

kularer Hauptgruppenelement- π -Komplexe geeignet. Dies eröffnet der Koordinationschemie des Pyrrols und seiner Derivate neue Perspektiven.

Experimentelles

Eine Suspension aus 1.39 g (5.2 mmol) PbCl_2 und 1.94 g (10.5 mmol) 2,5-R₂C₄H₂NLi (R = *tert*-Butyl) in 50 mL Toluol wird mit 2 mL Tetrahydrofuran versetzt und 2 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 40 mL *n*-Pentan extrahiert. Ausbeute nach Umkristallisation 2.50 g (85%) 3, gelbe Kristalle. $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$ (Zers.).

¹H-NMR (60 MHz, C₆F₆, TMS int.): $\delta = 5.51$ (4 H; C(3,4)-H; ²J (sup>207Pb, ¹H) = 33.6 Hz), 1.39 (s, 36 H; Me); ¹³C-NMR (75.43 MHz, C₆H₆, TMS int.): $\delta = 161.71$ (C2,C5; ¹J (sup>207Pb, ¹³C) = 5.8 Hz), 105.19 (C3,C4; ¹J (sup>207Pb, ¹³C) = 31.4 Hz), 33.31 (qC), 32.69 (Me); ²⁰⁷Pb-NMR (62.7 MHz, C₆H₆, PbMe₄ ext.): $\delta = -4142$. - MS (70 eV, EI): m/z 564 (M^+ , 1%), 386 (M^+ - pyr, 20), 164 (pyr - H⁺ - Me, 100) und weitere Bruchstücke.

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5081]

CAS-Registry-Nummern:
2, 3760-56-3; 3, 140633-73-4; PbCl_2 , 7758-95-4.

- [1] Vergleiche N. Kuhn, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 707; J. Zakrzewski, *Heterocycles* **1990**, *31*, 383; D. L. Kershner, F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 279.
- [2] Übersichten: F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 149; O. J. Scheerer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104; W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1345; J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327; G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 17.
- [3] G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 17; P. Jutzi, A. Karl, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 484, zit. Lit.
- [4] Übersicht: P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1; P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1035; *ibid.* **1989**, *61*, 1731; *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217.
- [5] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.
- [6] H. Wadepoli, H. Pritzkow, W. Siebert, *Organometallics* **1983**, *2*, 1899; G. Schmid, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 602.
- [7] a) N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 89; b) N. Kuhn, M. Körcklerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1368.
- [8] In einigen Alkalimetall-Komplexen wird eine verbrückende Koordination des Azacyclopentadienyl-Liganden unter zusätzlicher Nutzung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom beobachtet: N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1143; K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *ibid.* **1989**, *101*, 1261 bzw. **1989**, *28*, 1224.
- [9] Die erstmals vor 35 Jahren erhaltene Verbindung ist schon frühzeitig Gegenstand kontroverser Strukturdiskussionen gewesen, vergleiche hierzu E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237; L. D. Dave, D. F. Evans, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. S* **1959**, 3684; H. P. Fritz, E. O. Fischer, *ibid.* **1961**, 547.
- [10] Das in der Gasphase monomere Plumbocen wandelt sich beim Übergang in den festen Zustand in ein Koordinationspolymer um: C. Panattoni, G. Bombierie, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 823; A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 97.
- [11] 3 (133 K): Trigonal, $P\bar{3}2_1$, $a = 12.748(6)$, $c = 26.760(14)$ Å, $V = 3764.28$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.492$ g cm⁻³, Mo_{ka}-Strahlung, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 4510 unabhängige Reflexe, 4126 beobachtet ($F_c > 3.92 \sigma(F_c)$), $R = 0.0343$, $R_w = 0.0343$, $w = [o^2(F_c) + (0.01 F_c)^2]^{-1}$. Im Kristall liegen zwei symmetriekunabhängige Moleküle mit nur geringfügig verschiedener Molekülgometrie vor; zur Diskussion werden die Daten nur des einen Moleküls verwendet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56037, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925.
- [13] Die Bindungsgeometrie von Metallocenen der zweiwertigen Gruppe-14-Elemente ist am Beispiel des Stannocens und seiner Derivate ausführlich diskutiert worden; vergleiche P. D. Lickiss in *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie & Son, Glasgow, **1989**, Kap. 7.
- [14] M. J. Heek, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259.
- [15] N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2275.
- [16] P. Jutzi, R. Dickbreder, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 301.
- [17] N. Kuhn, A. Kuhn, E.-M. Lampe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 997, zit. Lit.

„Kinetisch verstärkte Metallierung“ – wie Substituenten die *ortho*-Lithiierung dirigieren**

Von Nicolaas J. R. van Eikema Hommes und Paul von Ragué Schleyer*

Viele organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen werden durch RLi selektiv in der Nähe dieser Gruppen lithiert. Roberts und Curtin^[1] schlugen als erste die für dieses Phänomen heute allgemein anerkannte Erklärung vor: Die Lithiumkomplexierung durch die funktionelle Gruppe, z.B. von Benzolderivaten, erleichtert die Abstraktion eines *ortho*-Wasserstoffatoms durch das Anion R⁻. Mit Begriffen wie dirigierte *ortho*-Metallierung^[2] oder durch Komplexbildung induzierte Nachbargruppeneffekte („Complex Induced Proximity Effects“)^[3] wurde eine große Klasse von präparativ außerordentlich wichtigen Reaktionen beschrieben^[2-5]. Allerdings gibt es lediglich Indizien und keine eindeutigen Beweise dafür, daß die Komplexbildung zwischen Lithiierungsreagens und Substrat wirklich wesentlich ist. Hier stellen wir ein neues Modell vor, nach dem die dirigierende und aktivierende Wirkung von elektronegativen Substituenten ein Phänomen des Übergangszustands ist^[5, 6].

Wenn eine starke Komplexierung Ursache für die hohe Regioselektivität in diesen Reaktionen wäre, sollten die Reaktionen langsamer ablaufen, denn um den Übergangszustand zu erreichen, müßte die Komplexbildungsenergie zusätzlich aufgebracht werden. Wird die Energie des Übergangszustands durch die Komplexbildung jedoch stärker abgesenkt als die des Vorgängerkomplexes, dann tritt eine Reaktionsbeschleunigung ein, die mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang ist.

Für *n*-Butyllithium und Anisol konnte in [D₆]Toluol tatsächlich ein Komplex identifiziert werden^[7] (z.B. durch HOESY-NMR-Spektroskopie, eine Methode, die es ermöglicht, agostische Wechselwirkungen^[8, 9], d.h. kurze Abstände zwischen Lithium und den *ortho*-Wasserstoffatomen, nachzuweisen), aber selbst bei Raumtemperatur setzt in dieser Lösung keine Reaktion ein. Bei Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin wird Anisol dagegen lithiert, obwohl der Komplex mit Butyllithium nicht mehr vorliegt! Darüber hinaus läßt sich in Toluol kein Komplex zwischen Fluorbenzol und *n*-Butyllithium nachweisen, obwohl F dafür bekannt ist, daß es eine stärker *ortho*-dirigierende Wirkung ausübt als OMe^[10].

In der hier vorgestellten ab-initio-Studie^[11] über den Mechanismus der Lithiierung aromatischer Verbindungen wurde die Reaktion von Lithiumhydrid (als Modell für Organo-lithiumverbindungen^[12]) mit Benzol, Phenol (als Modell für Anisol) und Fluorbenzol untersucht. Die Abbildungen 1-3 zeigen die berechneten Strukturen. Tabelle 1 enthält die absoluten und relativen Energien [MP2/6-31 + G*//6-31G*-Niveau mit Korrekturen für die Nullpunktsenergie (ZPE)] sowie ausgewählte Natürliche Ladungen^[13].

Die Rechnungen zeigen, daß der π -Komplex **1** zwischen Lithiumhydrid und Benzol 15.8 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die getrennten Spezies. Die Komplexbildung zwischen Lithiumhydrid und Phenol oder Fluorbenzol ist mit Werten von

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. N. J. R. van Eikema Hommes
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Convex Computer GmbH gefördert. N.J.R.v.E.H. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. - Über Teilespekte wurde unter anderem auf dem VIIth International Congress on Quantum Chemistry, Menton, Frankreich, 1991 (Abstract L33), dem 201st American Chemical Society National Meeting, Atlanta, GA, USA, 1991 (Abstract ORGN 129), und auf der XIVth International Conference on Organometallic Chemistry, Detroit, MI, USA, 1990 (Abstracts, S. 18), vorgetragen.

Tabelle 1. Absolute und relative Energien und Natürliche Atomladungen [a].

Verbindung [b]	E_{abs}	E_{rel}	C1	CX	X	Li	H	H^-
LiH	7.99615					0.72		-0.72
H_2	1.14410					0.00		
$X = \text{H}$								
C_6H_6	231.47041		-0.23	-0.23			0.23	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-LiH } \mathbf{1}$	239.49395	-15.8	-0.25	-0.25	0.26	0.68	0.26	-0.70
T.S. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Li } \mathbf{2}$	239.43502	+18.7	-0.57	-0.24	0.21	0.93	0.12	-0.38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Li } \mathbf{3}$	238.31504	+2.0	-0.65	-0.28	0.20	0.91		
$X = \text{O}$								
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	306.50932		-0.33	0.38	-0.76		0.23	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH-LiH } \mathbf{4}$	314.53547	-17.6	-0.29	0.35	-0.83	0.70	0.25	-0.71
T.S. $\text{o-C}_6\text{H}_5\text{LiO } \mathbf{5}$	314.49557	+5.0	-0.51	0.29	-0.86	0.93	0.13	-0.39
$\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{-Li } \mathbf{6}$	313.37715	-12.8	-0.62	0.25	-0.88	0.91		
$X = \text{F}$								
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	330.49849		-0.31	0.47	-0.40		0.25	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F-LiH } \mathbf{7}$	338.51592	-12.4	-0.30	0.44	-0.46	0.72	0.26	-0.73
T.S. $\text{o-C}_6\text{H}_5\text{LiF } \mathbf{8}$	338.48265	+6.5	-0.50	0.36	-0.49	0.93	0.14	-0.40
$\text{o-FC}_6\text{H}_4\text{-Li } \mathbf{9}$	337.36753	-13.2	-0.63	0.33	-0.50	0.92		
$\text{FC}_6\text{H}_5\text{-LiH } \mathbf{10}$	338.51686	-12.8	-0.29	0.47	-0.38	0.68	0.26	-0.70
T.S. $\text{p-C}_6\text{H}_5\text{LiF } \mathbf{11}$	338.46445	+17.9	-0.59	0.47	-0.40	0.93	0.13	-0.38
$\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{-Li } \mathbf{12}$	337.34597	+0.3	-0.68	0.45	-0.41	0.91		

[a] Die absoluten Energien (MP2/6-31 + G*//6-31G*) sind in Hartree angegeben, die relativen Energien bezüglich der getrennten Reaktanten sind um den jeweiligen Betrag der Nullpunktsenergie korrigiert und in kcal mol⁻¹ angegeben. [b] T.S. steht für Übergangszustand (transition state).

17.6 kcal mol⁻¹ (**4**) bzw. 12.8 kcal mol⁻¹ (**10**) ebenfalls recht exotherm, wobei der Energiegewinn für **4** etwas größer und für **10** etwas kleiner als für **1** ausfällt. Diese Werte sind in Einklang mit den Befunden des erwähnten NMR-Untersuchungen, daß Anisol – nicht aber Fluorbenzol – in $[\text{D}_3\text{S}]$ Toluol einen Komplex mit dem Lithiumreagens bildet^[7].

Interessanterweise ist im stabilsten Komplex zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ und LiH, **10**, Lithium nicht an Fluor, sondern an den aromatischen Ring koordiniert (kürzester Abstand zu C4). Die Koordination an Fluor in **7** ist 0.4 kcal mol⁻¹ ungünstiger. Unter der Voraussetzung, daß die Komplexbildung der für die Reaktivität und Regioselektivität entscheidende Faktor ist, könnte man also erwarten, daß Fluorbenzol weniger reaktiv als Benzol ist und in *para*-Position metalliert wird.

Experimentelle Untersuchungen ergeben jedoch genau das Gegenteil: Bei -50 °C wird Fluorbenzol in THF sehr schnell in *ortho*-Position metalliert, während Benzol unter identischen Bedingungen nicht reagiert^[10, 14].

Im Komplex zwischen Phenol und Lithiumhydrid, **4**, gibt es *keinerlei* Anzeichen für eine agostische Aktivierung^[8, 9] des *ortho*-Wasserstoffatoms durch Lithium. Tatsächlich ist die C2-H-Bindung (1.075 Å) sogar kürzer als die C6-H-Bindung (1.077 Å). Der Li-H2-Abstand ist darüber hinaus mit

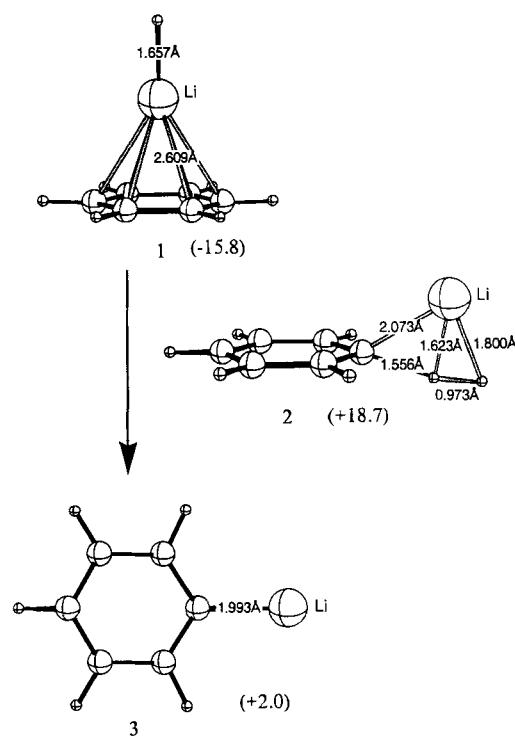


Abb. 1. Berechnete Strukturen zur Lithiierung von Benzol mit Lithiumhydrid.

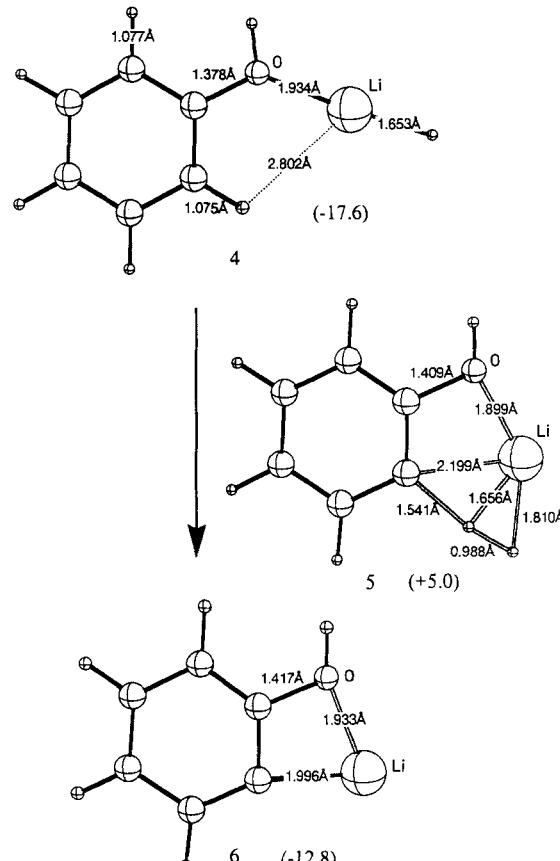


Abb. 2. Berechnete Strukturen zur Lithiierung von Phenol mit Lithiumhydrid.

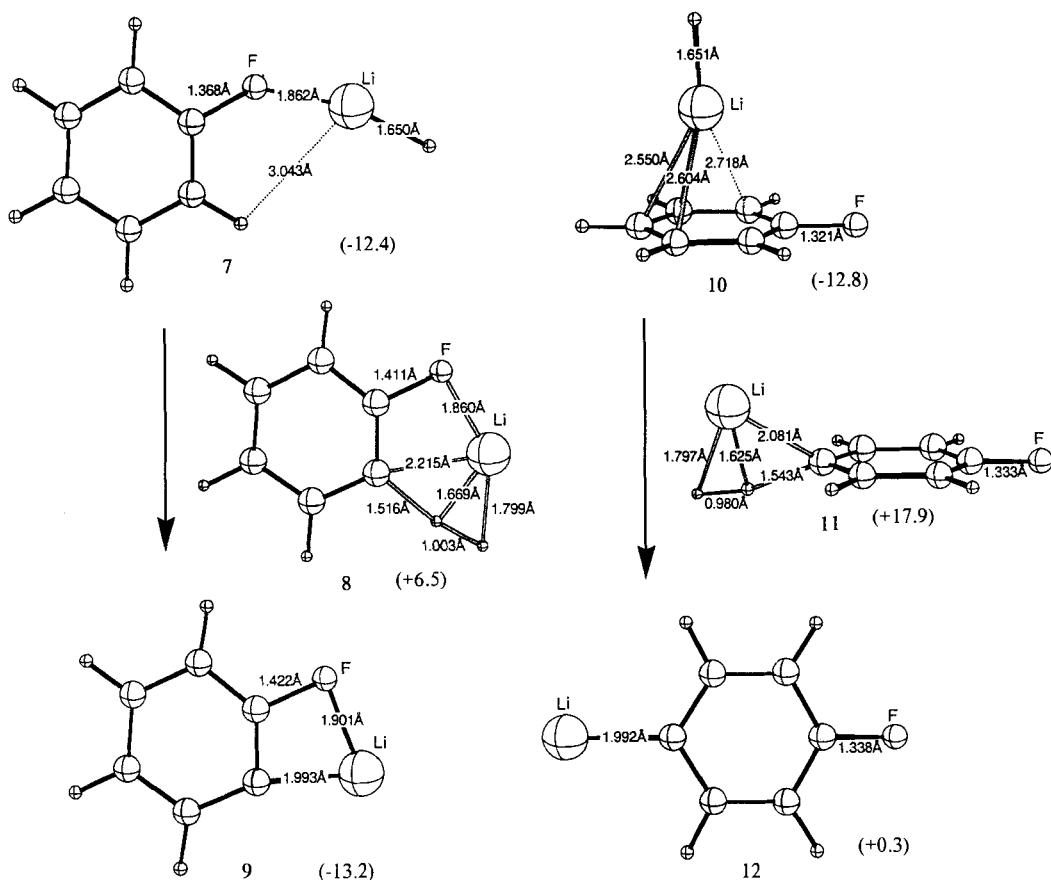


Abb. 3. Berechnete Strukturen zur Lithiierung von Fluorbenzol mit Lithiumhydrid. Links: Komplexbildung durch den Fluorsubstituenten; rechts: Komplexbildung durch den aromatischen Ring.

2.802 Å für eine signifikante Wechselwirkung zwischen diesen Atomen viel zu groß.

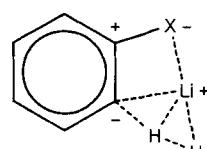
Dagegen erniedrigen elektronegative Substituenten die Aktivierungsenergien erheblich. Für die Lithiierung von Benzol wird eine Reaktionsbarriere von 18.7 kcal mol⁻¹ bezogen auf die getrennten Reaktanten und damit 34.5 kcal mol⁻¹ bezogen auf den Vorgängerkomplex berechnet. Die entsprechenden Werte sind für Phenol 5.0 bzw. 22.6 kcal mol⁻¹, für die *ortho*-Lithiierung von Fluorbenzol 6.5 bzw. 18.9 kcal mol⁻¹ und für die *para*-Lithiierung von Fluorbenzol – eine Reaktion, die unter experimentellen Bedingungen nicht stattfindet, -17.9 bzw. 30.7 kcal mol⁻¹. Die Gesamtreaktionsenergien zeigen einen ähnlichen Trend: für die *ortho*-Lithiierung von Phenol und Fluorbenzol werden Reaktionsenergien von -12.8 bzw. -13.2 kcal mol⁻¹ berechnet. Für die Lithiierung von Benzol und die *para*-Lithiierung von Fluorbenzol betragen diese Werte dagegen +2.0 bzw. +0.3 kcal mol⁻¹. Wie aufgrund der Komplexstrukturen erwartet, entspricht die *para*-Metallierung von Fluorbenzol auch in dieser Hinsicht der Metallierung von Benzol^[15].

Die Substituenten beeinflussen auch die Übergangsstrukturen (2, 5, 8 und 11) sehr stark. In 2 (Abb. 1) und 11 (Abb. 3) befindet sich die C-Li-H-H-Gruppierung in der Symmetrieebene senkrecht zum aromatischen Ring. Die Übergangsstrukturen 5 (Abb. 2) und 8 (Abb. 3) dagegen sind planar, wobei Lithium intramolekular von Sauerstoff bzw. Fluor koordiniert wird. Die Geometrie der C-Li-H-H-Einheiten ist jedoch in allen Übergangsstrukturen sehr ähnlich (z.B. H-H = 0.985 ± 0.015 Å, vgl. Abb. 1-3).

Auch die Natürlichen Ladungen auf Lithium, dem *ipso*-Kohlenstoffatom C1, dem wandernden Wasserstoffatom und dem Hydrid-Ion (Tabelle 1) ähneln sich in allen Übergangsstrukturen. Die Ladung auf dem wandernden Wasserstoffatom ist sehr klein, d. h. die Metallierung sollte als eine

Wasserstoffatomübertragung und nicht als eine Protonenübertragung aufgefaßt werden^[16].

Elektronegative *ortho*-Substituenten stabilisieren den Übergangszustand der Lithiierung aromatischer Verbindungen vor allem in zweierlei Hinsicht. Erstens ergibt sich eine elektrostatisch günstige Anordnung der Ladungen (Schema 1): Lithium (positiv), *ipso*-Kohlenstoff (negativ), *ortho*-Kohlenstoff (positiv) und Substituent (negativ). Zweitens



Schema 1. Ladungsverteilung im Übergangszustand der *ortho*-Lithiierung aromatischer Verbindungen.

kompenziert die starke Koordination zwischen Li und O oder Li und F (die entsprechenden Abstände sind in den Übergangszuständen kürzer als in den jeweiligen Vorgängerkomplexen oder in den Produkten) den effektiven Verlust an koordinativen Wechselwirkungen des Lithiums, der aus den nur partiellen Bindungen im Übergangszustand resultiert. Die Kombination dieser Effekte führt zu der erheblichen Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die für die starke Bevorzugung der *ortho*-Metallierung und anderer regioselektiver Metallierungen ursächlich ist^[3]. Man darf annehmen, daß diese Schlußfolgerung Allgemeingültigkeit hat. Für die hier diskutierte Reaktionsbeschleunigung durch *ortho*-Substituenten sollte man daher die zutreffendere Bezeichnung „kinetisch verstärkte Metallierung“ verwenden.

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z5050]

- [1] J. D. Roberts, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1658.
 [2] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
 [3] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
 [4] Für umfassendere Literaturverweise siehe W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Ady. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169.
 [5] G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1.
 [6] B. O. T. Kammermeier, G. W. Klumpp, K. Kolthof, M. Vos, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3111.
 [7] W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
 [8] M. Brookhart, M. L. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
 [9] G. Erker, W. Frömling, K. Angermann, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 372; N. Koga, S. Obara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4625; W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1988**, *110*, 6033.
 [10] Siehe beispielsweise H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1.
 [11] a) GAUSSIAN 90, Revision I: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, USA, **1990**; b) CADPAC : R. D. Amos, J. E. Rice, *The Cambridge Analytical Derivatives Packages, Version 4.0*, Cambridge, **1989**, c) 6-31G*-Basissatz: P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; M. M. Franklin, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654; d) 6-31+G*-Basissatz: G. W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 363; e) Möller-Plesset-Theorie: J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1, zit. Lit.
 [12] Ähnliche Aktivierungsenergien (MP2/6-31+G*/6-31G*) wurden für die Metallierung von Methan mit Methylolithium (32.9 kcal mol⁻¹: E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 437) und Lithiumhydrid (30.3 kcal mol⁻¹: E. Kaufmann, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 121) berechnet. Hier führte die Verwendung größerer Basissätze nur zu einer relativ kleinen Erniedrigung der Aktivierungsenergien.
 [13] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899, zit. Lit.
 [14] H. Gilman, T. S. Soddy, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1715.
 [15] Die experimentelle Reaktionswärme für die Alkoholyse von *ortho*-Lithioanisol ist 8.8 kcal mol⁻¹ niedriger als die für Phenyllithium [6]. Solvations- und Aggregationseffekte (vgl. die in [**] genannten Tagungsbeiträge) werden detailliert in getrennten Veröffentlichungen diskutiert werden.
 [16] Siehe N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1146.

