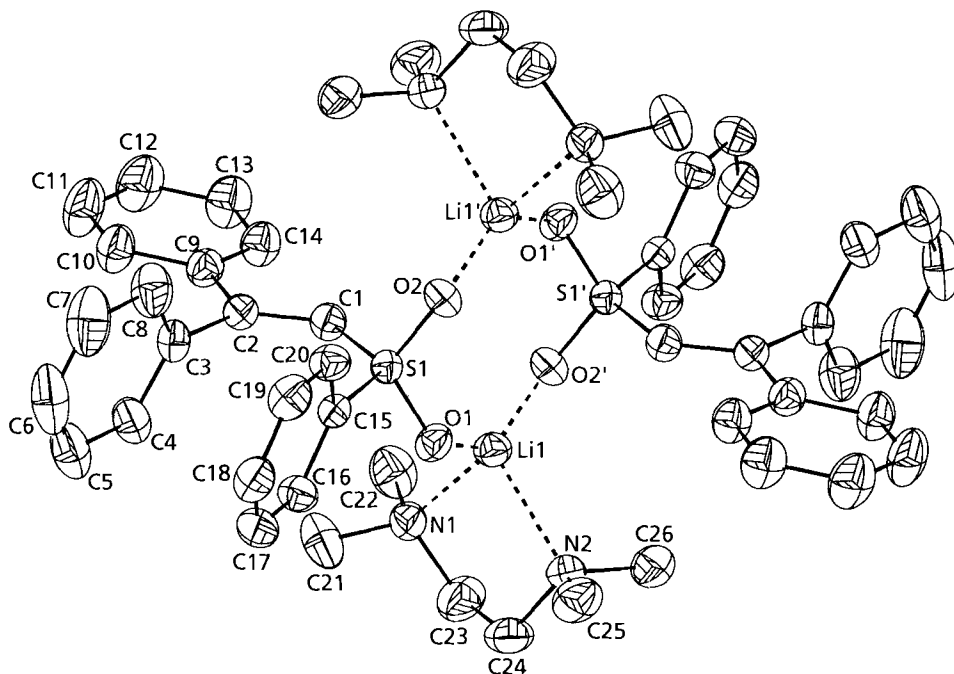


Resultate und Diskussion. – Durch Umsetzung von 1,1-Diphenyl-2-(phenylsulfonyl)ethen (**1**) mit BuLi in THF in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bei -78° und nachfolgendem Übersichten mit Hexan erhält man Einkristalle von [1-Lithio-2,2-diphenyl-1-(phenylsulfonyl)ethen]–*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin (**2/2**) (**2**). Die *Figur* zeigt die Molekülstruktur des zweikernigen Li-Komplexes **2** (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Struktur des verwendeten



Figur. Molekülstruktur von [1-Lithio-2,2-diphenyl-1-(phenylsulfonyl)ethen]–*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin (**2/2**) (**2**)

Eduktes 1,1-Diphenyl-2-(phenylsulfonyl)ethen (**1**) wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls röntgenographisch ermittelt. *Tab. 1* gibt eine Zusammenfassung relevanter Abstände und Winkel der beiden Strukturen **1** und **2**¹⁾.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2** zeigt ein Dimeres mit einem kristallographischen Inversionszentrum in der Mitte des (Li–O–S–O)₂-Achtrings, der für Lithiosulfone als charakteristisch angesehen werden kann [2a, d–g]. Die Li-Atome sind tetraedrisch von je zwei Sulfonyl-O- und zwei N-Atomen des TMEDA-Liganden koordiniert, darüber hinaus findet man keinen (Li–C)-Kontakt, das C(α)-Atom befindet sich demnach ausserhalb der Li-Koordinationssphäre. Dies entspricht der vorgeschlagenen Struktur **II**. Das sp²-hybridisierte freie Elektronenpaar ordnet sich *gauche* zwischen den beiden Sulfonyl-O-Atomen an. Die Geometrie des Fragmentes S(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(9) ist bei **1** und **2** nahezu vollständig planar¹⁾. Die grösste Abweichung von der Ebene, die durch die

¹⁾ Der Einfachheit halber wurden die Atome von **1** und **2** gleich numeriert.

Tab. 1. Ausgewählte intramolekulare Abstände [Å] und Winkel [°] von **1** und **2**¹⁾

Abstände ^{a)}			Winkel ^{a)}		
	1	2		1	2
Li(1)–O(1)		1,922(3)	O(1)–Li(1)–O(2')		135,2(2)
Li(1)–O(2')		1,938(3)	N(1)–Li(1)–O(1)		107,5(2)
Li(1)–N(1)		2,166(4)	N(1)–Li(1)–O(2')		102,5(1)
Li(1)–N(2)		2,170(3)	N(2)–Li(1)–O(1)		103,2(1)
Li(1)–C(1)		3,302(4)	N(2)–Li(1)–O(2')		111,9(2)
Li(1)–C(1')		3,129(4)	N(2)–Li(1)–N(1)		85,0(1)
S(1)–C(1)	1,758(2)	1,683(2)	S(1)–C(1)–C(2)	127,5(1)	128,3(1)
S(1)–C(15)	1,770(2)	1,781(2)	O(1)–S(1)–O(2)	118,25(9)	114,89(8)
S(1)–O(1)	1,434(1)	1,460(1)	C(1)–S(1)–C(15)	104,58(8)	122,28(8)
S(1)–O(2)	1,443(1)	1,462(1)	C(3)–C(2)–C(9)	115,6(1)	115,6(2)
C(1)–C(2)	1,330(2)	1,343(3)	C(1)–C(2)–C(3)	125,2(1)	126,2(1)
C(2)–C(3)	1,498(2)	1,491(3)	C(1)–C(2)–C(9)	119,2(1)	118,2(2)
C(2)–C(9)	1,490(2)	1,500(3)			

^{a)} Die Positionen der mit ' gekennzeichneten Atome sind durch den Symmetrieoperator $-x, -y, -z$ erzeugt.

genannten Atome definiert ist, beläuft sich auf 0,005 Å bei **1** und auf 0,007 Å bei **2**. Einzig die Bindungslänge S(1)–C(1), die beim protonierten Vorläufer **1** 1,758(2) Å beträgt, zeigt nach der Metallierung in **2** eine deutliche Verkürzung auf 1,683(2) Å. Dies demonstriert die konjugative Stabilisierung des Vinylianions durch die Sulfonylgruppe. Die (C=C)-Abstände zeigen in **1** und **2** mit 1,330(2) bzw. 1,343(3) Å keine Veränderung. Darüber hinaus beobachtet man bei **2** gemäss theoretischen und experimentellen Voraussagen eine signifikante Verlängerung der (S–O)-Bindungen. Während die Bindungslängen S(1)–O(1) und S(1)–O(2) bei **1** 1,434(1) bzw. 1,443(1) Å betragen, sind die analogen Abstände bei **2** mit 1,460(1) bzw. 1,462(1) Å deutlich grösser. Die Ausbildung einer Heteroallen-Struktur **III** kann trotz des (C–S)-Doppelbindungsanteils ausgeschlossen werden.

Experimenteller Teil

1. *Herstellung von 2*. Bei -78° wurde eine Lsg. von **1** (100 mg, 0,31 mmol) in 1 ml THF und 0,5 ml TMEDA mit 0,18 ml BuLi (0,32 mmol, 1,6M in Hexan) metalliert (\rightarrow grüne Lsg.). Nach Überschichten mit 2 ml Hexan erhielt man nach zwei Tagen bei -50° hellgrüne Kristalle von **2**, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 116 mg (43%).

2. *Röntgen-Strukturanalysen von 1 und 2*. Die Kristalle wurden unter Ar in ein Markröhrchen eingeschmolzen und bei RT. vermessen. Wegen der Grösse der Kristalle wurde ein Kollimator mit einem Durchmesser von 1,3 mm gewählt. Die Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte durch Zentrierung von je 25 starken Reflexen. Von diesen Reflexen wurden jeweils drei als Standardreflexe ausgewählt, die nach jeder h gemessen wurden. Es war kein nennenswerter Intensitätsabfall zu beobachten. Die üblichen Korrekturen wurden angewendet. Die Absorption wurde mittels ψ 'scans' bestimmt. Für das Lösen der beiden Strukturen wurden direkte Methoden verwendet [5]. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert [6]. Die H-Atome befinden sich in berechneten Positionen. Eine Ausnahme bildet H–C(1) von **1**, welches isotrop verfeinert wurde, indem sein Abstand zu C(2) mittels eines 'restraints' auf 1,0 Å gehalten wurde. Ein 'robust resistant'-Gewichtungsschema [7] rundete die Verfeinerungen ab. Nähere Angaben zu den Datenkollektionen und zu den Lösungs- und Verfeinerungsverfahren sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Figur wurde mit dem Programm SNOOPI [8] erstellt.

Tab. 2. Kristalldaten und Parameter zur Röntgen-Strukturanalyse von **1** und **2**

	1	2
Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ S	(C ₂₆ H ₃₁ LiN ₂ O ₂ S) ₂
Kristallsystem	monoklin	triklin

Tab. 2 (Forts.)

	1	2
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P-1$
a [Å]	13,592(2)	11,057(2)
b [Å]	5,777(1)	11,094(4)
c [Å]	20,674(4)	12,539(1)
α [°]	90	79,09(2)
β [°]	104,97(1)	72,75(1)
γ [°]	90	59,52(2)
V [Å ³]	1568,2(5)	1264,5(7)
Z	4	1
Kristallgrösse [mm]	0,35 · 0,35 · 0,85	0,15 · 0,58 · 0,98
Temperatur [K]	293	293
θ_{\max}	26,32	74,33
Strahlung	MoK_α ($\lambda = 0,71069$ Å)	CuK_α ($\lambda = 1,54178$ Å)
Messmodus	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
μ [cm ⁻¹]	2,03	12,75
Max./min. Transmission	1/0,88	1/0,63
Anzahl unabhängige Reflexe	3180	5162
Anzahl Reflexe in Verfeinerung	2459 ($F > 3\sigma(F)$)	4351 ($F > 3\sigma(F)$)
Anzahl Variablen	212	289
R	4,04	4,95
R_w	4,65	5,74
Restmaxima/-minima	0,33/-0,29	0,59/-0,35 ^{a)}

^{a)} Die letzten Maxima werden im Bereich des TMEDA-Liganden gefunden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1032; *ibid. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1033; G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873; G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thuemmler, W. Koch, *ibid.* **1992**, *125*, 2265; S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, R. von Schleyer, H. Schoellhorn, U. Thewalt, *Organometallics* **1989**, *8*, 1688.
- [2] a) G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 577; *ibid. Int. Ed.* **1985**, *24*, 573; b) H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 865; *ibid. Int. Ed.* **1985**, *24*, 859; c) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 916; *ibid. Int. Ed.* **1986**, *25*, 939; d) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1259; e) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 868; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 846; f) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. Gunther, F. Lopez, H. J. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1061; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1025; g) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 96; *ibid. Int. Ed.* **1990**, *29*, 100; h) H.-J. Gais, J. Müller, J. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4002.
- [3] H. Mahler, M. Braun, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1379; H. Kleijn, P. Vermeer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 1; J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3279.
- [4] F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3884; R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, C17; D. A. Bors, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1397; S. Wolfe, A. Stolow, L. A. Lajohn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4071; S. Wolfe, L. A. Lajohn, D. F. Weaver, *ibid.* **1984**, *25*, 2863; S. Wolfe, in 'Organic Sulfur Chemistry, Studies in Organic Chemistry', Ed. F. Bernardi, I. C. Sizmadia und A. Mangini, Elsevier, Amsterdam, 1985, Vol. 19, S. 133; D. A. Dixon, T. Fukunaga, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4027.
- [5] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, 'SIR92', *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, eingereicht.
- [6] D. J. Watkin, 'CRYSTALS, Issue 9', Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, 1990.
- [7] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1979**, *35*, 689.
- [8] K. Davies, P. Braid, B. Foxman, H. Powell, 'SNOOPT', Oxford University, 1989.