

Die Darstellung der Neovius-Fläche zum Beispiel, die einer Ladungsverteilung durch Überlagerung der NaCl- und der CsCl-Struktur im Verhältnis 1 : 4 entspricht, gelang durch Verwendung der Koeffizienten 110 und 111 (Abb. 1). Auch die Äquipotentialflächen um Proteinmoleküle oder in anderen ionischen Strukturen erhält man in analoger Weise.

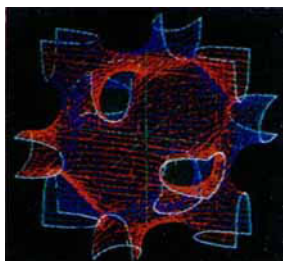


Abb. 1. Die kubische Elementarzelle einer Nullpotentialfläche der Neovius-Fläche [1].

Die Untersuchung von Äquipotentialflächen, die nach von Schnering und Nesper ebenso wie nach Hyde und Andersson^[7] von großer Bedeutung für das Verständnis chemischer Eigenschaften sind, kann also auch mit vergleichsweise kleinen Mikro-Computern gelingen.

Eingegangen am 25. Januar 1988 [Z 2587]

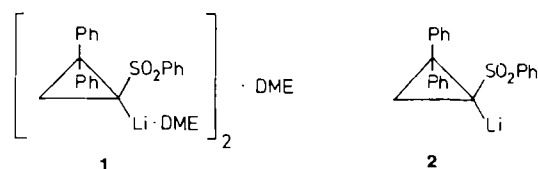
- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [2] M. J. E. Sternberg, F. R. F. Hayes, A. J. Russell, P. G. Thomas, A. R. Fersht, *Nature (London)* 330 (1987) 86.
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Philadelphia 1976, S. 403–404.
- [4] A. L. Mackay, *Physica B* 131 (1985) 300.
- [5] S. Liden, S. T. Hyde, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 48 (1987) 1585.
- [6] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 231.
- [7] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 225.

Röntgenstrukturuntersuchung von 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan(2/3): ein Sulfonyl-„Carbanion“ mit tetraedrisch konfiguriertem α -C-Atom**

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

Muß das anionische C-Atom in α -Sulfonyl-„Carbanionen“ planar konfiguriert sein, oder ist auch eine tetraedrische Konfiguration für die Stabilisierung durch eine RSO₂-Gruppe geeignet? Diese Frage läßt sich mit den bislang bekannten Röntgenstrukturuntersuchungen von α -Sulfonyl-„Carbanionen“ nicht beantworten: Die Umgebung des α -C-Atoms ist in diesen Beispielen entweder planar^[1a] oder weicht nicht entscheidend von der Planarität ab^[1b,c,2]. Zieht man zur Beantwortung der Frage den „Cyclopropyleffekt“^[3] hinzu, kommt man sogar zu widersprüchlichen Aussagen. Während Zimmerman et al.^[4] wie auch Cram et al.^[5] bei Cyclopropyl- und Isopropylsulfonylverbindungen etwa dieselben Gleichgewichtsaciditäten

fanden und DeBoer et al.^[6] sowie Kirmse et al.^[7] über höhere kinetische Aciditäten bei Cyclopropylsulfonylverbindungen berichteten, sind bei Bordwell et al.^[8] die Isopropylverbindungen acider. Bordwell schloß daraus auf eine zur „Anion“-Stabilisierung notwendige Überlappung des Kohlenstoff-p-Orbitals mit einem Schwefel-d-Orbital; demnach sollten α -Sulfonyl-„Carbanionen“ planar wie Enolat- und Nitronat-Ionen sein^[8b]. Nach ¹³C-NMR-Untersuchungen von Marquet et al.^[9] weist das α -C-Atom in *t*-BuSO₂CH₂Li dagegen eine Hybridisierung „zwischen sp² und sp³“ auf. Schließlich ergaben ausführliche Berechnungen von Streitwieser et al.^[10] zur Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine RSO₂-Gruppe, daß eine p π -d π -Wechselwirkung nicht von Bedeutung ist. So beträgt der Energieunterschied (3–21G(*)+) zwischen planarem CH₃SO₂CH₂[–] und einem solchen, bei dem die H-Atome an C α um 20° abgebogen sind, lediglich +0.57 kcal mol^{–1}. Die Röntgenstrukturuntersuchung des als 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan(2/3) 1 auskristallisierenden (1-Phenylsulfonyl)-2,2-diphenylcy-



cyclopropyllithiums 2, über die wir im folgenden berichten, bestätigt diejenigen Befunde, nach denen α -Sulfonyl-„Carbanionen“ auch dann stabilisiert sind, wenn das α -C-Atom tetraedrische Konfiguration aufweist^[20].

1^[14] liegt im Kristall als Dimer vor (Abb. 1), in welchem die Li-Atome zunächst an die O-Atome der Sulfonylgruppen und an diejenigen von zwei der drei Dimethoxyethan-

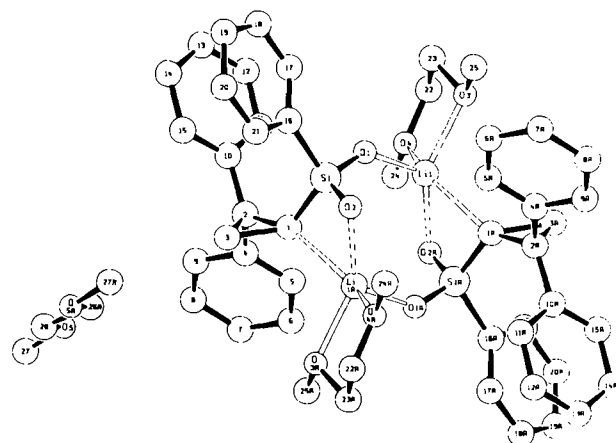


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [11]. Sowohl das „Dimer“ als auch das mit auskristallisierende Dimethoxyethanmolekül haben ein kristallographisches Symmetriezentrum. Symmetrieerzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet. Kristallstrukturdaten von 1: Raumgruppe P1, $a = 1014.7(3)$, $b = 1069.3(2)$, $c = 1191.9(3)$ pm, $\alpha = 86.94(2)$, $\beta = 88.69(2)$, $\gamma = 85.89(2)^\circ$, $Z = 2$ (bezogen auf das Monomer). Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf Nonius), Cu α -Strahlung, Graphit-Monochromator, 4059 gemessene Reflexe im Bereich θ 2 bis 50°, 180 K. Lösung mit direkten Methoden [12], Verfeinerung [13] bis $R = 0.049$ für 1923 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome außer denen am Dreiring „reitend“ mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1–C2 152.6(9); C2–C3 154.3(10); C1–C3 152.5(10); C1–S1 167.6(7); S1–O1 148.0(5); S1–O2 147.1(4); C1–Li1A 244.0(14); S1–C16 175.8(8). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52892, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] 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 und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Moleküle gebunden sind. Dadurch entsteht der für Lithiosulfone charakteristische (S-O-Li-O-S-O-Li-O)-Acht-ring^[1,2]. Das dritte Dimethoxyethan-Molekül kristallisiert zusätzlich mit aus. Besondere Bedeutung hat der Befund, daß die PhSO₂-Gruppe 61.7(5)° aus der Ebene des Cyclopropanrings herausgebogen ist (S1 liegt 131.5(3) pm oberhalb der Dreiringebene), so daß das α-C-Atom weit von einer planaren Konfiguration entfernt ist^[15]. Der C1-S1-Abstand (167.6(7) pm) und der S1-O1-Abstand (148.0(5) pm) sind 3.5 bzw. 1.5 pm größer als in [α-(Phenylsulfonyl)benzylolithium(tmeda)]₂^[1a]. Einzigartig für Lithiosulfone ist auch die zusätzliche Koordination des Li-Atoms an das α-C-Atom (C1-Li1A 244.0(14) pm); dies dürfte auf die hohe Ladungsdichte in dem exocyclischen Orbital mit der negativen Ladung zurückzuführen sein. Die Bindungsachse C1-Li1A ist 24.9(6)° aus der Dreiringebene herausgebogen (Li1A liegt 103(1) pm unterhalb der Dreiringebene). Eine p_π-d_π-Wechselwirkung spielt somit bei der Stabilisierung dieser (und anderer) α-Sulfonyl-„Carbanionen“ in der Tat keine entscheidende Rolle. Maßgebend ist vielmehr die auch rechnerisch gefundene n-σ*-Wechselwirkung^[10]. Abbildung 2 zeigt die Konfiguration an C1 und S1 sowie die Konformation um C1-S1.

