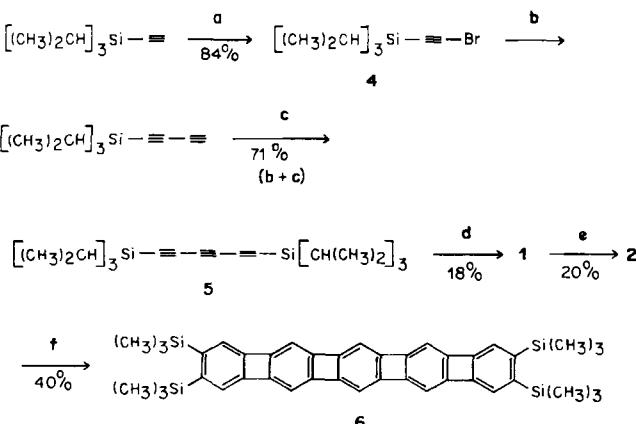


denselben Betrag ($\Delta\delta = 0.33$ ppm) hochfeldverschoben wie jeweils bei den Übergängen vom [2]- zum [3]- und vom [3]- zum [4]Phenylen; die Lage der restlichen Wasserstoffsignale ist praktisch unverändert.



Schema 2. a) 1. Butylmagnesiumchlorid, THF, 40°C, 1 h; 2. Br_2 , 1 h; b) 1. 2-Methyl-3-butin-2-ol, CuCl , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 25°C, 20 h; 2. KOH, Toluol, 75°C, 2 h; c) 4, CuCl , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, Toluol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 0°C, 3 h; d) 1. 2,4,5-Tetraethinylbenzol, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$, N,N -Dimethylformamid, Toluol, 16 h, Rückfluß, $h\nu$; 2. Tetraphenylammoniumfluorid, THF, EtOH, 1 h, 25°C; e) Bis(trimethylsilyl)acetylen, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$, THF, 16 h, Rückfluß, $h\nu$; f) $\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4 Äquiv.), 1,2-Dimethoxyethan, Et_3N (8 Äquiv.), H_2O , 3 h, 0°C.

Die im Vergleich zur Reaktivität der niederen Phenylene erhöhte Reaktivität des [5]Phenylens offenbart sich in seiner Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsmitteln, in der Stärke seiner Bindung an $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$, in der Leichtigkeit, mit der Cycloadditionen – wie die zu 3 – stattfinden, bei der die Konjugation des π -Elektronensystems unterbrochen wird, und in dem günstigen „aromatisierenden“ Effekt der Metallkomplexierung^[2c], der zu drastischen Tiefeldverschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale aller Wasserstoffatome (einschließlich der vom Metall weit entfernten) führt.

Ausgehend von 2,3,6,7-Tetraethinylbiphenylen^[2c] erhält man analog dem in Schema 2 gezeigten Reaktionsweg 2,3,8,9-Tetraethinyl[4]phenylen (35%). Bisher ist es jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, aus diesem ein [6]Phenylenderivat zu synthetisieren – möglicherweise ein Hinweis auf die Grenzen der Stabilität dieser Verbindungsklasse.

Eingegangen am 14. Mai,
veränderte Fassung am 23. September 1987 [Z 2240]

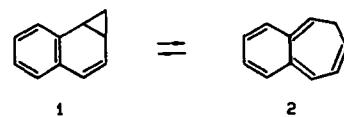
- [1] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [2] a) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5670; b) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 266; c) M. Hirthammer, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2481; d) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 108 (1986) 3150.
- [3] G. R. Nakayama, D. J. Pernich, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht.
- [4] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende analytische und/oder spektroskopische Daten. 2: Hochauflöstes Massenspektrum: m/z ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Si}_4$): 786.2400; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta = 0.29$ (s, 18 H), 0.32 (s, 18 H), 4.58 (s, 5 H), 6.30 (s, 2 H), 6.31 (s, 2 H), 6.75 (s, 2 H), 6.99 (s, 2 H), 7.46 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 1.837$, 72.62, 74.03, 79.59, 100.34, 110.52, 111.71, 114.65, 124.83, 141.20, 142.88, 147.57, 148.17, 148.60, 149.46, 150.03, 153.64; UV (THF): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 278$ (3.54), 315 (3.41), 352 (3.49), 412 (3.42) nm. – 3: MS: m/z 910 [$\text{M}^\pm - (\text{CH}_3)_2\text{SiC}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta = 0.28$ (s, 36 H), 0.37 (s, 18 H), 4.13 (s, 2 H), 4.69 (s, 5 H), 6.32 (s, 4 H), 7.05 (s, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 1.38$, 2.25, 51.18, 55.59, 79.98, 80.15, 81.42,

111.30, 121.95, 149.75, 150.81, 151.95. – 5: $\text{Fp} = 156^\circ\text{C}$; MS: m/z 386 (M^\pm , 3), 343 (100); IR (CCl_4): $\nu = 2155\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 1.01$ (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 11.54$, 18.65, 62.22, 85.00, 90.62. – 6: MS: m/z 662 (M^\pm); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.31$ (s, 36 H), 5.56 (s, 2 H), 5.90 (s, 4 H), 6.81 (s, 4 H); UV (THF): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 304$ (sh, 1.00), 315 (1.41), 329 (1.35), 495 (0.50), 530 (0.88).

Elektrocyclische Öffnung von 2,3-Benzo- und 2,3;7,8-Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien; benzoanellierte Übergangszustände**

Von Wolfram Grimme*, Johann Lex und Thomas Schmidt
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

In pericyclischen Reaktionen werden die beteiligten Elektronen im Übergangszustand aromatisch stabilisiert, ehe sie im Produkt neue Bindungen bilden. Beteiligt sich ein Elektronenpaar eines Benzolrings an einer pericyclischen Reaktion, so ist der Übergangszustand benzoanneliert und mit Naphthalin „isokonjugat“; das Produkt ist schließlich nicht mehr aromatisch. Daher lassen sich durch pericyclische Reaktionen mit benzoiden Doppelbindungen relativ leicht energiereiche Verbindungen erzeugen, die schnell weiterreagieren. Häufig ist jedoch die Umkehr ihrer Bildung die bevorzugte Reaktion, und es bedarf besonderer Analysenmethoden, um das Auftreten dieser Prozesse nachzuweisen. Ein Beispiel für eine verdeckte pericyclische Reaktion unter Beteiligung eines Benzolrings ist die elektrocyclische Ringöffnung von Benzonorcaradien 1 zu Bicyclo[5.4.0]undeca-1,3,6,8,10-pentaen 2^[1]. Die Reaktion tritt bereits bei Raumtemperatur ein, das Produkt mit der o-Chinodimethan-Teilstruktur geht jedoch so schnell die Rückreaktion ein, daß der Nachweis nur über die Racemisierung des Benzonorcaradiens gelang, die bei 180°C auf der NMR-Zeitskala sehr schnell ist.



Wir berichten hier über die entsprechenden Ringöffnungen von Benzo- und Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien. Die Synthese des 2,3-Benzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-2'-carbonitrils 4 gelang ausgehend vom Photoprodukt 3^[2] aus β -Naphthonitril und Ethylvinylether, welches als 5:1-Gemisch des *anti*- und *syn*-Isomers in 63% Ausbeute erhalten wurde. Da 3 über mehrere Stufen entsteht und für das Produkt der entsprechenden Reaktion mit Methylvinylether ein anderes Gerüst vorgeschlagen wurde^[3], haben wir die Struktur von 3 durch Röntgenbeugungsanalyse des Diels-Alder-Addukts 5 bestätigt^[4]. 5 entsteht durch Erhitzen von 3 in Hexachlorcyclopentadien auf 100°C (14 h) und wird durch Chromatographie (CHCl_3 , Kieselgel) und Umkristallisieren aus Hexan gereinigt. Der Ether 3 eliminiert Ethanol beim Erwärmen auf 105°C (3 h) in einem Gemisch aus Eisessig, 85proz. Phosphorsäure und Wasser (5:2.75:1 Volumenteile) und liefert das Benzobicyclo[4.2.0]octatrien-Derivat 4 (72%). Physikalische Daten von 4 und anderen neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[*] Prof. Dr. W. Grimme, Dr. J. Lex, Dr. T. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

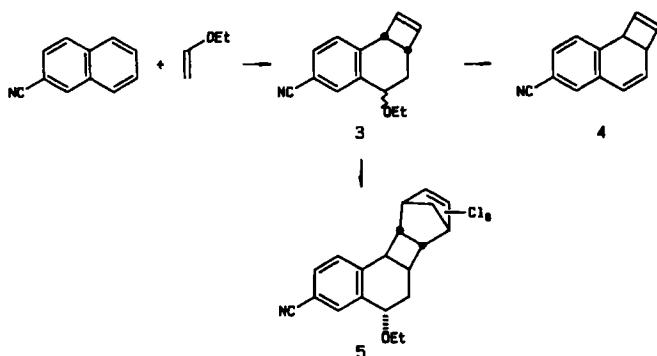


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 4, 5, 7, 8-D und 8'-D. Die NMR-Spektren wurden bei 90 MHz in CCl_4 (die von 4 und 5 bei 300 MHz in CDCl_3 bzw. $\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$) aufgenommen.

4, $F_p = 64-66^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.28$ (AB, $\Delta\nu = 71$ Hz, $J = 7.8$ Hz; H-3',4'), 7.27 (d, $J = 1.9$ Hz; H-1'), 6.13 (AB, $\Delta\nu = 64$ Hz, $J = 9.9$ Hz; H-4,5), 6.09 (AB, $\Delta\nu = 50$ Hz, $J = 2.7$ Hz; H-7,8), 4.12 (d, $J = 4.5$ Hz; H-1), 3.68 (t, $J = 4.5$ Hz; H-6); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 140.82$ (C-3), 140.66 (C-7), 138.82 (C-8), 132.87 (C-2), 130.92 (C-3'), 130.47 (C-1'), 128.46 (C-4'), 124.16 (C-4), 118.93 (CN), 110.22 (C-2'), 43.78 (C-1), 42.97 (C-6); UV (Hexan): $\lambda_{\max} = 275$ nm ($\epsilon = 3930$), 285 (3360) sh, 302 (1330) sh, 313 (890) sh

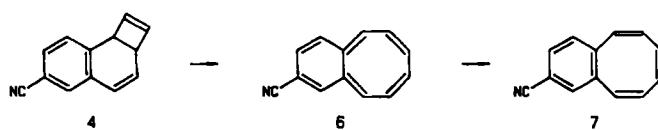
5, $F_p = 173^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.65$ (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.39 (AB, $\Delta\nu = 114.5$ Hz, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.38 (m, 1H), 3.52 (AB, $\Delta\nu = 47$ Hz, $J = 9$ Hz, 2H-Et), 3.18 (m, 1H), 3.06 (AB, $\Delta\nu = 18$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 2H), 2.66 (m, 1H), 1.97 (AB, $\Delta\nu = 51$ Hz, $J = 13.4$ Hz, 2H), 1.22 (t, 3H-Et)

7, $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.30$ (s, 1H), 7.28 (AB, $\Delta\nu = 39.3$ Hz, $J = 9$ Hz, 2H), 6.32 (AB, $\Delta\nu = 37.5$ Hz, $J = 12$ Hz, 4H), 5.90 (s, 2H); UV (Hexan): $\lambda_{\max} = 275$ nm ($\epsilon = 2300$) sh

8-D, $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.4-6.8$ (m, 8H), 6.02 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 4.51 (AB, $\Delta\nu = 34$ Hz, $J = 6$ Hz, 2H)

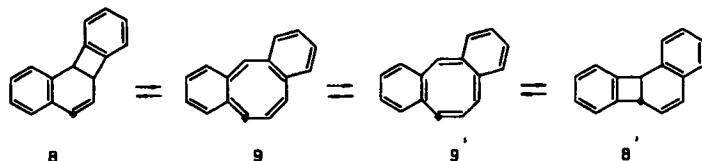
8'-D, $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.4-6.8$ (m, 8H), 6.13 (AB, $\Delta\nu = 15.6$ Hz, $J = 9$ Hz, 2H), 4.73 (s, 1H)

Oberhalb von 100°C lagert sich 4 einheitlich in einer Reaktion erster Ordnung in 2'-Benzocyclooctatetraencarbonitril 7 um; die bei 110.3°C in CD_3CN NMR-spektroskopisch gemessene Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_i = (3.80 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Das energiereiche Primärprodukt 6 der elektrocyclischen Öffnung des Sechsringes kann sich hier durch eine Doppelbindungsverschiebung im Achttring zum Aren stabilisieren. Um zu prüfen, ob daneben auch die Ausgangsverbindung zurückgebildet wird, wurde 4 durch Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose in die Enantiomere getrennt^[5]. Das Drehvermögen von $(-)$ -4 ($[\alpha]_{575} = -360$, $c = 0.44$) nimmt in CH_3CN bei 110.3°C gleichfach nach erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_a = (3.54 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ab. Da im Rahmen der Fehlgrenzen $k_i = k_a$ gefunden wird, findet die Rückreaktion von 6 zu racemischem 4 nicht statt. Auch die intermolekulare Abfangreaktion mit reaktiven Dienophilen kann nicht mit der Doppelbindungsverschiebung in 6 konkurrieren, und das Auftreten der mechanistisch plausiblen Zwischenstufe 6 mußte auf andere Weise wahrscheinlich gemacht werden.



In 2,3;7,8-Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien 8^[6] sollte die elektrocyclische Öffnung analog zu der in 4 unter Beteiligung eines Elektronenpaares des an den Sechsring anellierten Benzolrings eintreten. Im Zwischenprodukt 9 ist die Doppelbindungsverschiebung im Achttring jedoch

entartet und führt zu 9'; eine Stabilisierung kann hier nur durch Recyclisierung erfolgen. Falls die Racemisierung von 8 oder seine Automerisierung zu 8', die beide nur aus der *o*-chinoiden Zwischenstufe möglich sind, unter ähnlichen Bedingungen eintreten wie die Umlagerung von 4, so ist auch für diese mit dem Auftreten einer solchen Zwischenstufe zu rechnen.



Die durch einen schwarzen Punkt markierte Position ist deuteriert.

Wir untersuchten zuerst die Automerisierung anhand der in Position 4 deuterierten Verbindung [D]-8. Diese wurde aus 4-Brom-2,3;7,8-dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien^[7] durch Metall-Halogen-Austausch mit *n*-Butyllithium in THF bei -70°C und anschließende Hydrolyse mit D_2O erhalten. NMR-spektroskopisch läßt sich erkennen, daß sich [D]-8 bei 100°C in CCl_4 mit seinem Markierungsisomer [D]-8' ins Gleichgewicht setzt. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $K = 1.13$, und die Geschwindigkeitskonstante für die Einstellung des Gleichgewichts wurde bei 100.6°C zu $(k_a + k'_a) = (7.45 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die Automerisierung von 8 tritt damit ähnlich leicht ein wie die Umlagerung von 4 und macht auch für diese ein *o*-chinoides Zwischenprodukt wahrscheinlich.

Die Frage, ob im Zwischenprodukt 9 die Recyclisierung zu 8 mit der energetisch neutralen Doppelbindungsverschiebung zu 9' konkurriert, wurde mit Hilfe von enantiomer angereichertem 8 geklärt. Durch partielle Hydroborierung von racemischem 8 mit Diisopinocampheylboran^[8] (0.5 Moläquivalente, hergestellt aus $(-)$ - α -Pinen) in 1.5 M etherischer Lösung bei 0°C wurde optisch aktives (+)-8 mit $[\alpha]_{575} = 108.4$ ($c = 9.15$ in Benzol) erhalten. Seine Racemisierung in Benzol bei 100.6°C ist eine Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_a = (7.67 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Somit ist die Racemisierung gleich schnell wie die Gleichgewichtseinstellung der Markierungsisomere, und der bevorzugte Prozeß der *o*-chinoiden Zwischenstufe 9 ist die Doppelbindungsverschiebung zu 9'.

Die Freien Aktivierungsenthalpien für die elektrocyclische Ringöffnung der benzoanellierten Cyclohexadiene in den Verbindungen 1, 4 und 8 lassen sich vergleichen mit denen der Stammverbindungen. Tabelle 2 zeigt, daß die Beteiligung eines benzoïden Elektronenpaares die Freie Aktivierungsenthalpie um 11 ± 1 kcal mol $^{-1}$ anhebt. Aus Inkrementrechnungen^[12] ergibt sich dagegen für alle drei benzoanellierten Verbindungen, daß der Verlust ihrer Aromatizität die Freie Reaktionsenthalpie um 25 ± 1 kcal mol $^{-1}$ erhöht. Die eingangs angestellte Überlegung, daß auch benzoanellierte Übergangszustände pericyclischer

Tabelle 2. Freie Aktivierungsenthalpien für die Ringöffnung von Cyclohexadienen und ihren benzoanellierten Derivaten.

	1	4	8
T [$^\circ\text{C}$]	0	0	100
ΔG^+ [kcal mol $^{-1}$]	7.7 [9]	20.2	19.2 [11]
$\Delta \Delta G^+$ [kcal mol $^{-1}$]	12.5	10.1	10.4

Reaktionen aromatisch stabilisiert sind, wird damit bestätigt.

Eingegangen am 18. August 1987 [Z 2403]

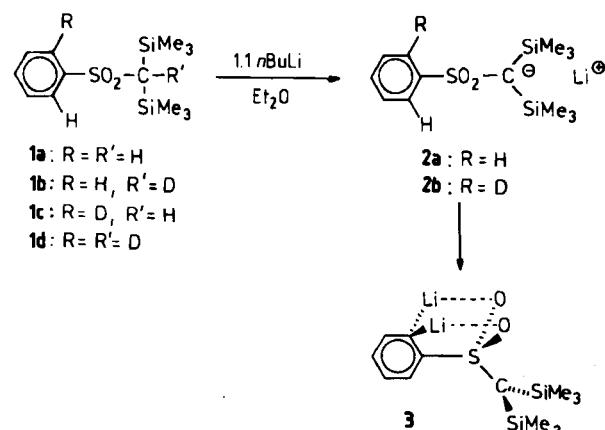
- [1] E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 443.
- [2] K. Mizuno, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 2221.
- [3] T. R. Chamberlain, J. J. McCullough, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 2578.
- [4] Trikline Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=7.833(1)$, $b=10.818(2)$, $c=14.195(3)$ Å, $\alpha=71.84(2)$, $\beta=79.77(2)$, $\gamma=69.59(2)$ °. $\rho_{\text{rel}}=1.549$ g cm $^{-3}$. 3652 beobachtete Reflexe, $R=0.033$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52735, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Wir danken Prof. F.-G. Klärner, Bochum, für die Durchführung dieser Trennung.
- [6] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 500.
- [7] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1701.
- [8] G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 393.
- [9] M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7781.
- [10] E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 442.
- [11] M.-E. Günther, R. Aydin, W. Buchmeier, B. Engelen, H. Günther, *Chem. Ber.* 111 (1984) 1069.
- [12] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1968.

Röntgenstrukturanalyse der Li₂-Verbindung von Bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon; Strukturelemente eines α -Sulfonyl- und eines komplexstabilisierten *ortho*-Sulfonyl-,Carbanions***

Von Werner Hollstein, Klaus Harms, Michael Marsch und Gernot Boche*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Regio- und Stereokontrolle durch Komplexierung bei Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen („gesteuerte Lithiierung“) führte nicht nur zu einer „neuen Arenchemie“^[1] („Ortho-Lithiierung“), sondern auch zur selektiven Herstellung anderer Li-Verbindungen („complex induced proximity effects“)^[2]. Im folgenden berichten wir über die Lithiierung von Bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon **1a**, die 1,0-Dilithio-bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon **3** ergibt. **3** kristallisiert als Dimer [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$]₂, das die Strukturelemente eines α -Sulfonyl-^[3] wie auch die



* Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. W. Hollstein, Dr. K. Harms, M. Marsch

Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

eines durch die Sulfonylgruppe komplexstabilisierten *ortho*-,Carbanions^[4, 5] aufweist. Eine derartige 1,0-Dilithioverbindung war 1985 erstmals von Gais et al. chemisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert worden^[6].

Über die bemerkenswerte Bildung des kristallinen 1,0-Dianions [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$] aus **1a** und 1,1 Moläquiv. nBuLi in Ether^[8] können wir derzeit keine endgültige Aussage treffen^[6, 7]. Zwar läßt sich zeigen, daß die Sulfone **1a** und **1b** zunächst vollständig zum gelösten Monoanion **2a** deprotoniert werden^[9], wie daraus **3** (und [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$] entstehen, ist jedoch noch offen. Der Dianion-Charakter von [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$] wurde durch Deuterierung zu **1d** bewiesen; seine Struktur ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

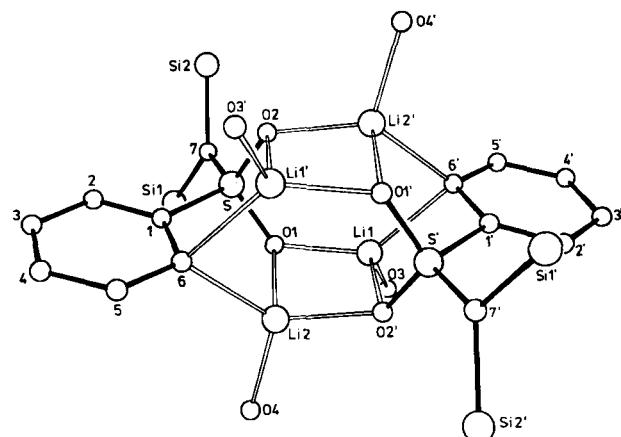


Abb. 1. Struktur von [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$] im Kristall. Die Atomradien sind willkürlich. Zur besseren Übersicht sind alle H-Atome, die CH_3 -Gruppen der Trimethylsilyl-Substituenten und die CH_2CH_2 -Gruppen der Ether-Moleküle weggelassen worden. Eine CH_3 -Position eines Diethylether-Liganden ist ungeordnet. [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$] hat ein Inversionszentrum; symmetriearbeitige Atome sind „gestrichen“. Raumgruppe P_2/c , $a=11.195(3)$, $b=21.374(5)$, $c=12.619(3)$ Å, $\beta=112.66(3)$ °, $Z=4$ (bezogen auf das Monomer). Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 210 K. Von 4328 gemessenen Reflexen ($2\theta=4-100$ °) verblieben nach Lp-Korrektur und Mittelung 2061 beobachtete mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$, die für die Rechnungen benutzt wurden. Lösung mit direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu $R=0.048$, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop [$B(\text{H})=1.3 B_{\text{equ}}(\text{C})$] auf berechneten Positionen mit einem Reitermodell. Einige wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-S 180.1(5), C7-S 163.7(5), S-O 149.4(3), C7-Si 183.9(4), C6-Li2 215.8(9), C6-Li1' 217.8(9), Li2-O1 204.8(8), Li2-O2' 199.3(8), Li2-O4 195.0(8), Li1-O1 193.8(8), Li1-O2' 214.2(8), Li1-O3 196.4(8); O1-S-O2 109.6(2), Li2-C6-Li1' 83.3(3); Torsionswinkel: O1-S-C1-C6 -47.8(4), O2-S-C1-C6 65.4(4), O1-S-C7-Si1 -50.8(4), O2-S-C7-Si2 13.3(4), C1-S-C7-Si1 66.6(4), C1-S-C7-Si2 -103.1(3), C7-S-C1-C6 -171.8(4), S-C1-C6-Li2 37.8(5), S-C1-C6-Li1' -47.1(4). - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52656, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Verknüpfung zum Dimer erfolgt über zwei Li-O-Li-O-Vierringe. Jedes Li⁺ (z. B. Li2) ist an ein *ortho*-C-Atom (C6), zwei O-Atome von zwei Sulfonylgruppen (O1 und O2') sowie ein Diethylether-O-Atom (O4) gebunden. Das sp^2 -Orbital an C6 ist fast auf die Mitte zwischen Li2 und Li1' gerichtet (die Torsionswinkel S-C1-C6-Li2 und S-C1-C6-Li1' betragen 37.8(5) bzw. -47.1(4)°). Die beiden Li⁺ (z. B. Li2 und Li1'), die mit einem *ortho*-C-Atom (C6) verknüpft sind, werden von den benachbarten Sulfon-O-Atomen O1 und O2 so komplexiert, daß Fünfringe entstehen (z. B. C6-Li1'-O2-S-C1)^[10]. Das macht die leichte *ortho*-Lithiierung von Arenen mit einer RSO₂-Gruppe^[4] verständlich. Die von Streitwieser et al. für Li₂CHSO₂CH₃ berechnete Struktur^[11] ist der von [$3 \cdot (\text{OEt}_2)_2$] in einem wesentli-