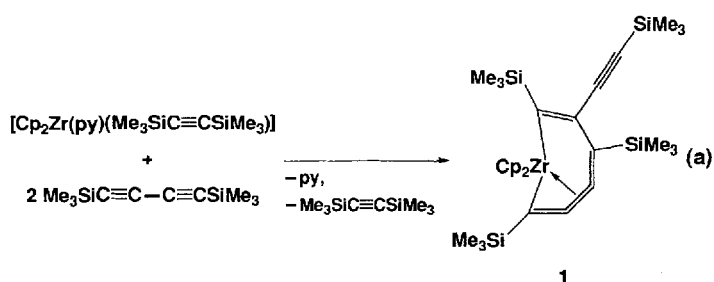
[\*] Ständige Adresse: Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut für Organische Katalysenforschung gedankt.

Dabei entsteht für  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$  der kürzlich auch auf anderem Wege erhaltene Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ <sup>[4]</sup>. Aus den unsymmetrisch substituierten Butadienen ( $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , *t*Bu) wurden erstmalig Komplexe mit verschiedenen  $\sigma-\pi$ -Acetylidbrücken zwischen zwei Zr-Zentren,  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{ZrCp}_2]$ , hergestellt<sup>[5]</sup>. Bei der Umsetzung mit Di-*tert*-butyl-1,3-butadien fallen schlecht zu trennende Produktgemische an, die kein Spaltungsprodukt enthalten.

Setzt man den Alkinzirconocen-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ <sup>[6]</sup> (py = Pyridin) als Zirconocen-Generator ein, so entstehen in überraschenden Reaktionen neuartige Zirconocenkomplexe. Diese Umsetzungen machen deutlich, daß in Reaktionen von Komplexen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  ( $\text{L} = \text{thf}$ , py) mit Diinen die Bedeutung der Liganden L für den Reaktionsablauf nicht trivial ist.

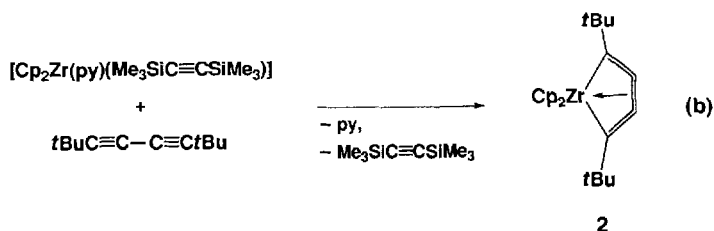
Mit  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  bildet sich der Zweikernkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  nur als Nebenprodukt, und es kommt hauptsächlich zu einer ungewöhnlichen Kupplung von zwei Diinmolekülen unter Bildung des Zirconocenkomplexes **1** [Gl. (a)]. Dieser wurde kürzlich auch bei der Umsetzung



des gleichen Butadiins mit Di-*n*-butylzirconocen (Vorstufe des  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Generators:  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-buten})]$ <sup>[8]</sup>) erhalten<sup>[9]</sup>. Er kristallisiert in Form gelber Prismen, die unter Argon im Bereich von 187–188 °C schmelzen<sup>[7]</sup>.

**1** enthält als 2,4,7-Tris(trimethylsilyl)-3-(trimethylsilylethynyl)zirconacyclohepta-2,4,5,6-tetraen das bisher kleinste cyclische Cumulen (siebengliedrig)<sup>[10]</sup>. Vordem hatte man lediglich das organische Cumulen Cyclonona-1,2,3-trien<sup>[11]</sup> isoliert und in situ ein Cyclohexa-1,2,3-trien nachgewiesen<sup>[12]</sup>.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  mit *t*BuC≡C-C≡C*t*Bu bildet sich entgegen der Erwartung (Spaltungs- oder Kupplungsprodukt) der Komplex **2**, in dem ein Zirconocen nur durch ein Diin komplexiert ist [Gl. (b)].



**2** kristallisiert in Form hellgrüner Nadeln, die beim Erhitzen im Bereich von 190–192 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Im IR-Spektrum zeigt **2** im Bereich der Streckschwingungen koordinierter ( $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) oder freier C-C-Dreifachbindungen ( $2050\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ ) keine Absorptionen.

Seine  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegen eine hochsymmetrische Koordinierung durch das Butadien<sup>[13]</sup>. Im Vergleich zum unkomplexierten Diin ( $\delta = 86.2$  ( $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ ),  $65.2$  ( $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ )<sup>[2]</sup>) sind die Signale der Alkin-C-Atome in **2** tieffeldverschoben, (186.4 bzw. 105.5), allerdings nicht so stark wie im zweikernigen Ti-Komplex vom Typ II ( $\delta = 234.4$  bzw.  $125.3$ )<sup>[2]</sup>. Im Massenspektrum tritt der Molekionenpeak ( $M^+$ ) bei  $m/z = 382$  auf, was auf einen einkernigen Komplex hindeutet.

Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse von **2**<sup>[14]</sup> ist in Abbildung 1 dargestellt und weist die Verbindung als ein stark gespanntes Cumulen aus. Die Äquivalenz der Bindungslängen C1-C2 (1.28(1) Å), C2-C3 (1.31(1)) und C3-C4 (1.29(1)) belegt eine identische Bindungsordnung (Doppelbindung<sup>[15]</sup>).

Nahezu perfekt in einer Ebene liegen die Atome Zr, C1, C2, C3 und C4, und selbst die tertiären C-Atome der *t*Bu-Substituenten ragen aus ihr nur um 0.02(1) Å heraus. Demnach besitzen alle vier Ring-C-Atome p-Orbitale senkrecht zur Cumulenebene und die sp-hybridisierten C-Atome (C2, C3) außerdem welche in dieser Ebene. Die mittlere Doppelbindung ist somit zur Koordinierung des Zirkoniumzentrums geeignet. Die daraus resultierende Annäherung der  $\beta$ -C-Atome an das Zirkoniumzentrum verringert die Abweichung des Cumulenteils in **2** von der Linearität. Das trotzdem stark gespannte Cumulen (die Bindungswinkel C1-C2-C3 ( $150.0(5)^\circ$ ) und C2-C3-C4 ( $147.2(5)^\circ$ ) unterscheiden sich deutlich von  $180^\circ$ ) ist außerdem über  $\sigma$ -Bindungen ausgehend von C1 und C4 mit dem Zirkoniumzentrum verknüpft.

Ein Vergleich der Daten in Tabelle 1 bestätigt für **2** die Beschreibung als cyclisches Cumulen. Abstände und Winkel der  $\text{ZrC}_4$ -Einheit sind mit denen der Cumuleneinheit in **1** gut vergleichbar und liegen im Bereich der berechneten Werte für die Cyclocumulene **A**, **B** und **C**<sup>[11]</sup>.

Die cyclische Struktur von **2** ähnelt prinzipiell der von Metallacyclopentadienkomplexen, wie sie z.B. für Zirkonium<sup>[16]</sup> beschrieben wurden und in denen die Ringatome ebenfalls in einer Ebene liegen, jedoch ist in **2** durch die mittlere Doppelbindung die Ringspannung erhöht.

Tabelle 1. Zusammenstellung von Abständen und Winkeln vergleichbarer Strukturelemente ausgewählter cyclischer Cumulensysteme  $\text{X}-\text{C}(1)=\text{C}(2)=\text{C}(3)=\text{C}(4)-\text{Y}$  [a].

	<b>A</b> [b]	<b>B</b> [b]	<b>C</b> [b]	<b>1</b> [9]	<b>2</b>
X	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	Zr	Zr
Y	—	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	C = C	—
Abstände [Å]					
C1-C2	1.335	1.317	1.316	1.279(6)	1.28(1)
C2-C3	1.312	1.292	1.278	1.298(6)	1.31(1)
C3-C4	1.335	1.317	1.316	1.337(6)	1.29(1)
Winkel [°]					
C1-C2-C3	116.37	132.23	145.04	148.8(5)	150.0(5)
C2-C3-C4	116.37	132.23	145.04	160.1(5)	147.2(5)

[a] **A** = 1,2,3-Cyclopentatrien, **B** = 1,2,3-Cyclohexatrien, **C** = 1,2,3-Cycloheptatrien. [b] Berechnet [11].

Insgesamt ergaben die Untersuchungen völlig unterschiedliche Reaktionsverhalten der Diene  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  und  $t\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CtBu}$  gegenüber verschiedenen Zirconocenkomplexen. Ersteres wird in Reaktionen mit „ $\text{Cp}_2\text{Zr}^+$ “ gespalten<sup>[5]</sup> oder verknüpft [Gl. (a), Lit.<sup>[9]</sup>], letzteres dagegen ist weniger reaktiv, wird deshalb intakt komplexiert und bildet den einkernigen Komplex **2**. Eine mögliche Erklärung für die verschiedenen Reaktionen könnten unterschiedliche elektronische Einflüsse der beiden Substituenten auf das Butadiensystem sein. Für  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  könnte man eine Elektronenverarmung der zentralen C-Atome durch  $d\pi(\text{Si})-p\pi(\text{C})$ -Wechselwirkungen entsprechend einer Grenzstruktur  $\text{Me}_3\text{Si}=\text{C}=\overset{(-)}{\text{C}}=\overset{(+)}{\text{C}}=\overset{(+)}{\text{C}}=\text{SiMe}_3$  annehmen, während für  $\text{R} = t\text{Bu}$  im Komplex die mittlere Doppelbindung, essentiell für die Komplexierung als Cumulen, stabilisiert wird. Damit ist die Koordinierung und nicht eine Spaltung oder Verknüpfung (wie bei  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) bevorzugt.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

**1:** Zu einer orangefarbenen Lösung von 400 mg (0.85 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  in 20 mL *n*-Hexan werden 330 mg (1.7 mmol) Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien in 10 mL *n*-Hexan gegeben, und es wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das gesamte Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen, über eine Fritte filtriert und zur Kristallisation in der Kälte stehengelassen. Es bilden sich gelbe Kristalle von **1**, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 210 mg (51%), Schmp.  $187-188^\circ\text{C}$ , korrekte Elementaranalyse.

**2:** 532 mg (1.13 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  werden in 15 mL *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren mit 183 mg (1.13 mmol) Di-*tert*-butyl-1,3-butadien in 10 mL *n*-Hexan versetzt, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot nach grün eintritt. Nach 24 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert und durch neues *n*-Hexan ersetzt. Nach Filtration kristallisiert **2** in der Kälte in Form hellgrüner Nadeln, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 281 mg (65%), Schmp.  $190-192^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 10. März,  
veränderte Fassung am 14. April 1994 [Z 6747]

- [1] U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C36-C41.
- [2] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, C4-C8.
- [3] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1228-1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1193-1195.
- [4] N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, C5-C7.
- [5] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics*, im Druck.
- [6] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [7] **1** (vgl. Lit. [9]): IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1650, 1874, 2122 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z = 608 (M^+)$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , Bruker ARX 300,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.31, 0.35, 0.57, 0.66$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.38 (s, 10 H, Cp);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -0.3, -0.1, 1.3, 3.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 105.3 (Cp), 91.6, 161.2, 162.8, 229.3 ( $\text{CCSiMe}_3$ ), 101.1, 110.1, 152.3, 187.9 ( $\text{CCSiMe}_3$ ).
- [8] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829-2832.
- [9] D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10394-10395.
- [10] Übersicht über cyclische Cumulene: R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1111-1124.
- [11] R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2880-2883.
- [12] W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8578-8579.
- [13] **2:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Zr}$ ,  $M_r = 383.66 \text{ g mol}^{-1}$ , MS:  $m/z = 382 (M^+)$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , Bruker ARX 300,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.52$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.23 (s, 10 H, Cp);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 33.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 37.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 103.7 (Cp), 105.5 (C = C*t*Bu), 186.4 (C = C*t*Bu).
- [14] CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung; Strukturlösung mit Direkten Methoden SHELXS-86 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467-473), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren bezüglich  $F^2$  mit SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung mit SCHAKAL 92 (E. Kel-

ler, Universität Freiburg, 1992). Raumgruppe  $P2_12_1$ ,  $a = 9.2279(6)$ ,  $b = 14.357(1)$ ,  $c = 15.059(2)$  Å,  $V = 1995.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.277$  g cm<sup>-3</sup>, 6480 gemessene Reflexe bei 293 K, 3439 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2879 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), fehlgeordnete Atome wurden isotrop, sonstige Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert,  $R1 = 0.040$ ,  $wR2 = 0.101$ , ( $I > 2\sigma(I)$ ) bei 193 Parametern und keinen Randbedingungen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[15] Doppelbindungen zwischen  $sp$ - und/oder  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen sind in der Regel 1.28–1.31 Å lang (F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1–S19).

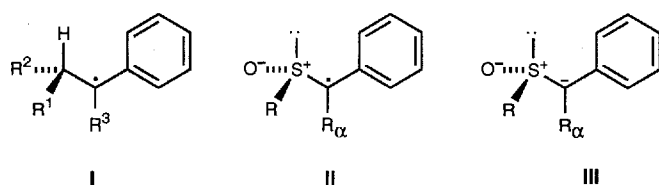
[16] W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2788–2796.

## Stereoselektive Reaktionen sulfinylierter Benzylradikale: der Einfluß von Lösungsmittel und Lewis-Säuren\*\*

Philippe Renaud\*, Thierry Bourquard, Michèle Gerster und Nadira Moufid

Professor Manfred Schlosser zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Steuerung der Stereoselektivität in Reaktionen acyclischer Radikale wird gegenwärtig intensiv erforscht<sup>[1]</sup>. Der 1,2-Chiralitätstransfer in Reaktionen  $\alpha$ -chiraler Radikale ist dabei von besonderem Interesse, und mehrere Modelle sind zur Erklärung der beobachteten Diastereoselektivitäten vorgeschlagen worden. Die allgemein gute Diastereoselektivität in Reaktionen substituierter Benzylradikale vom Typ I wurde auf der Grundlage der 1,3-Allylspannung interpretiert<sup>[2]</sup>. Wir befassen uns derzeit mit dem Einsatz der leicht zugänglichen und vielseitigen Sulfoxide zur Lenkung der 1,2-Induktion in Reaktionen acyclischer Radikale<sup>[3,4]</sup> und berichten nun über den ungewöhnlichen stereochemischen Einfluß des Lösungsmittels in Reaktionen von sulfinylierten Radikalen des Typs II. In Gegenwart von sterisch gehin-

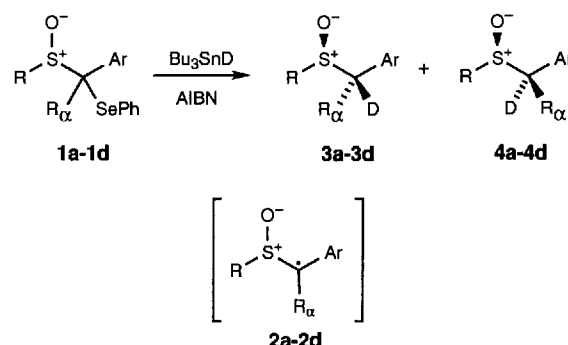


derten Lewis-Säuren, z.B. von Yamamotos Methylaluminiumdiphenoxid-Derivaten, wurde außerdem eine überraschend ausgeprägte Umkehr der Diastereoselektivität beobachtet. Des weiteren werden diese Ergebnisse mit denen der Deuterierung von Sulfoxid-Anionen III verglichen.

[\*] Prof. P. Renaud, T. Bourquard, M. Gerster, Dr. N. Moufid  
Université de Fribourg  
Institut de Chimie Organique  
Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)  
Telefax: Int. + 37/826472

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt-Nr. 20-30891.91) und Projekt CHiral2 Nr. 21-36750.92). P. R. dankt außerdem der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie für ein Alfred-Werner-Stipendium und T. B. dem Stipendienfonds der Chemischen Industrie Basel. Weiterhin danken wir Dr. P.-A. Carrupt (Ecole de Pharmacie, Lausanne) für die Durchführung der Rechnungen.

Die Radikalvorstufen **1a–1d** wurden durch Selenylierung der entsprechenden Sulfoxide mit LiHMDS/PhSeCl erhalten (HMDS = Hexamethyldisilazan). Ihre radikalische Deuterierung mit Bu<sub>3</sub>SnD/Azobisisobutyronitril (AIBN)<sup>[5]</sup> ergab die entsprechenden  $\alpha$ -deuterierten Sulfoxide **3** und **4** (zur Definition der Substituenten siehe Tabelle 1).



Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Deuterierung ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Außer im Fall von **1d** waren die Stereoselektivitäten in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> schlecht bis mäßig

Tabelle 1. Lösungsmittelleffekte bei der Deuterierung von **1a–1d** [5].

Nr.	Verb.	R	R <sub>α</sub>	Ar	Lösungsmittel	Ausbeute [%]	3:4
1	<b>1a</b>	Ph	H	Ph	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	87	66:34
2	<b>1a</b>	Ph	H	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	93	82:18
3	<b>1a</b>	Ph	H	Ph	THF	51	82:18
4	<b>1a</b>	Ph	H	Ph	Mesitylen	66	85:15
5	<b>1a</b>	Ph	H	Ph	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	58	69:31
6	<b>1a</b>	Ph	H	Ph	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	79	35:65
7	<b>1b</b>	Me	H	Ph	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	59	50:50
8	<b>1b</b>	Me	H	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	74	77:23
9	<b>1c</b>	Ph	H	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75	59:41
10	<b>1c</b>	Ph	H	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	92	86:14
11	<b>1c</b>	Ph	H	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	THF	95	72:28
12	<b>1d</b>	Ph	Me	Ph	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	59	93:7
13	<b>1d</b>	Ph	Me	Ph	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	67	96:4

(Nr. 1, 7, 9 und 12). Ein deutlicher Anstieg der Diastereoselektivität zugunsten von **3** wurde durch Deuterierung in Benzol (Nr. 2, 8, 10 und 13) oder THF (Nr. 3 und 11) erreicht. Für Verbindung **1a** wurde die höchste Selektivität in Mesitylen erzielt (Nr. 4, **3a:4a** = 85:15), was auf den Einfluß der Raumerfüllung des aromatischen Lösungsmittels als wichtigen Faktor hinweist. Eine teilweise Inversion der Stereoselektivität stellten wir für **1a** in 2,2,2-Trifluorethanol fest (Nr. 6, **3a:4a** = 35:65). Verbindung **1d** mit einem Methylsubstituenten in  $\alpha$ -Position reagierte mit 93% d.s. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 96% d.s. in Benzol (Nr. 12 bzw. 13).

Diese Resultate können anhand der als Energieminima berechneten Konformationen A und B des Radikaltyps **2** (Schema 1) erklärt werden<sup>[6,7]</sup>. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> haben bei **2a** und **2b** beide Konformere jeweils ähnliche Energie, so daß der Angriff von beiden Seiten gleich gut möglich ist, was zu einer Mischung aus **3** und **4** führt (Modelle A und D). Dagegen sollte Radikal **2c** wegen der größeren 1,3-Allylspannung, die durch die *ortho*-Chlorsubstituenten bedingt ist, ausschließlich in Konformation A vorliegen. Die geringe Selektivität in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kann durch einen Angriff auf A von beiden Seiten (Modell A und B) interpretiert werden. Bei der Deu-