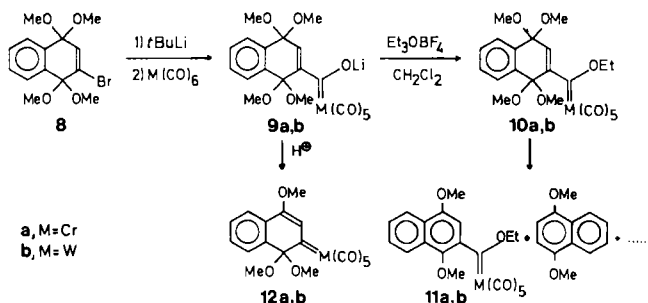


Die Alkylierung der 1,4-Naphthochinonbisketal-Derivate **9a, b** mit Oxoniumsalzen in Methylenchlorid führt letztlich zu aromatischen Produkten^[9]. Dabei ist in der Wolfarm-Reihe die Bisketalcarben-Stufe **10b**^[10] faßbar, die allerdings in Lösung langsam zu **11b** aromatisiert. Im Gegensatz zum Cyclohexadienyl-System **2** wird das Acylmetall **9a** bereits durch H⁺-Spuren in den goldenen Dihydronaphthyliden-Komplex **12a** umgewandelt. Diese unerwartete Fragmentierung dürfte von einem primär gebildeten Hydroxycarben-Komplex ausgehen.



Die in Anbetracht fehlender α -ständiger Heteroatomsubstituenten am Carbenkohlenstoff beträchtliche Thermostabilität von **12a** wird, wie die Molekülstruktur^[7] (Abb. 1 unten) zeigt, durch die Konjugation der Carbenmetall- und der Enolether-Funktion (vinyloge Stabilisierung) sowie den Einbau des Carbenkohlenstoffatoms in einen relativ starren Sechsring verursacht. Das Dihydronaphthyliden-Gerüst ist praktisch planar.

Arbeitsvorschriften

2/9a, b: Zu einer Lösung von 15 mmol **1** bzw. **8** [11] in 60 mL Ether tropft man bei -75°C langsam unter Rühren eine Lösung von 30 mmol *tert*-Butyllithium in Hexan. Die entstehende orange Suspension wird bei dieser Temperatur ca. 15 h gerührt und dann bei -60°C zu einer Lösung von 15 mmol Cr(CO)₆ bzw. W(CO)₆ in 150 mL Ether getropft. Man läßt innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und erhält nach Waschen mit Pentan die Acylmetallate **2** bzw. **9a** bzw. **9b**.

3: 5 mmol **2** werden in 50 mL Eiswasser gelöst und mit 100 mL Pentan überschichtet. Nach Zugabe von 7.5 mmol Me₃OBF₄ extrahiert man mehrmals mit Pentan, trocknet über Na₂SO₄ und chromatographiert an Kieselgel (Merck, Typ 60). Elution der roten Hauptzone mit CH₂Cl₂ und Umkristallisation aus Ether/Pentan liefern **3** in hellroten Kristallnadeln (Fp = 47°C). Ausbeute 58%. IR (Pentan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2064$ (s), 1994 (s), 1955 (vs), 1942 cm⁻¹ (vs). ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 6.07$ (m, 3 H; 3, 5, 6-H), 4.73 (s, 3 H; Carben-OCH₃), 3.33 (s, 6 H; 1,1-OCH₃), 3.27 (s, 6 H; 4,4-OCH₃). ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 355.5$ (C_{Carben}), 225.4 (*trans*-CO), 216.1 (*cis*-CO), 153.5 (C-2), 130.7 (C-3), 126.1 (C-5,6), 96.4, 92.4 (C-1,4), 67.7 (Carben-OCH₃), 48.8, 48.6 (1,1,4,4-OCH₃). MS: *m/z* 434 (M⁺).

4: 5 mmol **3** werden 4 h in 10 mL *tert*-Butylmethylether unter Rückfluß erhitzt. Nach Umkristallisation erhält man **4** als dunkelbraune Kristalle (Fp = 100°C). Ausbeute nahezu quantitativ. IR (Pentan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2019$ (s), 1952 (s), 1938 (vs), 1865 cm⁻¹ (vs). ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 6.34$ (m, 3 H; 3,5,6-H), 4.80 (s, 3 H; Carben-OCH₃), 3.36 (s, 6 H; 1,1-OCH₃), 3.30 (s, 6 H; 4,4-OCH₃). ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 341.5$ (C_{Carben}), 233.1, 232.3 (*trans*-CO), 217.6, 216.9 (*cis*-CO), 145.1 (C-2), 133.8, 125.4, 119.6 (C-3,5,6), 100.0, 94.4 (C-1,4), 68.8 (Carben-OCH₃), 56.5 (1,1-OCH₃), 50.3 (4,4-OCH₃). MS: *m/z* 408 (M⁺).

5: Eine Lösung von 5 mmol **4** in 20 mL *tert*-Butylmethylether wird auf 55°C erwärmt und nach Zugabe von 5.5 mmol 1-Pentan 0.5 h gerührt. Durch Zugabe von Pentan wird **5** ausgefällt. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1938$ (s), 1855 cm⁻¹ (s). MS: *m/z* 474 (M⁺).

6/7: Eine Lösung von 5 mmol **2** in 100 mL CH₂Cl₂ wird bei 0°C mit 7.5 mmol Et₃OBF₄ versetzt. Nach 1 h zieht man das Lösungsmittel ab (Hochvakuum), löst den Rückstand in Ether und filtriert schnell bei -20°C über Al₂O₃ (neutral). Säulenchromatographie an Kieselgel liefert **6** und **7** im Verhältnis 10:1.

12a: 5 mmol **9a** werden in 200 mL Ether/Wasser (1:1) 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels (Hochvakuum), Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck, Typ 60) mit Methylenchlorid/Pentan (2:1) und Umkristallisation aus Ether/Pentan erhält man **12a** als goldene

Kristallplättchen (Fp = 100°C). Ausbeute 56%. IR (Pentan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2047$ (s), 1988 (m), 1962 (vs), 1926 cm⁻¹ (s). ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 8.91$ (s, 1 H; 3-H), 8.05 (m, 2 H; 5,8-H), 7.62 (m, 2 H; 6,7-H), 4.45 (s, 3 H; 4-OCH₃), 2.78 (s, 6 H; 1,1-OCH₃). MS: *m/z* 410 (M⁺).

Eingegangen am 21. Mai,
ergänzte Fassung am 25. Juni 1986 [Z 1785]

- [1] Übersicht: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587.
- [2] K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* 41 (1985) 5797.
- [3] K. H. Dötz, M. Popall, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) C 1.
- [4] W. D. Wulff, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 434.
- [5] Neuere Übersichten: a) F. Arcamone: *Doxorubicin Anticancer Antibiotics*, Academic Press, New York 1981; b) H. S. El Khadem (Hrsg.): *Anthracycline Antibiotics*, Academic Press, New York 1982; c) K. Krohn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 790.
- [6] Vgl. K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 267.
- [7] Kristallstrukturdaten: **4**: Orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂, *a* = 11.691(1), *b* = 11.970(1), *c* = 12.760(1) Å, *V* = 1785.7 Å³, ρ_{ber} = 1.511 g cm⁻³ für *Z* = 4 bei -35°C , *F*(000) = 840, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.7$ cm⁻¹. 4631 gemessene Reflexe, von denen 2758 unabhängig und 2645 „beobachtet“ mit *I* ≥ 2.0 $\sigma(I)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 1.0^{\circ}$, $+h, \pm k, \pm l$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.594$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁). Lp, aber keine Absorptionskorrektur, Patterson-Methoden *R* = 0.028, *R*_w = 0.032, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 250 verfeinerte Parameter (anisotrop, CH₃ als starre Gruppen, alle anderen H-Atome konstant, $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.40/-0.37$ e/Å³, die Verfeinerung des inversen Koordinatensatzes ergab *R*_w = 0.047, SHELX76). - **12a**: Triklin, Raumgruppe *P*₁, *a* = 7.262(1), *b* = 11.151(2), *c* = 12.138(3) Å, $\alpha = 89.78(2)^{\circ}$, $\beta = 104.50(2)^{\circ}$, $\gamma = 112.48(1)^{\circ}$, *V* = 874.7 Å³, ρ_{ber} = 1.558 g cm⁻³, *Z* = 2, *T* = -35°C , *F*(000) = 420, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.8$ cm⁻¹. 2740 gemessene, unabhängige Reflexe, 2356 „beobachtet“ mit *I* ≥ 2.0 $\sigma(I)$ ($+h, \pm k, \pm l$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$). Patterson-Methoden, *R* = 0.040, *R*_w = 0.046 (244 verfeinerte Parameter, anisotrop, H-Atome konstant, $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = \pm 0.41$ e/Å³). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51951, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Wir danken Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Bayreuth, und Dr. P. Härter, München, für die Aufnahme der DNMR-Spektren.
- [9] Durch die Einführung cyclischer Bisketal-Funktionen läßt sich die Aromatisierung verhindern.
- [10] **10b**: IR (Pentan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 2070$ (w), 1952 (s, sh), 1945 cm⁻¹ (vs). ¹H-NMR (CD₃COCD₃): $\delta = 7.56$ (m, 4 H; 5,6,7,8-H), 6.46 (s, 1 H; 3-H), 5.14 (q, 2 H; CH₂), 3.27 (s, 6 H; 1,1-OCH₃), 3.12 (s, 6 H; 4,4-OCH₃), 1.73 (t, 3 H; CH₃).
- [11] J. S. Swenton, P. W. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6188.

Neuartige Modifikationen von Gold, Rhodium und Ruthenium - M₁₃-Cluster als Bausteine von „Superclustern“**

Von Günter Schmid* und Norbert Klein

Die besondere Stabilität von Übergangsmetallclustern mit abgeschlossenen Schalen dichtest gepackter Metallatome („closed-shell Cluster“) ist mittlerweile durch zahlreiche Beispiele belegt^[1,2]. Dabei handelt es sich um Verbindungen, deren Clustergerüst durch eine Ligandenhülle stabilisiert wird. Die Frage nach der Existenzfähigkeit von closed-shell-Clustern ohne schützende Ligandenperipherie ist jedoch noch nicht beantwortet. Nach theoretischen Modellen von Hoard und Pal^[3,4] sollen closed-shell-Cluster mit weniger als ca. 70 Metallatomen nicht existieren; sol-

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. N. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Große Übergangsmetallcluster, 5. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa gefördert. Herrn Dr. R. Boese danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge, Frau G. Schmid für die Hilfe beim Bau der Modelle, Herrn Dr. H. Schweder für die Anfertigung der REM-Aufnahmen, Herrn W. Hüben für die Durchführung der DMC-Messungen. - 4. Mitteilung: [7].

che Aggregate bilden polytetraedrische Strukturen. Uns ist es nun jedoch gelungen, ligandstabilisierte M_{55} -Cluster in ligandfreie M_{13} -Cluster zu überführen und diese als Bestandteile neuartiger „Supercluster“ zu identifizieren.

Lösungen von $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]^{[5]}$, $[M_{55}\{P(tBu)_3\}_{12}Cl_{20}]$, $M = Rh^{[6]}$, $Ru^{[7]}$, und $[Pt_{55}\{As(tBu)_3\}_{12}Cl_{20}]^{[7]}$ in Dichlormethan lassen sich an Platinelektroden bei 20 V Gleichspannung schonend abbauen. Dabei handelt es sich nicht um eine Elektrolyse, da keine Entladungen stattfinden. Die Verbindungen werden beim Kontakt mit der Kathode oder Anode zersetzt, und es bilden sich die Metalle, die sich auf dem Platin oder als Niederschlag im Reaktionsgefäß abscheiden^[8]. Verhindert man den Kontakt der Cluster mit den Elektroden, z. B. durch Übersichten der Dichlormethanolösung mit Wasser, so beobachtet man Elektrophorese, wobei die Cluster zur Kathode wandern. Dieser Vorgang ist reversibel. Bei der Zersetzung der M_{55} -Cluster entstehen neben dem Metall noch freies Phosphan bzw. Arsan sowie in CH_2Cl_2 lösliche Metallhalogenidkomplexe, im Falle des Goldes $[(Ph_3P)_2AuCl]$, bei den anderen Metallen solche unbekannter Struktur.

Die Abspaltung von Metallhalogenid und Phosphan bzw. Arsan führt zum Abbau der gesamten, aus 42 Metallatomen bestehenden äußeren Schale der M_{55} -Cluster, so daß die „nackten“ M_{13} -Clusterkerne freigesetzt werden, die ihrerseits die kleinsten denkbaren closed-shell-Cluster sind. Es ist anzunehmen, daß sie als isolierte Teilchen in Lösung nicht langlebig sind. Zwei Wege der Stabilisierung bieten sich an: Der Zerfall in kleinere, z. B. tetraedrische Teilchen, die sich, wie von Modellrechnungen vorausgesagt, zu polytetraedrischen Strukturen zusammenlagern könnten, oder aber der Aufbau neuartiger Metallstrukturen aus M_{13} -Bausteinen. Tatsächlich wird der zweite Weg beschritten! Stellt man sich die M_{13} -Cluster vereinfacht kugelförmig vor, so werden sie sich wohl wieder so zu ordnen versuchen, daß erneut eine kubisch dichteste Packung entsteht, die im einfachsten Fall aus dreizehn M_{13} -Clustern aufgebaut ist. Auch diese $(M_{13})_{13}$ -Cluster können sich organisieren und eine zweite Überstruktur $[(M_{13})_{13}]_n$ bilden, die ihrerseits aus dichtest gepackten $(M_{13})_{13}$ -Clustern besteht.

Diese Beschreibung der neuartigen Metallmodifikationen wird durch die von den erhaltenen Pulvern angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bestätigt. Die beim Zerfall aus der äußeren Clusterhülle entstandenen Metallatome bilden „normales“ Metall (M_∞), welches das entsprechende bekannte Röntgenstrahl-Reflexmuster erzeugt. Darüber hinaus werden Reflexe beobachtet, die mit den wichtigsten für die skizzierten Überstrukturen zu erwartenden Netzebenen in sehr guter Übereinstimmung stehen. So findet man für alle Metalle drei neue, die Überstrukturen charakterisierende Netzebenen, welche ganzzahlige Vielfache von Netzebenenabständen der Metalle sind. Rhodium, Platin und Gold kristallisieren normal kubisch, und auch die Überstrukturen sind kubisch. Ruthenium hat normal hexagonale Struktur; trotzdem gleichen auch die in diesem Fall zu beobachtenden drei Überstrukturreflexe denen des (gleich großen) Rhodiums, d. h. auch Ruthenium bildet beim Clusterabbau $(Ru_{13})_{13}$ -Supercluster mit kubischer Struktur.

In Tabelle 1 sind die neuen 2θ -Werte und Netzebenen zusammen mit den zu ihnen in Beziehung stehenden Werten der normalen Metalle M_∞ für $M = Rh$, Ru und Au zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt am Modell den Verlauf der beobachteten Netzebenen in der 1. Überstruktur $(M_{13})_{13}$, Abbildung 2 das Bauprinzip der 2. Überstruktur $[(M_{13})_{13}]_n$. Alle für die Charakterisierung der neuen Metallstrukturen notwendigen Netzebenen sind nachgewiesen.

Tabelle 1. hkl -Werte, Netzebenenabstände d [\AA] und 2θ -Werte von $(M_{13})_{13}$, $[(M_{13})_{13}]_n$ sowie den in Beziehung stehenden M_∞ -Werten.

M	d (M_∞)	hkl	Besetzung	$d(M_{13})_{13}$	$d[(M_{13})_{13}]_n$	2θ
Rh	1.902	200	$8 \times d(M_\infty) = 15.216$		15.3	5.8
	0.8725	331	$7 \times d(M_\infty) = 6.1075$	6.11 (d^2)		14.5
	1.0979	222	$3 \times d(M_\infty) = 3.2937$	3.24 (d^1)		27.5
Ru [a]					15.3	5.8
				6.11 (d^2)		14.5
				3.24 (d^1)		27.5
Au	2.039	200	$8 \times d(M_\infty) = 16.312$		16.8	5.3
	0.9358	331	$7 \times d(M_\infty) = 6.5551$	6.8(3) (d^2)		13.0(5)
	1.1774	222	$3 \times d(M_\infty) = 3.5322$	3.5(3) (d^1)		14.1(5)

[a] Ru_∞ kristallisiert hexagonal, weshalb seine Strukturdaten nicht zum Vergleich mit $(Ru_{13})_{13}$ heranzuziehen sind.

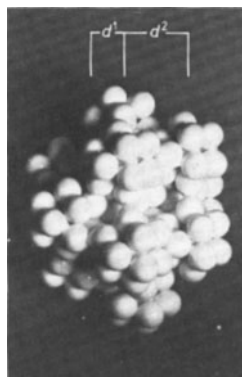


Abb. 1. Modell eines $(M_{13})_{13}$ -Clusters mit Angabe der beobachteten Netzebenenabstände d^1 (3.24 \AA für Rh/Ru und 3.5 \AA für Au) sowie d^2 (6.11 \AA für Rh/Ru und 6.8 \AA für Au).

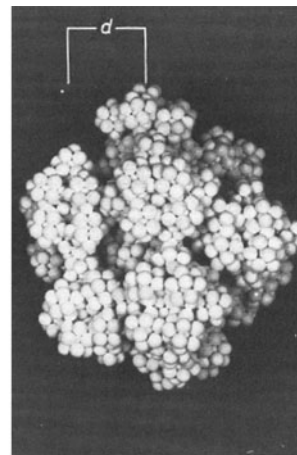
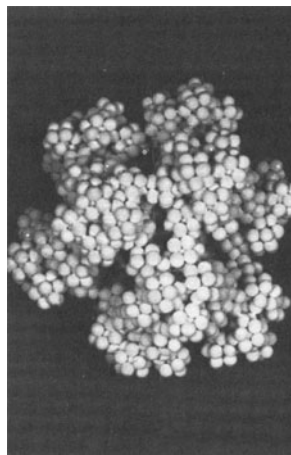


Abb. 2. Links: Modell eines $[(M_{13})_{13}]_n$ -Clusters ($n = 13$) in Richtung einer sechszähligen Symmetrieachse; rechts: Modell eines $[(M_{13})_{13}]_n$ -Clusters ($n = 13$) mit Angabe des Netzebenenabstandes d (15.3 \AA für Rh/Ru und 16.8 \AA für Au).

Auch daß sich $[(M_{13})_{13}]_n$ aus dichtest gepackten $(M_{13})_{13}$ -Clustern zusammensetzt, ist durch das Auftreten von Netzebenen im Abstand von 15.3 bzw. 16.8 \AA belegt. Die Größe von n ist allerdings noch unbekannt.

Abbildung 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme von $[(Ru_{13})_{13}]_n$ -Kristalliten neben Ru_∞ , das amorph erscheint. Plättchen- und säulenförmige Kristallite hexagonaler Morphologie sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Bildung von Sechseckflächen ist bei einer Verknüpfung der $(M_{13})_{13}$ -Cluster entsprechend Abbildung 2a gut zu verstehen. Auch bei Gold und Rhodium sind durch REM-Aufnahmen Kristallite hexagonaler Morphologie nachzuweisen.



Abb. 3. REM-Aufnahme von $[(Ru_{13})_{13}]_n$ -Kristalliten, vermischt mit Ru_{∞} . Die Pfeile weisen auf besonders gut ausgebildete Sechsringflächen.

Erste orientierende Differentialmikrocalorimetrie-Messungen (DMC) an $[(Au_{13})_{13}]_n$ zeigen, daß zwischen 400 und 500°C irreversible Phasenübergänge ablaufen, bei denen vermutlich die Überstrukturen zerstört werden. Für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der neuen Metallmodifikationen ist von Nachteil, daß sie zwangsläufig im Gemisch mit gewöhnlichem Metall entstehen.

Eingegangen am 19. Juni,
ergänzte Fassung am 21. Juli 1986 [Z 1824]

- [1] G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51.
- [2] M. N. Vorgaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. A. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikovskiy, K. I. Zamarayev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 937.
- [3] M. R. Hoare, P. Pal, *J. Cryst. Growth* 17 (1972) 77.
- [4] M. R. Hoare, P. Pal, *Nature* 236 (1972) 35.
- [5] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3634.
- [6] G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, A. Schwenk, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) 97.
- [7] G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1028.
- [8] Elementaranalysen vakuumgetrockneter Niederschläge zeigen Metallgehalte zwischen 95 und 99%. Erste DMC-Messungen weisen darauf hin, daß Spuren von Dichlormethan, Wasser oder Phosphanen beim Erwärmen freigesetzt werden, die offenbar in dem lockeren Metallgerüst eingeschlossen waren.

Asymmetrische Eliminierung mit hoher Induktion: Synthese von 1-Alkenylsulfoximiden mit axialer und zentraler Chiralität**

Von Irene Erdelmeier, Hans-Joachim Gais* und
Hans J. Lindner

Asymmetrische Eliminierungen mit hoher Induktion zu chiralen Alkenen sind rar^[1]; Abspaltung einer chiralen Gruppe unter Chiralitätsverlust^[1a,b] und/oder Chiralitäts-transfer^[1c] charakterisieren die wenigen Beispiele. Wir be-

[*] Prof. Dr. H.-J. Gais [*], Dipl.-Ing. I. Erdelmeier [*],
Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Schering AG, Berlin, gefördert. I. E. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Prof. Dr. H. Günther, Siegen, danken wir für NOE-Daten und Dr. S. Braun für 2D-¹H-NMR-Spektren.

schreiben hier mit der Synthese der axial chiralen Alkenylsulfoximide **5a**, **b** und **17** aus den β -Hydroxysulfoximiden **3a**, **6/7** bzw. **15a** eine asymmetrische Eliminierung, die ohne Chiralitätsverlust mit hoher Diastereoselektivendifferenzierung abläuft. Die wahlweise stereoselektive Carbonylolefinierung des Ketons **9** zu den (*Z*)- und (*E*)-Alkenylsulfoximiden **12** bzw. **13** ist ein Anwendungsbeispiel. Asymmetrische Carbonylolefinierungen mit hoher bzw. mittlerer Selektivität zu axial chiralen Alkenen konnten bereits durch Horner-Emmons^[2a] bzw. Wittig-Reaktionen^[2b] realisiert werden.

Exo-selektive Addition [−78°C, Tetrahydrofuran (THF)] des Lithiosulfoximids **2**^[3,4] an das Keton **1**^[5] ergibt das β -Hydroxysulfoximid **3a**^[6a] in 96% Ausbeute und $\geq 98\%$ Diastereoselektivität (*ds*). Durch die überraschend glatte Silylierung (−78°C→25°C, THF) des Lithiumalkoholats **3b** mit Me_3SiCl erhält man in >95% Ausbeute das β -Siloxysulfoximid **3c**. Wird dieses mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) bei −78°C in THF im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so findet mit hoher Induktion eine asymmetrische Eliminierung von $LiOSiMe_3$ zum (*S,aR*)-Alkenylsulfoximid **5a** statt^[6b,7], das in $\geq 98\%$ *ds* und 91% Ausbeute gewonnen wird. Aus **1** und *rac*-**2** wird *rac*-**5a** (90%) ebenfalls in $\geq 98\%$ *ds* erhalten^[8]. Ausmaß und Richtung der asymmetrischen Induktion bei der Eliminierung an **3a** ändern sich interessanterweise nicht, wenn die durch Metallierung von **3a** (2 *n*BuLi, −30°C, THF) erzeugte Dilithiumverbindung **4a** mit Me_3SiCl umgesetzt wird (−70°C); dabei fällt **5a** in 69% Ausbeute und $\geq 98\%$ *ds* an. Dies gilt auch für die diastereomeren Methylderivate **6**^[6c] und **7**^[6d], die

