

Sind polare Organometallverbindungen „Carbanionen“? Der Einfluß des Gegenions auf Struktur und Energie von Organoalkalimetallverbindungen

Christoph Lambert und Paul von Ragué Schleyer *

Professor Dr. Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Polare Organometallverbindungen wie Alkyllithiumverbindungen oder Grignard-Reagentien werden häufig als „Carbanionen“ betrachtet, obwohl schon seit langem aus Experimenten bekannt ist, daß die Metall-Gegenionen einen sehr starken und oftmals dirigierenden Einfluß auf die Reaktivität (z.B. Basizität gegenüber Nucleophilie) des „Carbanions“ haben. Dies zeigt deutlich, daß „Carbanionen“ – zumindest in den üblicherweise verwendeten schwach polaren Ether- oder Kohlenwasserstoff-Lösungsmittelsystemen – eng assoziierte

Ionenpaare sind. Obwohl diese Organometallverbindungen nun seit ca. neunzig Jahren als Basen und nucleophile Reagenzien breite Anwendung finden, liegt die Rolle des Metall-Gegenionen zum Teil noch immer im Dunkeln. Das Thema dieser Übersicht ist daher der inhärente Metall-Ionen-Einfluß auf die Strukturen, die Reaktionsenergien und die Aktivierungsbarrieren einiger repräsentativer Organoalkalimetallverbindungen. Die meisten direkten Vergleiche experimentell bestimmter physikalischer und chemischer Eigenschaften der Verbin-

dungen der ersten Hauptgruppe werden durch die Verwendung unterschiedlicher Substituenten, Lösungsmittel, Liganden usw. erschwert. Ab-initio-Rechnungen an Modellverbindungen können hingegen direkt vergleichbare Daten liefern, die für ein besseres Verständnis des chemischen Verhaltens äußerst nützlich sind. Aus diesem Grund basieren die meisten in diesem Beitrag diskutierten Daten auf quantenchemischen Rechnungen, die, wenn möglich, mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

1. Einleitung

Der Terminus *Carbanion* wurde zum ersten Mal 1933 von E. S. Wallis et al. als Bezeichnung für negativ geladene Kohlenstoff-Ionen zur Abgrenzung von den positiv geladenen Carbenium-Ionen vorgeschlagen^[1]. Die meisten Lehrbücher der Organischen Chemie verwenden diesen Begriff jedoch sowohl für polare Organometallverbindungen (wie Alkyllithium- oder Grignard-Reagentien) als auch für freie Carbanionen. Diese Vereinfachung mag für pädagogische Zwecke dienlich sein, sie ist jedoch tieferen Einblicken in die Chemie polarer (carbanionoider) Organometallverbindungen hinderlich. Nur wenige präparativ wichtige polare Organometallverbindungen dissoziieren in Lösung vollständig, und selbst jene, die dies tun, liegen nicht als „freie“ Carbanionen vor. Beispielsweise sind Enolate und sogar einige delokalisierte Carbanionen ohne Heteroatom-Stabilisierung in alkoholischer Lösung durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert^[2]. Die carbanionische Einheit der meisten carbanionoiden Verbindungen, wie Alkyl- oder Aryllithiumderivate in Ether oder Kohlenwasserstoffen, sind durch das Metall-Gegenion elektrostatisch stabilisiert: Es bilden sich Kontakt-Ionenpaare

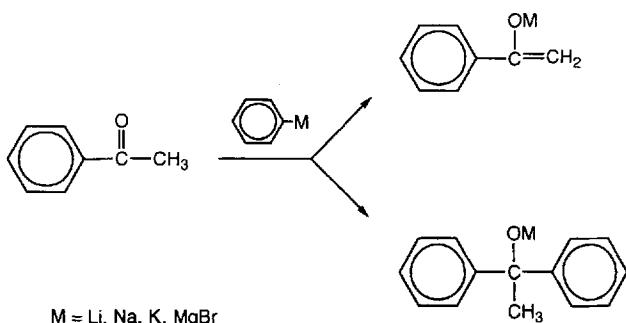
(CIP) mit einer C-M-Bindung. Darüber hinaus liegen die meisten polaren Organometallverbindungen nicht als Monomere vor, sondern als höher aggregierte Spezies, bei denen das Metall-Kation an mehrere Carbanionenzentren gebunden ist^[3].

Wirklich freie Carbanionen gibt es nur in der Gasphase^[3c, 4]. Obwohl der Gasphasen-Carbanionenchemie viel Interesse entgegengebracht wird, hat sie bislang keine präparative Anwendung gefunden. Polare Organometallverbindungen, wie die Alkyllithiumbasen oder die Grignard-Reagentien, sind hingegen als Synthesereagentien in der Anorganischen und in der Organischen Chemie weit verbreitet^[5]. Chemiker interessieren sich daher immer mehr nicht nur für die präparativen Anwendungen, sondern auch für grundlegendere Aspekte der Chemie carbanionoider Verbindungen in kondensierter Phase.

Es wurde oft festgestellt, daß Reaktionen polarer Organometallverbindungen je nach Metall-Gegenion (sogar innerhalb der Alkalimetallgruppe) völlig unterschiedlich verlaufen können^[6]. Beispielsweise sind beim Angriff von Phenyl-M-Verbindungen ($M = Li, Na, K, MgBr$) an Acetophenon zwei Produkte denkbar (Schema 1)^[7]: Enolate (durch α -Deprotonierung) und Carbinolate (durch Addition an die CO-Doppelbindung). Das Enolat/Carbinolat-Verhältnis hängt in starkem Maße vom Metall ab: Während Phenylkalium hauptsächlich Enolate bildet (Enolat/Carbinolat = 10/1), ergeben die Lithium- und Grignard-Reagentien größtenteils Carbinolate (1/23 bzw. 1/ ∞). Phenylna-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. C. Lambert

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132



Schema 1. Metallierung von Acetophenon mit Phenylmetallverbindungen.

trium führt zu einem 2/1-Gemisch. Die Regiospezifität wurde mit dem größeren Ionencharakter (Ionizität) und der damit stärkeren Basizität der Verbindungen der schwereren Alkalimetalle erklärt. Wir werden jedoch später sehen, daß die Ionizität aller Alkalimetallverbindungen mit σ - und π -Donor-Substituenten (wie der Phenylgruppe) sehr hoch ist und von Li zu K nur wenig ansteigt.

Im allgemeinen stehen dem direkten Vergleich des Gegenioneneinflusses auf die Reaktivität einige Schwierigkeiten entgegen: Die Metallverbindungen (Edukte und Produkte) können je nach Metall-Ion unterschiedlich aggregiert sein. Die Art des Lösungsmittels kann die Regiospezifität beeinflussen. Zusätzlich vorhandene Alkalimetallsalze (dies hängt von der Herstellungs methode ab) können ebenfalls den Reaktionsverlauf ändern. Die Derivate der schwereren Alkalimetalle sind nicht oder nur wenig in Kohlenwasserstoffen löslich, so daß inhomogene Reaktionsgemische gebildet werden. Polarere Lösungsmittel können aber

nicht verwendet werden, da diese von den carbanionoiden Verbindungen angegriffen werden. Komplikationen durch zusätzliche Coliganden oder unterschiedliche Substituenten verhindern ebenfalls den direkten Vergleich des Einflusses des Gegenions.

Große Anstrengungen wurden unternommen, um den Gegenioneneinfluß auf die Reaktivität zu untersuchen, damit er dann für präparative Zwecke gezielt genutzt werden kann^[6]. Trotzdem fehlen dringend benötigte grundlegende Daten sowie allgemeine Konzepte, die helfen könnten, eine bessere Einsicht in die Gegenioneneinflüsse zu bekommen. Experimentelle Bestimmungen in Lösung sind wegen der komplexen Natur der Reagenzien schwierig, und Gasphasenuntersuchungen von polaren Organometallverbindungen, die grundlegendes Datenmaterial liefern könnten, sind sehr selten. Ab-initio-Methoden ermöglichen hingegen, Eigenschaften von polaren Organometallverbindungen ohne den störenden Einfluß durch die Solvatation oder die Aggregation zu berechnen^[8]. Mit ab-initio-Rechnungen können so als Grundvoraussetzung für die Interpretation experimenteller Daten intrinsische Einflüsse des Gegenions untersucht und Derivate aller Metalle der ersten Hauptgruppe auf einer gemeinsamen Grundlage verglichen werden. Dies ist durch Experimente oftmals kaum oder gar nicht möglich. Die meisten in dieser Übersicht erwähnten Daten basieren daher auf ab-initio-Rechnungen. Die Ergebnisse werden wenn möglich mit experimentellen Daten verglichen.

Im folgenden werden die Polaritäten, die Strukturen und die Energien von polaren Organometallverbindungen $R^-M^+(M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs})$ behandelt. Die Polarität der C-M-Bindungen ist eine grundlegende Eigenschaft, da eine Organometallverbindung um so mehr einem Carbanion entsprechen sollte, je polarer

Paul von Ragué Schleyer, geboren 1930 in Cleveland, Ohio, USA, studierte an den Universitäten Princeton und Harvard, promovierte 1957 bei P. D. Bartlett und wurde 1965 Full Professor an der Princeton University. 1969 übernahm er dort die Eugene-Higgins-Professur und 1976 nahm er den Ruf auf eine C4-Professur am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg an. Er erhielt unter anderem die Ehrendoktorwürde der Universität von Lyon, die Adolf-von-Baeyer-Denkunze der GDCh, den James Flack Norris Award in Physikalisch-organischer Chemie der American Chemical Society, die Ingold-Medaille der Royal Society of Chemistry, London, und den A. C. Cope Scholar Award der American Chemical Society. Er ist Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, war an nahezu 30 Universitäten weltweit als Gastprofessor tätig und ist Coautor und Herausgeber von sieben Büchern über Carbonium-Ionen, Quantenchemie und Lithiumchemie. Er ist gegenwärtig Präsident der World Association of Theoretical Organic Chemists. Zu seinen Forschungsinteressen gehören experimentelle und theoretische Arbeiten zu Kohlenwasserstoff-Käfigverbindungen, Carbokationen, organischen und anorganischen Lithiumverbindungen sowie Bor-Käfigverbindungen.



P. von R. Schleyer



C. Lambert

Christoph Lambert, geboren 1966 in Nürnberg, studierte von 1986 bis 1991 Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und schloß mit einer Diplomarbeit über wasserkomplexierte Organolithiumverbindungen bei Professor Schleyer ab. 1993 promovierte er in dessen Arbeitsgruppe in Erlangen. Lamberts Interessen gelten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Mechanismus der Lithierung N-H-, C-H- und O-H-acider Verbindungen, den Festkörperstrukturen lithierter Heterocyclen sowie dem Einfluß des Gegenions in Organonalkalimetallverbindungen. Er erhielt den Hoechst-Doktorandenpreis und ein Promotionsstipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Seit Oktober 1993 hält er sich als NATO-Forschungsstipendiat bei R. Snaith an der University of Cambridge, Großbritannien, auf.

diese Bindung ist. Die Strukturen (insbesondere die röntgenographisch bestimmten) polarer Organometallverbindungen wurden mehrfach in Übersichtsartikeln zusammengefaßt^[9]. Wir konzentrieren uns deshalb hier auf Beispiele, die einen *intrinsischen* Einfluß des Gegenions auf die Struktur des carbanionischen Restes zeigen. Dieser Rest R⁻ leitet sich in den meisten Fällen von C-H-aciden Verbindungen ab, doch werden wir auch einige Alkalimetallderivate von N-H-Säuren betrachten, da sich diese oftmals wie carbanionoide Verbindungen verhalten: Alkalimetallamide werden häufig als nichtnucleophile Alternativen für Alkyl- oder Aryllithiumbasen in der präparativen Organischen Chemie verwendet^[15].

2. Die Kohlenstoff-Metall-Bindung in polaren Organometallverbindungen

Die Natur der Kohlenstoff-Lithium-Bindung wurde in vielen theoretischen und experimentellen Arbeiten untersucht^[10]. Auch wenn die Ionizität der C-Li-Bindung keine messbare Quantität ist, erwartet man, daß mit zunehmender C-M-Polarität der Carbanionencharakter steigt. Nach vielen Jahren kontroverser Diskussion wird der hohe Ionencharakter der C-Li-Bindung nun allgemein anerkannt.

Die früheren (falschen) Schlußfolgerungen, daß die Kohlenstoff-Lithium-Bindung weitgehend kovalent ist, basierten auf den niedrigen Schmelzpunkten, der Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der großen Flüchtigkeit einiger Organolithiumverbindungen^[11]. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der schwereren Alkalimetalle z.B. mit Alkylresten unterscheiden sich davon deutlich; dies spiegelt jedoch nur die strukturellen Besonderheiten von Organolithiumaggregaten wider: Die Außenseite von z.B. tetramerem Ethyllithium^[12] oder hexamerem n-Butyllithium^[13] besteht nur aus Kohlenwasserstoffresten. Solche Verbindungen verhalten sich daher ähnlich den Kohlenwasserstoffen, obwohl das Kerngerüst ionisch aufgebaut ist.

Der experimentelle Nachweis von ¹³C, ⁶Li- und ¹³C, ⁷Li-Kopplungen^[14] sowie frühe INDO-Berechnungen (INDO = Intermediate Neglect of Differential Overlap) der (allerdings überschätzten) Kopplungskonstanten^[10c] gaben ebenfalls Anlaß, zumindest teilweise kovalente Bindungsbeiträge zu vermuten: Die C,Li-Kopplung kommt durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zustande, die s-Orbital-Beteiligungen an beiden Atomzentren erfordert^[15]. Die geringe Verschiebung des ¹³C-NMR-Signals von z.B. Methylolithium gegenüber Methan sprach auch für eine kovalente C-Li-Bindung^[16]. Dies wurde nun anders interpretiert: IGLO-Rechnungen (IGLO = Individual Gauge for Localized Orbitals) zeigen, daß die chemischen Verschiebungen der carbanionischen Kohlenstoffatome von Aryllithiumverbindungen nicht von der Ladung abhängen und sich nur wenig von denen der Stammkohlenwasserstoffe unterscheiden^[17]. Die ¹³C, ⁶Li-Kopplungskonstanten hängen nur vom Aggregationsgrad und nicht von der Kohlenstoffhybridisierung ab^[18]. Dies ist dem Verhalten der kovalenten C-H-Bindung entgegengesetzt (Tabelle 1) und stützt ein ionisches C-Li-Bindungskonzept. Der sehr kleine, mit der Kohlenstoffhybridisierung von sp³ über sp² nach sp abnehmende Kovalenzanteil der C-Li-Bindung kompensiert den kleinen, aber wachsenden s-Orbital-An teil von sp³ über sp² nach sp: Das Produkt aus C-Li-Bindungs-

Tabelle 1. ¹³C, ⁶Li-Kopplungskonstanten [Hz] verschiedener aggregierter Organolithiumverbindungen [18b] und ¹³C, ¹H-Kopplungskonstanten [Hz] einiger Kohlenwasserstoffe [15].

			¹ J(¹³ C, ⁶ Li)	¹ J(¹³ C, ¹ H)
monomer	(CH ₃) ₃ CLI	14.7	CH ₄	125
	PhLi	15.6	H ₂ C=CH ₂	156
dimer	(nBuLi) ₂	7.8		
	(PhLi) ₂	8.0		
tetramer	(tBuC≡CLI) ₂	8.3		
	(nBuLi) ₄	5.5		
	(H ₂ C=CHLi) ₄	5.8		
	(tBuC≡CLI) ₄	6.0		

Tabelle 2. Auf dem MP4SDTQ(FC)/6-31++G**//MP2(FU)/6-31G**-Niveau berechnete NLMO-C-Li-Bindungsordnungen [a] und -s-Orbital-Beiträge einiger Organolithiumverbindungen [19].

C-Li-Bindungsordnung	s-Orbitalcharakter des Kohlenstoffatoms [%]	Produkt aus Bindungsordnung und s-Charakter [%]
CH ₃ Li	0.144	19
H ₂ C=CHLi	0.099	28
HC≡CLi	0.046	52

[a] NLMO = Natural Localized Molecular Orbital [24].

ordnung und s-Orbital-Charakter des Kohlenstoffatoms in % ist nahezu konstant (Tabelle 2).

Das experimentell bestimmte (und das berechnete^[46]) hohe Dipolmoment (6 D) von Methylolithium^[20] sowie ESCA-Verschiebungen (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)^[21] von MeLi und EtLi sprechen ebenfalls für einen hohen Ionencharakter der C-Li-Bindung.

Wiberg und Rablan^[22] haben kürzlich eine kritische Übersicht über einige quantenchemische Populationsanalyseverfahren, die einen einfachen Zugang zur Abschätzung der C-Li-Bindungspolarität eröffnen, aber auf völlig unterschiedlichen Definitionen basieren. Unter anderem wurden die Mulliken-Analyse^[23], die Natural Population Analysis (NPA) auf der Basis natürlicher Atomorbitale (NAO) von Reed, Weinhold et al.^[24] und die topologische Dichteanalyse von Bader et al.^[25] (AIM = Atoms in Molecules) zur Berechnung der Partialladungen in Methylolithium herangezogen. Während die Mulliken- und die NPA-Analyse auf Orbitaltransformationen basieren, bezieht sich die Bader-Analyse auf die Elektronendichte. Partialladungen, die auf einer Aufteilung der Basisfunktionen im Hilbert-Raum beruhen, wie dies bei der Mulliken- oder der NPA-Analyse geschieht, sind keine quantenmechanischen Observablen, d. h. sie sind ohne physikalische Realität, sondern interpretieren diese^[26]. Die Gesamtelektronendichte dagegen ist eine Observable und kann durch Röntgenbeugungsexperimente gemessen oder mit ab-initio-Methoden berechnet werden.

Die Mulliken-Populationsanalysen von Organolithiumverbindungen ergeben eine polare, aber nichtsdestoweniger hauptsächlich kovalente C-Li-Bindung (16–57% ionisch, abhängig vom verwendeten Basissatz)^[18a]. Man hat dies inzwischen als Artefakt erkannt: Die Mulliken-Analyse überschätzt die Elektronendichte an den Alkalimetallzentren und unterschätzt dadurch den polaren Charakter der Kohlenstoff-Metall-Bindung^[24a, 27]. Die NPA-Analyse gibt ein deutlich realistischeres

und nahezu Basissatz-unabhängiges Bild. Diese Populationsanalyse ergibt einen ionischen C-Li-Bindungscharakter von ca. 80–90%^[24a, 28].

Sowohl die Integrated-Spatial-Electron-Population-Methode von Collins und Streitwieser^[29] als auch die Laplace-Dichteanalyse (topologische Dichteanalyse) von Bader et al.^[25] basieren auf der Elektronendichte. Die Bader-Analyse definiert in einem Molekül Regionen, die durch flüssige Oberflächen begrenzt werden. Die Integration der Elektronendichte innerhalb dieser Regionen ergibt die Atomladungen. Beide Analysen ergeben für die C-Li-Bindung in Methyllithium eine Ionizität von 80–90%^[29, 30].

Berechnungen der Elektronendeforationsdichte $\Delta\rho$ aus experimentell bestimmten Elektronendichten ($\Delta\rho = \rho_{\text{exp.}} - \rho_{\text{ber.}}$; $\rho_{\text{exp.}}$: Elektronendichte aus einer Röntgenstrukturanalyse; $\rho_{\text{ber.}}$: Elektronendichte eines „Promoleküls“ mit sphärischer Elektronenverteilung auf den Atomzentren^[31]) ermöglichen keine definitiven Schlüsse über die Natur der C-Li-Bindung, da die Änderungen der röntgenographisch bestimmten Elektronendichte nicht signifikant genug sind, um zwischen einem Li^0 - und einem Li^+ -Atom zu unterscheiden^[32].

Streitwieser et al.^[33] argumentierten, daß die niedrige Elektronendichte in der C-Li-Bindung ein Kriterium für einen sehr schwachen kovalenten Bindungsbeitrag (ca. 80 % ionisch) ist. Andere ab-initio-Rechnungen an MeLi von Lipscomb et al.^[34] zeigten jedoch, daß dies kein Indikator für den Kovalenzgrad ist, da z.B. Li_2 (rein kovalent) eine niedrigere Ladungsdichte in der Li-Li-Bindung aufweist als MeLi. Sie schätzten den ionischen Anteil in C-Li-Bindungen auf lediglich 55–60 %.

Horn und Ahlrichs^[35] verwendeten einen anderen Ansatz, um die hohe Polarität von MeLi zu ermitteln. Es wurde hierbei die Hartree-Fock/Self-Consistent-Field (HF/SCF)-Energieänderung für den Übergang zu einer rein ionischen Bindung in MeLi berechnet ($\Delta E = E_{\text{SCF}}^* - E_{\text{SCF}}$). Die SCF-Energie von Methyllithium (E_{SCF}) wurde dazu von der SCF-Energie eines völlig ionischen Methyllithiums (E_{SCF}^*) ohne 2s- und 2p-Valenzorbitale am Lithiumatom subtrahiert. Die Energieänderung von $\Delta E = 7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ spiegelt verglichen mit der homolytischen Bindungsdissoziationsenergie von $46.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[46] den geringen kovalenten Bindungsanteil wider und zeigt, daß die Bindung stark ionisch ist.

Die lineare Korrelation von mit ab-initio-Methoden berechneten Dimerisierungsenergien einiger Organolithiumverbindungen mit den Pauling-Elektronegativitätswerten weist ebenfalls auf eine weitgehend elektrostatische Bindung hin^[36]. Sehr gute Korrelationen ergeben auch Punktladungsmodelle unter Verwendung von mit ab-initio-Methoden berechneten Strukturen^[8c, 36]. Elektrostatische Punktladungsberechnungen tetramerer Lithiumverbindungen stimmen hingegen nicht mit den Oligomerisierungsenergien aus ab-initio-Rechnungen überein^[37]. Rein elektrostatische Berechnungen einiger Aggregate von Lithium- und Caesiumverbindungen unter Verwendung von Punktladungsmodellen sowie Hard-sphere-electrostatic-Berechnungen ergeben Strukturvorschläge, die mit experimentellen Beobachtungen in guter Übereinstimmung sind^[38].

Alternative Erklärungen verwenden kovalente Mehrzentrenbindungen (Elektronenmangelbindungen), ähnlich denen in Diboran^[8c, d, 39]. Dieses Modell ist jedoch nicht adäquat, da polare Organometallverbindungen nicht unter die Oktett-Regel fallen.

Dies zeigt sich in den höheren Koordinationszahlen der Metall-Kationen in vielen Alkalimetallkomplexen^[40], in denen die Elektronenzahl, die dem Metall formal zugeordnet wird, acht überschreitet, z.B. in $[\text{CpLi}(\text{Li}-\text{Krone}-4)]^{[41]}$, bei dem die Elektronenzahl an Lithium formal 14 ist! „Elektronenzählen“ spielt daher in der Diskussion der Chemie polarer Organometallverbindungen keine Rolle. Ebenso ist es aber irreführend, diese Verbindungen als elektronenarm zu bezeichnen. In hoch ionischen Spezies gibt es weder Elektronenüberschuß noch Elektronenmangel.

Die größtenteils ionische Natur der C-M-Bindung in Organoalkalimetallverbindungen mit kleinem, aber nicht zu vernachlässigendem kovalentem Bindungsbeitrag (wie er z.B. in der $^{13}\text{C}-^6\text{Li}$ -Kopplung offenbar wird) wird nun weithin akzeptiert. Die Ionizität stimmt mit der Beobachtung überein, daß polare Organometallspezies im allgemeinen nach ionischen Mechanismen reagieren^[5]. Organoerdalkalimetall- und einige andere Organometallverbindungen besitzen ebenfalls stark ionische C-M-Bindungen. Tabelle 3 zeigt die mit ab-initio-Methoden berechneten natürlichen (NPA-) Ladungen auf dem Metall in Methylverbindungen der Alkali-, Erdalkali- sowie einiger anderer Hauptgruppen- und späten Übergangsmetalle^[3c].

Tabelle 3. Mit ab-initio-Methoden berechnete natürliche Ladungen [a] auf dem Metall einiger Methylmetallverbindungen. Die Ladungen in Klammern sind Gesamtladungen auf dem Metall, dividiert durch die Zahl der Methylgruppen [3c].

MCH_3	$\text{M}(\text{CH}_3)_2$	$\text{M}(\text{CH}_3)_3$	$\text{M}(\text{CH}_3)_4$
Li (0.87)	Be 1.49 (0.74)	B 1.02 (0.36)	C –0.12 (–0.03)
Na (0.79)	Mg 1.55 (0.77)	Al 1.87 (0.62)	Si 1.85 (0.46)
K (0.90)	Ca 1.78 (0.89)	Zn 1.41 (0.71)	Ge 1.69 (0.42)
Rb (0.90)	Sr 1.82 (0.91)	Cd 1.36 (0.68)	Sn 1.95 (0.49)
Cs (0.93)	Ba 1.88 (0.94)	Hg 1.17 (0.59)	Pb 1.74 (0.44)

[a] Die Ladungen wurden auf dem HF-Niveau berechnet. Ab-initio-Pseudopotential-Berechnungen wurden für die Methylverbindungen von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Cd, Sn und Pb durchgeführt. Alle anderen Verbindungen wurden auf dem HF/6-31 + G*-Niveau berechnet.

Die NPA-Ladungen zeigen für die C-M-Bindung der Alkali- und Erdalkalimetallmethylderivate einen ionischen Bindungsbeitrag von 74–94 %, der sich innerhalb der Perioden kaum ändert. Methyllithium ist jedoch polarer als Dimethylberyllium und sogar als Methylnatrium. Abbildung 1 zeigt die NPA-Metallladungen ρ einiger Alkalimetallverbindungen MX (X = H,

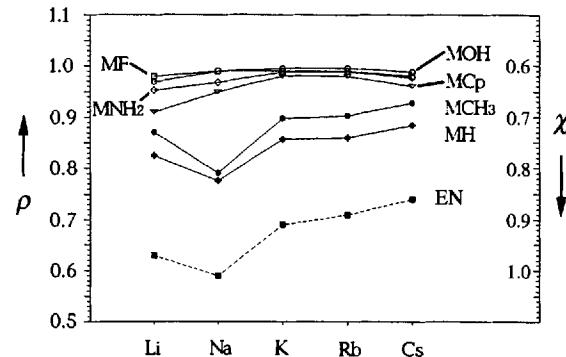


Abb. 1. Auf dem HF-Niveau berechnete natürliche Ladungen ρ auf dem Metall (linke Skala) der MX-Verbindungen (M = Li–Cs; X = H, CH_3 , NH_2 , OH, F, Cp) [42] und Allred-Rochow-Elektronegativitäten (EN) χ (rechte Skala) der Alkalimetalle [43].

CH_3 , NH_2 , OH , F , Cyclopentadienyl (Cp)^[42]. Während die NPA-Ladungen der MX-Verbindungen mit σ -Donorsubstituenten (H , CH_3) dem nichtmonotonen Trend der Allred-Rochow-Elektronennegativitäten χ ^[43] folgen, sind die MX-Derivate mit σ - und π -Donorsubstituenten ($\text{X} = \text{NH}_2$, OH , F , Cp) deutlich ionischer und weisen keinen „unregelmäßigen“ Verlauf auf. In den MH- und MCH_3 -Spezies ist Li weniger elektronegativ als Na; von Na zu Cs nimmt die Elektronegativität ab. Dies wurde der besser abgeschirmten Kernladung des Li im Vergleich zu Na und den anderen schwereren Alkalimetallen zugeschrieben: Die effektive Kernladung eZ_{eff} ist in Lithium geringer, und man beobachtet daher eine kleinere elektronenanziehende Kraft (= Elektronegativität) $F = e^2 Z_{\text{eff}}/r^2$ (r = Kovalenzradius) für Li (für eine eingehendere Diskussion der „invertierten“ Li-Na-Elektronegativität siehe Lit.^[42]). Daß sich Li und nicht Na ungewöhnlich verhält, sieht man auch an dem relativ niedrigen Ionisierungspotential von Li im Vergleich zum allgemeinen Trend bei den anderen Alkalimetallen (Abb. 2)^[44].

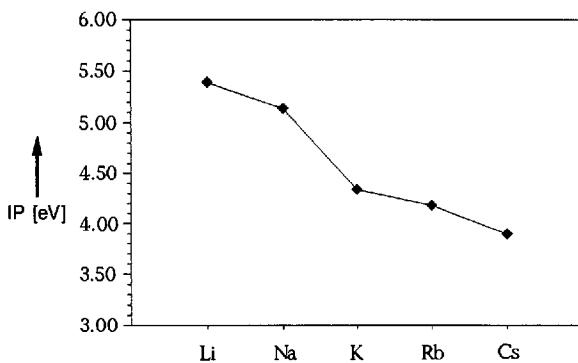


Abb. 2. Experimentelle Ionisierungspotiale (IP) der Alkalimetalle [44].

In den Derivaten mit π -Donorsubstituenten wird die größere Polarität der Li-Verbindungen durch kleine π -Elektronenpopulationen auf dem Metall kompensiert. Für die Verbindungen mit Li bis Cs resultiert daher ein monotoner Verlauf der Ionizität. Infolge ihrer unterschiedlichen elektronischen Struktur muß zwischen σ - sowie σ - und π -gebundenen alkaliometallorganischen Spezies (z.B. MCH_3 bzw. MCp) unterschieden werden.

Wegen der allgemein hohen Polarität der Organoalkali- und -erdalkaliometallverbindungen scheint es vernünftig, die M-X-Bindung ($\text{X} = \text{CR}_3$, NR_2 , OR, F) als völlig ionisch zu betrachten. Kleine σ - und π -Rückbindungsbeiträge vom Substituenten zum Metall reduzieren die Ionizität nur geringfügig.

Die C-M-Bindung ist in den Methylderivaten von Zink und Cadmium ebenfalls deutlich polar, die C-Si- bis C-Pb-Bindungen in $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ dagegen sind mehr kovalent als ionisch (siehe Tabelle 3). Quecksilber, Aluminium und Gallium nehmen eine Zwischenstellung ein.

Die Polarität der C-Li-Bindung wächst mit dem s-Orbitalanteil an der Kohlenstoffhybridisierung: $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$ (Tabelle 4)^[45]. Die NPA-Ladung in Methyllithium steigt nicht mit dem Aggregationsgrad an, doch ist sie im Dimer und Tetramer etwas höher als im Monomer^[28, 45, 46]. Ab-initio-Rechnungen ergaben, daß die NPA-Ladung auf dem Metall bei Methyllithium durch Solvatation mit Dimethylether ab-, bei Methylna-

Tabelle 4. Natürliche Ladungen ρ auf dem Metall in Abhängigkeit von der Kohlenstoffhybridisierung, der Aggregation [45] und der Solvation mit Dimethylether [47].

	ρ_{NPA} (M)	ρ_{NPA} (M)	ρ_{NPA} (M)	
CH_3Li	0.853 [a]	0.853 [a]	0.841 [c]	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$	0.900 [a]	$(\text{CH}_3\text{Li})_2$	0.875 [a]	
$\text{HC}\equiv\text{CLi}$	0.949 [a]	$(\text{CH}_3\text{Li})_3$	0.853 [b]	
		$(\text{CH}_3\text{Li})_4$	0.857 [a]	
			$\text{CH}_3\text{Na} \cdots \text{O}(\text{CH}_3)_2$	0.752 [c]
			$\text{CH}_3\text{Na} \cdots \text{O}(\text{CH}_3)_2$	0.796 [c]
			$(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$	1.502 [d]
			$(\text{CH}_3)_2\text{Mg} \cdots \text{O}(\text{CH}_3)_2$	1.560 [d]

[a] MP4SDTQ(FC)/6-31 + G**//MP2(FU)/6-31G**. [b] MP4SDTQ(FC)/6-31 + G**//MP2(FU)/6-31 + G*. [c] MP4SDTQ(FC)/6-31 + G**//MP2(FU)/6-31(+G* (keine diffusen (+)-Funktionen auf dem Metall bei der Geometrieeoptimierung). [d] MP4SDQ(FC)/6-31 + G**//MP2(FU)/6-31 + G*.

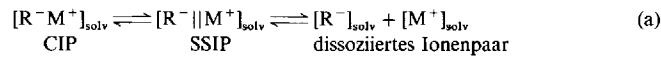
trium und Dimethylmagnesium dagegen etwas zunimmt (Tabelle 4)^[47]. Man kann daher eine allgemeine Polaritätssteigerung (und damit Reaktivitätssteigerung) durch Solvatation des Metallzentrums nicht erwarten.

3. Die Stabilität von Organoalkalimetallverbindungen

3.1. Stabilisierung durch Bildung von Kontakt-Ionenpaaren

Carbanionen sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper durch das Gegenion stabilisiert: Es bilden sich sehr häufig Kontakt-Ionenpaare (CIP). Die Stabilisierungsenergie ist sehr hoch und kann durch eine einfache elektrostatische Punktladungsrechnung abgeschätzt werden: Mit einem C-Li-Abstand von 2.0 Å ergibt sich eine Coulomb-Anziehungsenergie von 166 kcal mol⁻¹^[3c]. Die heterolytische Bindungsdissoziationsenergie von LiCH_3 stimmt damit gut überein: 168.9 kcal mol⁻¹^[48]. Diese Stabilisierungsenergie nimmt mit wachsendem Ionenradius in der Reihe Li > Na > K > Rb > Cs ab. Die berechneten heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien der Alkalimetallcyclopentadienide ($\text{CpM} \rightarrow \text{Cp}^- + \text{M}^+$) bestätigen diesen Trend: 182.4 (CpLi), 145.4 (CpNa), 132.2 (CpK), 126.0 (CpRb) und 124.0 kcal mol⁻¹ (CpCs)^[49]. Die experimentell bestimmten Solvationsenthalpien der Alkalimetall-Kationen in Wasser sind beträchtlich kleiner: Li (119.4), Na (93.2), K (73.1), Rb (67.2) und Cs (59.3 kcal mol⁻¹)^[50].

In einigen Fällen können sich solvensseparierte Ionenpaare (SSIP) bilden, bei denen Anion und Kation durch ihre Lösungsmittelhüllen getrennt sind [Gl. (a)]^[51]. Ihre Bildung hängt von



der Konkurrenz zwischen Solvatation des Kations (die Solvatisierung des Anions ist weniger wichtig, da die üblicherweise verwendeten etherischen Lösungsmittel besser kationen- als anionensolvatisierend sind) und der elektrostatischen Stabilisierung des Carbanions durch das Gegenion ab. Je delokalisierte die negative Ladung des Anions, d. h. je schwächer die Anion-Kation-Wechselwirkung, und je polarer das Lösungsmittel, d. h. je stärker die Kation-Solvans-Wechselwirkung ist, desto wahrscheinlicher ist die Bildung von SSIPs. Da die Kation-Solvans-

Wechselwirkung bei kleineren Kationen stärker ist, bilden diese mit resonanzstabilisierten Anionen in schwach polaren Lösungsmitteln wie THF SSIPs, während die Caesiumsalze als CIPs vorliegen. SSIPs von Lithium-Kationen mit resonanzstabilisierten Anionen wurden in einigen Festkörperstrukturen, z.B. bei Fluorenyllithium, gefunden^[52]. In manchen Fällen bilden sich Ionenpaare, bei denen Anion und Kation durch Lösungsmittelmoleküle verbrückt sind. In diesen Ionenpaaren ist der carbanionische Rest über Wasserstoffbrückenbindungen vom Lösungsmittel solvatisiert^[53]. Dissozierte Ionenpaare kommen nur in sehr verdünnten Lösungen von Lithiumsalzen vor, wenn die negative Ladung der Carbanionen delokalisiert ist und die Kationen vom Lösungsmittel stark koordiniert werden^[54].

3.2. Relative Metallierungsenergien

Ein direktes Maß für die Stabilität (Energie) einer Organoalkalimetallverbindung ist deren Ionenpaaracidität relativ zu der einer Standardverbindung [Gl. (b)]^[55].



Die Ionenpaaraciditäten vieler Verbindungen wurden von Streitwieser et al. in Lösungsmitteln wie Cyclohexylamin^[56] oder THF^[57] mit Gleichgewichts- oder Kinetikmethoden bestimmt. RM-Verbindungen, die sich von sehr aciden C-H-Säuren ableiten und in denen die negative Ladung delokalisiert ist, bilden SSIPs mit Lithium^[57c] und CIPs mit Caesium als Gegenion (10^{-4} M Lösungen)^[54, 58]. Die Ionenpaaraciditäten dieser Lithium- und Caesiumverbindungen sind sehr ähnlich^[3c, 54]. Die Acidität von Anionen mit lokalisierte Ladung kann hingegen sehr unterschiedlich sein: Die Ionenpaaracidität von Phenylacetonitril in THF beträgt mit Caesium als Gegenion 22.7, mit Lithium lediglich 17.7^[59]. Der Grund liegt in der Bildung monomerer CIPs des Lithiumsalzes: Das Li^+ wird von der Nitrilgruppe koordiniert^[60]. Das Lithium-Kation stabilisiert das Phenylacetonitril-Anion wegen des kleineren Abstands zum N besser als das Caesium-Kation. Phenylacetonitril erscheint daher als Ionenpaar mit Lithium acider als mit Caesium. Ein ähnliches Verhalten wurde für N-H-Säuren gefunden: Die Ionenpaaracidität von Carbazol beträgt 19.1 mit Caesium und 13.8 mit Lithium^[61]. Bei den C-H-Säuren ist die Erhöhung der Acidität wegen der Bildung von Aggregaten deutlich geringer^[62].

Obwohl die Ergebnisse der Gleichgewichtsaciditätsmessungen in THF sehr lehrreich sind, beschränken sie sich auf sehr acide C-H-Säuren. Die präparativ bedeutsamen Alkyl- und Arylalkalimetallverbindungen sind zu basisch, um in THF vermessen werden zu können: Der Protonentransfer ist zu langsam, und das Lösungsmittel wird zersetzt. Weniger acide, inerte Lösungsmittelsysteme wie Hexan sind hingegen zu wenig solvatisierend, so daß sich Aggregate bilden. Arnett et al. berichteten über die Enthalpien der Deprotonierung von Alkoholen mit einigen präparativ wichtigen Alkyl- und Arylverbindungen sowie Amide und Alkoxide von Lithium und Kalium (Tabelle 5)^[63]. Da diese Verbindungen jedoch in unterschiedlichem Ausmaß aggregiert sind, ist ein direkter Vergleich schwierig. Abbildung 3 zeigt dennoch eine relativ gute Korrelation (Steigung = 1.07) zwischen den

Tabelle 5. Enthalpien ΔH [kcal mol^{-1}] für die Deprotonierung von Isopropylalkohol durch präparativ wichtige Organolithiumbasen und Kalumbis(trimethylsilyl)amid in Hexan/Ether (90/10) [63] sowie deren experimentell bestimmte und auf dem MP2(FU)/6-31G*//MP2(FU)/6-31G*-Niveau [92, 94] berechnete Stabilisierungsenergien ΔE bezogen auf $t\text{BuOLi}$ ($\text{RLi} + t\text{BuOH} \rightarrow \text{RH} + t\text{BuOLi}$) [kcal mol^{-1}].

Base	$-\Delta H$	$-\Delta E_{\text{exp.}}$	$-\Delta E_{\text{ber.}}$
tert-Butyllithium	56.2 \pm 1.8	54.1	56.5
sec-Butyllithium	52.8 \pm 1.0	50.7	54.9
n-Butyllithium	50.0 \pm 0.7	47.9	52.4
Phenyllithium	42.3 \pm 0.3	40.2	42.6
Methylolithium	41.6 \pm 0.7 [a]	39.5	34.6
Lithiumdiisopropylamid	28.6 \pm 1.0	26.5	
Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid	30.4 \pm 1.6	28.3	
Lithiumbis(trimethylsilyl)amid	15.2 \pm 0.5	13.1	
Kalumbis(trimethylsilyl)amid	2.9 \pm 0.3 [b]	0.8	
Lithium- <i>tert</i> -butoxid	2.1 \pm 0.6	0.0	0.0 [c]

[a] In Diethylether. [b] In THF/Toluol (85/15). [c] MP2(FC)/6-31+G*//MP2(FC)/6-31+G*.

experimentellen Stabilisierungsenergien (relativ zu $t\text{BuOLi}$) und den berechneten Stabilisierungsenergien^[92, 94] einiger monomerer Organolithiumbasen. Lediglich Methylolithium weicht deutlich von der Korrelationsgeraden ab, was sicherlich auf das unterschiedliche Lösungsmittel (reiner Diethylether) zurückzuführen ist. Nichtsdestoweniger sind die Deprotonierungsenthalpien eine wertvolle Abschätzung für die Basisität, zumal sie sich auf „reale“ Bedingungen beziehen.

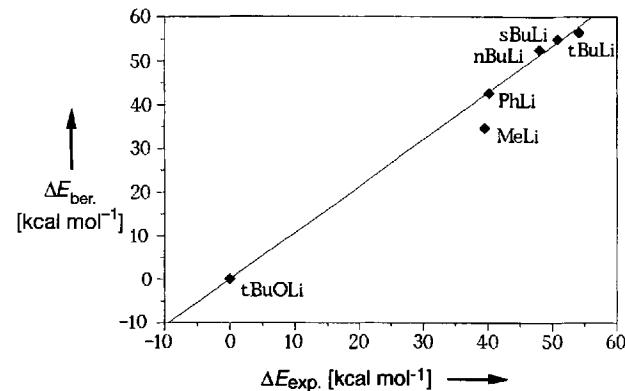
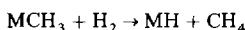


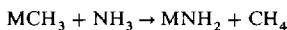
Abb. 3. Auf dem MP2(FU)/6-31G*//MP2(FU)/6-31G*-Niveau berechnete ($\Delta E_{\text{ber.}}$) gegen experimentelle Stabilisierungsenergien ($\Delta E_{\text{exp.}}$) relativ zu $t\text{BuOLi}$ aufgetragen. Die Daten stammen aus Tabelle 5; der Datenpunkt für MeLi wurde nicht für die Berechnung der Korrelationsgraden verwendet (Steigung = 1.07).

Berechnete Metallierungsgleichgewichte einiger einfacher monomerer Alkalimetallerivate können jedoch intrinsische C-M-Bindungsstärken liefern. Wie wir in Abschnitt 2 gesehen haben, müssen zwei Gruppen von Verbindungen unterschieden werden^[42]: schwach kovalente MX-Verbindungen mit fast ausschließlich σ -donierenden Substituenten (z.B. X = H, CH_3) und nahezu völlig ionische MX-Verbindungen mit sehr elektronegativen σ - und π -Donorsubstituenten (X = NH_2 , OH, F, Cp). Mit diesen zwei Gruppen könne drei Typen von Metallierungsreaktionen formuliert werden: 1) Reaktionen zwischen Verbindungen der σ -Donorgruppe [z.B. Gl. (c)]; 2) Reaktionen zwischen Verbindungen beider Gruppen [z.B. Gl. (d)–(g)] und 3) Reaktionen zwischen Verbindungen der σ - und π -Donorgruppe [z.B.

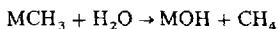
Gl. (h)]. Die Metallierungsenergien für die Reaktionen (c)–(h) sind in Abbildung 4 gezeigt.



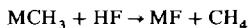
(c)



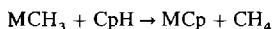
(d)



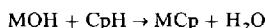
(e)



(f)



(g)



(h)

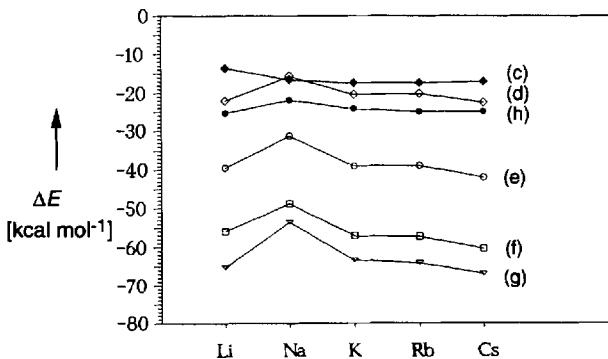


Abb. 4. Auf dem MP4-Niveau berechnete Metallierungsenergien ΔE für die Reaktionen (c) bis (h) (MP2 für (g) und (h)) [42].

Da kovalente Beiträge die M-X-Bindung stärken, beeinflusst die unterschiedliche Ionizität (siehe Abb. 1) direkt die relativen Metallierungsenergien der Alkalimetallverbindungen. Die Reaktionsenergien für Gleichung (c) sind nahezu unabhängig vom Metall, da die Ionizitäten (und damit die Stabilitäten) der MH- und der MCH_3 -Verbindungen parallel verlaufen. Im Gegensatz dazu weisen die Energien der Reaktionen zwischen MCH_3 (σ -Donorligand) und NH_3 , H_2O , HF und CpH (σ - und π -Donorligand) [Gl. (d)–(g)] einen nichtmonotonen Verlauf in der Reihe der Alkalimetalle Li bis Cs auf. Die Metallierungen sind für Li exothermer als für Na, da LiCH_3 ionischer (weniger stabil) als

NaCH_3 ist. Reaktionen zwischen Verbindungen der σ - und π -Donorgruppe [z.B. Gl. (h)] sind wiederum fast unabhängig vom Metall.

3.3. Ladungskalisierung durch Gegenionen: ein destabilisierender Effekt

Während die Coulomb-Anziehung von Kation und Anion stark stabilisierend ist, führt der Gegenionenkontakt zu einer destabilisierenden Lokalisierung der negativen Ladung im Anion. Diese Lokalisierung konkurriert mit der Delokalisierung durch Resonanz, mit negativer Hyperkonjugation und mit Polarisation.

Ab-initio-Berechnungen der räumlichen und der elektronischen Strukturen sowie der Metallierungsenergien der Alkalimetallacetaldehydenolate 1 wurden herangezogen, um das Ausmaß der Destabilisierung von Anionen durch Ladungskalisierung zu untersuchen (Tabelle 6)^[64]. Die Metall-Kationen besitzen nahezu eine ganze positive Ladung (0.96 bis 1.00). Sowohl die Gesamt- als auch die π -Ladungen der Sauerstoffatome sind im freien Enolat-Ion deutlich kleiner als in den Alkalimetallsalzen. Der polarisierende, ladungskalisierende Einfluß der Kationen hat in den Metallenolaten Ladungen der Sauerstoffatome von >1 zur Folge. Das Lithiumsalz unterscheidet sich von den anderen Alkalimetallenolaten nur geringfügig.

Die energetischen Konsequenzen der Ladungskalisierung sind enorm: Das Enolat-Ion ist gegenüber dem Hydroxid-Ion um ca. 33 kcal mol^{-1} stabiler; die Gegenionen verringern die Stabilisierungsenergie in den metallierten Enolaten gegenüber MOH auf nur ca. 9–14 kcal mol^{-1} (Tabelle 6). Die Stabilisierungsenergie variiert in der Reihe von Li bis Cs jedoch nur schwach, was die stark wachsende Verlängerung der O-M-Bindung nicht widerspiegelt. Wegen des ladungskalisierenden Gegenioneneffekts ist die Resonanzstabilisierung in den Alkalimetallenolaten ca. 19–24 kcal mol^{-1} kleiner als im freien Enolat. Der lokalisierende Einfluß ist selbst

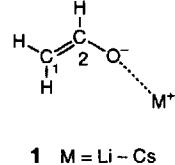


Tabelle 6. Auf dem HF-Niveau berechnete Abstände [\AA], Winkel [$^\circ$] und natürliche Ladungen ρ von Vinylalkohol, den Alkalimetallacetaldehydenolaten 1 und dem Acetaldehydenolat-Ion [a] sowie auf dem MP2-Niveau berechnete Reaktionsenergien ΔE [kcal mol^{-1}] der Deprotonierung von Vinylalkohol mit Alkalimetallhydroxiden und dem Hydroxid-Ion [64].

M	$d(\text{C1-C2})$	$d(\text{C2-O})$	$d(\text{O-M})$	$\alpha(\text{M-O-C})$	$\alpha(\text{O-C-C})$	$\rho(\text{C1})$ [b]	$\rho(\text{C1})$ [b]	$\rho(\text{O})$ [b]	$\rho(\text{M})$ [b]	ΔE
H	1.318	1.340			126.9	-0.498 (-0.176)	0.289 (0.086)	-0.749 (-0.913)		
Li	1.332	1.296	1.613	175.2	127.2	-0.571 (-0.272)	0.341 (0.137)	-1.131 (-0.855)	0.962 (0.988)	-9.4
Na	1.340	1.286	1.977	179.1	128.0	-0.623 (-0.331)	0.365 (0.163)	-1.103 (-0.833)	0.988 (0.998)	-12.3
K	1.342	1.284	2.289 [c]	171.0	128.1	-0.634 (-0.343)	0.375 (0.168)	-1.101 (-0.826)	0.994 (0.997)	-13.2
Rb	1.343	1.282	2.447 [c]	170.1	128.2	-0.642 (-0.352)	0.378 (0.172)	-1.093 (-0.820)	0.994 (0.996)	-13.7
Cs	1.342	1.284	2.547 [c]	170.0	128.1	-0.635 (-0.344)	0.377 (0.169)	-1.097 (-0.822)	0.988 (0.991)	-12.9
-	1.372	1.244			130.4	-0.790 (-0.513)	0.424 (0.213)	-0.923 (-0.702)		-32.8

[a] Alle Verbindungen wurden mit der ab-initio-Pseudopotential-Methode optimiert. [b] Die Werte in Klammern sind natürliche π -Ladungen. [c] MP2(FU)-optimierte Abstände.

bei großem O-M-Abstand (z.B. O-Cs 2.547 Å) noch sehr effektiv.

Ähnliches wurde bei der Metallierung von Propen und 2-Buten mit MCH_3 beobachtet, die zur Bildung der Allyl-[^{65, 66}] bzw. Crotylalkalimetallderivate[⁶⁶] führt [Gl. (i) und (j), Tabelle 7].



Wiederum weisen die Deprotonierungsenergien einen nicht-monotonen Trend auf, da eine σ -Bindung (MCH_3) in eine π -Bindung (Allyl-M) überführt wird (vgl. Abb. 4). Die Reaktionsenergien der Metallderivate sind beträchtlich kleiner als die der freien Anionen. Sogar bei Rubidium nähern sich die Energien nicht den Werten der freien Ionen an. Die Abschwächung der Ladungsstabilisierung in den Allyl- und Crotylalkalimetallspezies ist eine Folge der Ladungskalisierung an C1 und C3 (siehe 4, Abschnitt 4.2) durch das Gegenion. Da sich die Metall-Kationen über der Ebene des π -Systems befinden, wirkt die Ladungskalisierung in den Allyl- und Crotylderivaten *senkrecht*. Dadurch ist der lokalisierende Effekt (und damit die Destabilisierung gegenüber den freien Anionen) kleiner als in den Alkalimetallacetalddehydenaten, bei denen die Ladungskalisierung weniger symmetrisch in der Ebene des π -Systems wirkt.

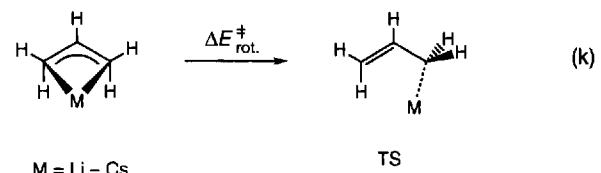
Tabelle 7. Auf dem HF/6-31+G-Niveau berechnete Reaktionsenergien ΔE [kcal mol⁻¹] der Deprotonierung von Propen [Gl. (i)] und Buten [Gl. (j)] mit Alkalimetallmethaniden und dem Methyl-Anion [65, 66].

M	ΔE Gl. (i)	Gl. (j)
Li	-14.4	-12.0
Na	-12.0	-9.7
K	-17.3	-13.4
Rb	-18.9	-14.9
-	-28.2	-27.9

Die UV/VIS-Spektren von Organoalkalimetallverbindungen werden ebenfalls durch Ladungskalisierung beeinflußt. Je kleiner der Gegenion-Anion-Abstand, d.h. je kleiner das Gegenion ist, desto stärker ist die Ladungskalisierung. Die elektrostatische Stabilisierung des Anions im Grundzustand relativ zum angeregten Zustand wächst mit der Verkleinerung der Ionenradien von Cs zu Li. Die Anregungsenergie nimmt daher zu, und man beobachtet eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei CIPs in der Reihe von Li zu Cs sowie besonders, wenn man zu SSIPs übergeht^[58, 67].

3.4. Rotations- und Inversionsbarrieren in Organoalkalimetallverbindungen

Die Alkalimetallsalze des Allyl-Anions sind die Prototypen π -gebundener polarer Organometallspezies. Während Allyllithium in THF ein unsymmetrisches Dimer ist^[68], sind Allylnatrium und Allylkalium symmetrische Monomere^[69]. NMR-Untersuchungen^[70] sowie ab-initio-Studien^[65] wurden herangezogen, um die Barriere für die Rotation über einen *syn*-M-C₃H₅-Übergangszustand [Gl. (k)] zu ermitteln. Die theoretisch und experimentell



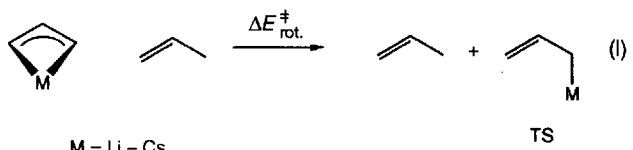
bestimmten Werte sind in guter Übereinstimmung, wenn man für Allyllithium eine dimere Struktur annimmt (Tabelle 8). Mit wachsendem Ionenradius des Gegenions nähert sich die Rotationsbarriere dem Wert für das freie Allyl-Anion.

Tabelle 8. Experimentell bestimmte und berechnete Rotationsbarrieren [kcal mol⁻¹] der Allylalkalimetallverbindungen [65].

	Li	Na	K	Rb	Cs	freies Anion
$\Delta E_{\text{rot.}}^{\ddagger}$ (exp.) [g]	10.7 [a]	11.5 [b, e]	16.7 [a]	18.1 [b]	18.0 [a]	
(T [°C])	(-51)		(68)	(68)	(68)	
$\Delta E_{\text{rot.}}^{\ddagger}$ (ber.)	13.0 [c]	13.4 [d]	17.4 [d]	19.0 [d]	21.8 [d]	21.7 [f]

[a] Lit. [70a]. [b] Lit. [70b]. [c] Dimer, 3-21G. [d] Monomer, MP2(FU)/6-31+G* (Huzinaga-Basisatz für K, Rb, Cs). [e] ΔE^* . [f] MP2(FU)/6-31+G**. [g] Wurde als ΔG bestimmt.

Betrachtet man den Übergangszustand als ein Vinylmethyl-Anion mit σ -gebundenem Metallatom, kann man die Rotation als eine Metallierungsreaktion ansehen, bei der eine Verbindung mit π -gebundenem Alkalimetallatom in eine mit σ -gebundenem überführt wird [Gl. (l)]. Wie bereits in Abschnitt 3.2 ausgeführt



wurde, sollte dieser Reaktionstyp einen nichtmonotonen Verlauf der Reaktionsenergien in der Reihe Li bis Cs zeigen. In der Tat findet man dies für die Rotationsbarrieren der monomeren Allylalkalimetallderivate (Abb. 5). Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, daß der intrinsische Verlauf von Reaktions- (Aktivierungs-) energien durch die Bildung von Aggregaten verdeckt sein kann.

Die Inversionsbarriere des Methyl-Anions ist sehr klein (< 2 kcal mol⁻¹)^[71]. Bei monomerem Methyllithium hingegen ist sie deutlich höher: 28.0 kcal mol⁻¹ (MP2(FU)/6-31 + G*/MP2(FU)/6-31 + G*)^[72]; bei tetramerem Methyllithium beträgt

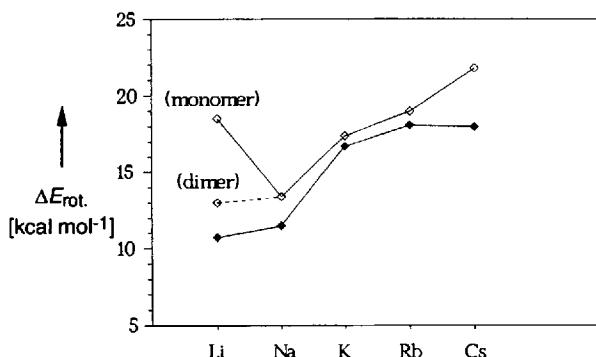


Abb. 5. Berechnete (○) und experimentelle (●) Rotationsbarrieren ($\Delta E_{\text{rot.}}^*$) der Allylalkalimetallverbindungen (siehe Tabelle 8) [65].

sie $14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (kombinierte ab-initio/MNDO-Studie)^[46], was in guter Übereinstimmung mit der Inversionsbarriere von 2-Methylbutyllithium ist (ca. 15 kcal mol^{-1})^[73]. Monomeres Methyllithium ist also dem Methyl-Anion bezüglich der Inversion nicht gleichzusetzen.

4. Der Einfluß des Gegenions auf die Strukturen

4.1. Methylderivate

Die Festkörperstrukturen aller Methylalkalimetallverbindungen wurden von Weiss et al. bestimmt^[74]. Sowohl Methyllithium^[75a–c] als auch Methylnatrium^[75d–f] kristallisieren in einer kubischen Raumgruppe als tetramere Aggregate, wobei die Metallatome Tetraeder bilden, und die Methyl-Anionen die Tetraederflächen überdachen. Die Kalium-^[76], Rubidium- und Caesiummethanide^[77] kristallisieren in einer hexagonalen Raumgruppe des NiAs-Typs, wobei lediglich die Zellparameter in der Reihe von K bis Cs anwachsen (wenngleich eine neuere Neutronenbeugungsstudie unter Einbeziehung der Wasserstoffatomlagen für KCH_3 eine größere, orthorhombische Elementarzelle ergab^[76b]). Die abweichenden Gittertypen von LiCH_3 und NaCH_3 lassen sich durch die unterschiedlichen Ionenradienverhältnisse von Alkalimetall-Kation zu Methyl-Anion verstehen: Li^+ (0.69 Å) und Na^+ (0.97 Å) haben ähnliche Ionenradien, ebenso gleichen sich K^+ (1.33 Å), Rb^+ (1.47 Å) und Cs^+ (1.67 Å)^[9b].

Obwohl die Positionen der Wasserstoffatome in einigen Fällen durch Neutronenbeugungsmethoden bestimmt wurden, verhindern die unterschiedlichen Kristalltypen und die unterschiedlichen Aggregate den direkten Vergleich der Strukturen der Methyl-Anionen. Ab-initio-Berechnungen der monomeren Methylalkalimetallverbindungen^[42] liefern systematisch zu kurze M-C-Abstände, was aber auf die Monokoordination der Metall-Kationen zurückzuführen ist (Tabelle 9).

Die M-C-H-Winkel folgen hingegen dem Trend der natürlichen Ladungen auf dem Metall. CsCH_3 ist die polarste Verbindung und hat den größten M-C-H-Winkel (112.8°), d. h. die am stärksten pyramidalen CH_3^- -Gruppe. NaCH_3 zeigt den kleinsten Winkel (111.0°), was mit der kleinsten Metallladung korrespondiert. Je polarer die M-C-Bindung ist, desto pyramidaler ist das Methyl-Anion. Geht man von Na zu Cs, so erreicht der M-C-H-

Tabelle 9. Experimentelle Abstände [Å] und berechnete Abstände [Å], Winkel [$^\circ$] und natürliche Ladungen ρ der Alkalimetallmethanide [42].

	Li	Na	K	Rb	Cs
Experiment (Aggregate)					
$d(\text{MC})$	2.26 [a]	2.53–2.68 [b]	2.95–3.44 [c]	3.36 [d]	3.53 [d]
ab initio [e] (Monomere)					
$d(\text{M}-\text{C})$	2.002 (2.004)	2.343 (2.343)	2.698	2.859	2.956
$d(\text{C}-\text{H})$	1.090 (1.090)	1.087 (1.087)	1.091	1.092	1.094
$\alpha(\text{M}-\text{C}-\text{H})$	112.3 (111.6)	111.0 (110.0)	112.4	112.4	112.8
$\rho_{\text{NPA}}(\text{M})$	0.87	0.79	0.90	0.90	0.93

[a] Neutronenbeugung [75c]. [b] Neutronenbeugung [75d, e]. [c] Neutronenbeugung [76b]. [d] Röntgenbeugung [77]. [e] HF-Geometrien für Li und Na (MP2(FU)/6-31+G** in Klammern), $d(\text{M}-\text{C})$ MP2-optimiert für K, Rb, Cs. HF-NPA-Ladungen. Einvalenzelektronen-Pseudopotential (1-ve-ecp) für Li, Na; 9-ve-ecp für K, Rb, Cs; 4-ve-ecp für C. Basisätze: Li, Na: (211/31/1); K, Rb, Cs: (21111/21111/11); C: (311/311/1); H (311/11).

Winkel nicht den Wert des Winkels der C-H-Bindung des freien Methyl-Anions mit der C_{3v} -Achse (109.5°)^[78]; er bleibt größer, d. h. das Methyl-Anion ist in den Metallderivaten pyramidaler. Dies hat seine Ursache in dem ladungskonzentrierenden Effekt der Gegenionen: Das Orbital des freien Elektronenpaares ist in den Metallspezies lokalisierte (es hat mehr s-Orbital-Charakter), und daher ist die metallgebundene CH_3^- -Gruppe pyramidaler als das freie Anion. Die M-N-H-Winkel der Alkalimetallamide folgen ebenfalls der Ionizität der M-N-Bindung (Tabelle 10). Dem schwachen Anstieg der Polarität von Li zu Rb folgend, findet sich der kleinste M-N-H-Winkel in LiNH_2 , der größte in RbNH_2 ^[42].

Tabelle 10. Berechnete Abstände [Å], Winkel [$^\circ$] und natürliche Ladungen ρ der Alkalimetallamide [a] [42].

	Li	Na	K	Rb	Cs
$d(\text{M}-\text{N})$	1.753 (1.755)	2.107 (2.120)	2.428	2.585	2.668
$d(\text{N}-\text{H})$	1.000 (1.015)	1.001 (1.017)	1.003	1.004	1.004
$\alpha(\text{M}-\text{N}-\text{H})$	127.4 (127.6)	127.8 (127.7)	128.3	128.3	128.2
$\rho_{\text{NPA}}(\text{M})$	0.953	0.968	0.988	0.989	0.977

[a] HF-Geometrien für Li und Na (MP2(FU)/6-31+G**-Werte in Klammern), $d(\text{M}-\text{N})$ MP2-optimiert für K, Rb, Cs. HF-NPA-Ladungen. 1-Valenzelektronen-Pseudopotential (ve-ecp) für Li, Na; 9-ve-ecp für K, Rb, Cs; 5-ve-ecp für N. Basisätze: Li, Na: (211/31/1); K, Rb, Cs: (21111/21111/11); N: (311/311/1); H (311/11).

Der ladungskonzentrierende, pyramidalisierende Einfluß kann auch in den Alkalimetallderivaten von Triphenylmethan beobachtet werden. Hier konkurriert die Ladungskonzentration durch das Gegenion mit der Ladungsdelokalisierung in die Phenylgruppen. Für Verbindungen aller Alkalimetalle (z.B. für $\text{Ph}_3\text{CLI} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ **2** und für $\text{Ph}_3\text{CCS} \cdot \text{PMDTA}$ **3** (Abb. 6, 7))^[79–82] sowie für ein solvensgetrenntes Ionenpaar mit $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]^+$ als Gegenion^[83] sind Röntgenstrukturanalysen bekannt (Tabelle 11). Die monomeren CIP-Derivate des Lithiums weisen ein deutlich pyramidalisiertes Methylkohlenstoffatom auf, das 12 pm aus der Ebene herausragt, die von den ipso-Kohlenstoffatomen C2, C8 und C14 gebildet wird. Dage-

Tabelle 11. Experimentell bestimmte Strukturen der Triphenylmethyl-Alkalimetallsalze.

	Ph ₃ CLi	Ph ₃ CLi	Ph ₃ CNa	Ph ₃ CK	(Ph ₃ CRb) _∞	(Ph ₃ CCs) _∞	Ph ₃ C ⁻
Ligand [a]	TMEDA	2 × Et ₂ O	TMEDA	PMDTA/THF	PMDTA	PMDTA	[Li([12]Krone-4)]*
C-Koordination	$\eta^4 + 2N$	$\eta^3 + 2O$	$\eta^5 + \eta^1 + 2N$	$\eta^6 + 3N + 1O$	$2 \times \eta^6 + 3N$	$\eta^6 + \eta^3 + 3N$	8O
d(C1-C2,C8,C14-Ebene) [Å]	0.12	0.12	0.004	0.01	planar	0.007	planar
d(M-C1) [Å]	2.23	2.31	2.64	—	—	3.35	—
d(M-Ringzentrum) [Å]	—	—	—	2.87	3.19	3.33	—
Lit.	[79]	[80]	[81]	[82]	[82]	[82]	[83]

[a] TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin; PMDTA = Pentamethyldiethylenetriamin.

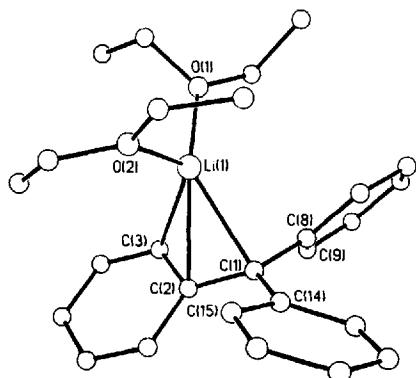
**2**

Abb. 6. Struktur von 2 im Kristall [80].

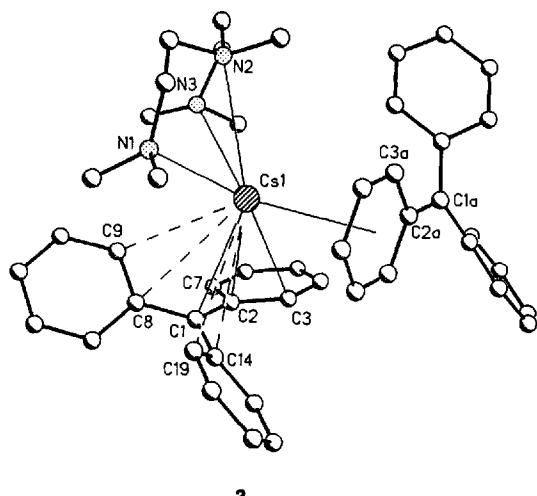
**3**

Abb. 7. Struktur von 3 im Kristall [82].

gen sind die Triphenylmethyl-Anionen in den schwereren Alkalimetallverbindungen fast planar. Die Verbindungen von Rb und Cs sind im Festkörper polymer und die Alkalimetall-Kationen durch wenigstens einen Phenylring multihapto-koordiniert. Dies betont die Neigung der schwereren Alkalimetallverbindungen, Multihapto-Strukturen zu bilden. Ähnliche Trends wurden bei den Alkalimetallcarbazoliden^[84], -sulfonimidamiden^[85] und -pyridyl diphenylmethylderivaten^[86] gefunden.

4.2. Allylderivate

Ab-initio-Berechnungen sagen symmetrisch verbrückte Strukturen für die monomeren Allylalkalimetallverbindungen voraus

(z.B. 4)^[65]. In allen Fällen sind die Wasserstoffatome aus der C1-C2-C3-Ebene herausgebogen. Wegen des antibindenden Charakters des HOMO und der Ladungsabstoßung zwischen C1 und C3 erwartet man für die Allyl-Anionen einen im Vergleich zu Propen größeren C1-C2-C3-Winkel, der beim Übergang von Li zu Cs größer wird (Tabelle 12). Die elektrostatische Wechselwirkung des kleinen Lithium-Kations mit C1 und C3 resultiert in dem kleinsten C1-C2-C3-Winkel. Das große Cs⁺ ist weiter von C1 und C3 entfernt, so daß sich für Allylcaesium ein C1-C2-C3-Winkel ergibt, der fast so groß ist wie der des freien Allyl-Anions. Die C1-C2- und C2-C3-Abstände (1.398–1.400 Å) variieren in der Reihe Li bis Cs demgegenüber nur sehr wenig.

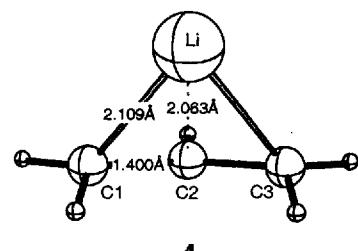


Abb. 8. Struktur von 4 nach ab-initio-Berechnungen [65].

Tabelle 12. Berechnete Abstände [Å] und Winkel [°] von Propen, von den Allylalkalimetallverbindungen und vom Allyl-Anion [a] [65].

	Propen [d]	Li	Na	K	Rb	Cs [b]	freies Anion [c]
d(M-C1,3)		2.109	2.503	2.811	3.052	3.299	
d(M-C2)		2.063	2.441	2.791	3.025	3.227	
d(C1,3-C2)	1.336 1.496	1.400	1.400	1.398	1.399	1.398	1.396
α (C1-C2-C3)	124.5	126.0	128.7	129.3	130.1	130.4	131.5

[a] MP2(FU)/6-31G** und Huzinaga-Basisätze für K, Rb, Cs. [b] MP2(FU)/6-31G*. [c] MP2(FU)/6-31+G**. [d] MP2(FU)/6-31G**, Lit. [94].

Obwohl einige Festkörperstrukturen von Allyllithium^[87] und Allylnatriumderivaten^[88] bekannt sind, ist der direkte Vergleich mit den berechneten Parametern nicht möglich, da die Allylgruppen unterschiedliche Substituenten tragen und zusätzliche Liganden an den Metallzentren koordiniert sind. Die experimentellen Werte für die C1-C2-C3-Winkel liegen zwischen 125 und 132° für die Lithium- und zwischen 127 und 130° für die Natriumverbindungen.

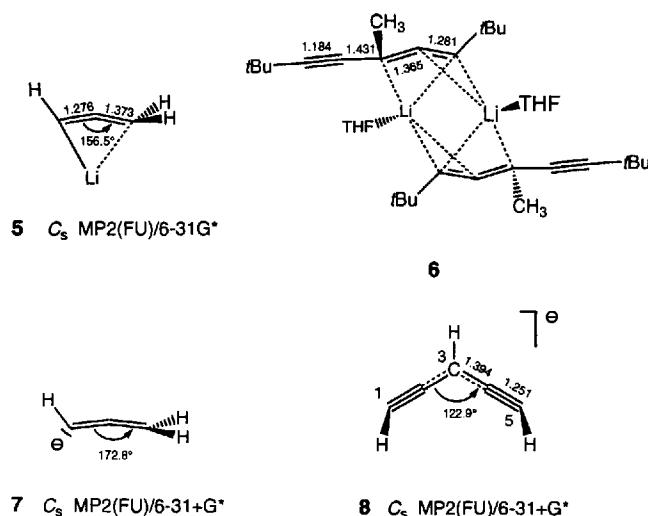
4.3. Acetaldehydenolate

Der ladungslokalisierende Einfluß der Gegenionen auf die Strukturen der Alkalimetallacetaldehydenolate 1 ist ebenfalls deutlich (Tabelle 6, vgl. Abschnitt 3.3)^[64]. Die C1-C2-Bindung ist

im Vinylalkohol am kürzesten (1.318 Å) (bei nur geringer Resonanzstabilisierung), in CH₂CHOLi deutlich länger (1.332 Å), und in der Reihe Na bis Cs sind die C-C-Bindungslängen einander sehr ähnlich. Das freie Acetaldehydenolat-Ion weist den bei weitem längsten C-C-Abstand auf (1.372 Å). Die Änderungen der C-O-Bindungslängen verlaufen komplementär: Der kürzeste Abstand (1.244 Å) wird im Enolat-Ion gefunden und der größte (1.340 Å) im Vinylalkohol. Wegen des partiellen C-O-Doppelbindungscharakters liegen die Werte bei den Metallenolaten dazwischen (ca. 1.29 Å). Die röntgenographisch bestimmten Strukturen der Li-, Na- und K-Enolate^[9c, d] weisen keine systematische Veränderung in den C-C- und C-O-Bindungslängen auf. Dies liegt wiederum an den unterschiedlichen Aggregationsgraden, Solvatationen und Substituenten. Die deutlichen Unterschiede zwischen der Struktur des Cs-Enolats und der des freien Enolat-Ions zeigen, daß der ladungskovalentisierende Einfluß auch bei großen M-O-Abständen noch wirksam ist.

4.4. Allenylderivate

Carbanionoide Allenylverbindungen weisen ungewöhnliche strukturelle Eigenschaften auf. Allenyllithiumverbindungen sind *keine* Vinylderivate, sondern haben die nichtklassische, 1,3-verbrückte Struktur **5** mit einem deutlich gebogenen Kohlenstoffgerüst, da das Metall-Kation durch die zweite Doppelbindung koordiniert wird^[8g]. Diese Anordnung zeigt sich beispielsweise in der Struktur von **6**, dem dimeren lithiierten 2,2,5,8,8-Penta-methyl-3,6-nonadiin im Kristall^[9a, 90]. Im Gegensatz dazu ist das freie Allenyl-Anion **7** nahezu linear^[8g, 91]. Die vinylische Alternative zu Allenyllithium, bei der sich das Li⁺-Ion in der Richtung des ehemaligen Wasserstoffatoms befindet, entspricht keinem Minimum auf der Hyperfläche, und die Optimierung dieser Struktur führt ohne Barriere zu der verbrückten Anordnung **5**^[8g]. Das freie Stamm-Anion der Lithiumverbindung **6**, das Diethylnethyl-Anion **8**, ist C_s-symmetrisch (MP2(FU)/6-31 + G*)^[92], wobei die negative NPA-Ladung an C1, C3 und C5 lokalisiert ist. **6** ist dagegen ein unsymmetrisch verbrücktes Allenylderivat. Das Metall-Kation lokalisiert die negative Ladung innerhalb der Allenyleinheit^[93]. Daß der Alkinylsubstituent die negative Ladung nicht durch π-Konjugation stabilisiert,



wird durch die ähnlichen C-C-Abstände in der Allenyleinheit (1.37 und 1.28 Å) und die deutlich unterschiedlichen Abstände im Alkinylsubstituenten (1.43 und 1.18 Å) offensichtlich. Das Natriumsalz von 2,2,5,8,8-Pentamethyl-3,6-nonadiin liegt als unverbrücktes Monomer vor^[93]. Die C-C-Abstände sind analog denen von **6** in der Allenyleinheit: 1.38 und 1.24 Å; im Alkinylsubstituenten: 1.44 und 1.19 Å.

5. Schlußfolgerungen

Die NPA-Studien zu einigen Alkalimetallderivaten MX mit M = Li, Na, K, Rb, Cs und variierendem X = H, CH₃, NH₂, OF, F, Cp zeigen, daß die M-X-Bindungen in allen Fällen weitgehend ionisch sind. Darüber hinaus müssen zwei Gruppen metallorganischer MX-Verbindungen unterschieden werden: Derivate mit σ-Donorsubstituent (Prototyp MCH₃) und solche mit σ- und π-Donorsubstituent (Prototyp MCP). Während Verbindungen der ersten Gruppe leicht kovalent sind und einen nichtmonotonen Verlauf der Ionizität in der Reihe von Li bis Cs zeigen, sind jene der zweiten Gruppe fast völlig ionisch. Metallierungsreaktionen zwischen Verbindungen beider Typen weisen einen nichtmonotonen Trend auf und folgen damit der (schwachen) Kovalenz (Bindungsstärke) der σ-Donorverbindungen. Die Reaktionsenergien innerhalb einer Gruppe sind nahezu unabhängig vom Metall.

Trotz der hohen Polarität der Metallderivate nähern sich die Werte der energetischen Eigenschaften (z.B. die relativen Metallierungsenergien) in der Reihe von Li nach Cs nicht notwendigerweise dem Wert für das freie Anion. Die Energien einiger Reaktionen (wie der Deprotonierung von Vinylalkohol mit MOH oder von Propen mit MCH₃) sind wegen der Ladungskovalenz verglichen mit dem freien Anion verringert. Sogar mit großen Kationen (z.B. Cs⁺) sind die Reaktionsenergien der metallierten Anionen beträchtlich kleiner als die der freien Anionen. Nur die Werte für die Rotationsbarrieren der Allylalkalimetallverbindungen nähern sich für große Gegenionen (Rb⁺ und Cs⁺) dem Wert für das freie Anion.

Der Einfluß der Gegenionen auf die Strukturen der carbanionischen Reste ist ebenfalls beachtlich. Beispielsweise lokalisieren die Gegenionen die negative Ladung und verstärken damit die Pyramidalisierung des Kohlenstoffatoms in den Methylalkalimetallverbindungen gegenüber der im Methyl-Anion. Die allenylische Struktur von Salzen der Dialkynylmethyl-Anionen ist ebenfalls eine Folge der Ladungskovalenz.

Sowohl die intrinsischen Strukturen als auch die Energien polarer Organometallverbindungen werden also beträchtlich durch das Gegenion beeinflußt. Die Beschreibung von polaren Organometallverbindungen als „Carbanionen“ ist unpassend und irreführend und sollte vermieden werden. Weitere theoretische und experimentelle Arbeiten sind nötig, um den Gegenioneneinfluß auf die Energien von Aggregaten und solvatisierten Spezies sowie auf die Aktivierungsbarrieren der Reaktionen polarer Organometallverbindungen zu untersuchen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Convex Computer Corporation und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für C. L.) gefördert.

Ein eingegangen am 23. Juni 1993 [A 4]

- [1] E. S. Wallis, F. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 3838.
- [2] a) L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *33*, 2737; b) I. McEwen, M. Rönnqvist, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3989; siehe auch Lit. [53].
- [3] Allgemeine Einführungen in die Chemie polarer Organometallverbindungen: a) M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer, Berlin, 1973; b) J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 1; c) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–, Bd. F19d, **1993**, S. 1.
- [4] a) M. J. Pellerite, J. I. Brauman in *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. A (Hrsg.: E. Bunzel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 55; b) N. M. M. Nibbering, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1988**, *24*, 1; c) R. R. Squires, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 461.
- [5] a) B. J. Wakefield, *Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1974**; b) J. C. Stowell, *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1979**; c) B. J. Wakfield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**; d) L. Brandsma, H. Verkruissse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer, Berlin, **1987**; e) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 2*, Springer, Berlin, **1990**; f) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**; g) M. Schlosser in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 6 (Hrsg.: R. Scheffold), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, und VCH, Weinheim, **1992**, S. 227.
- [6] a) Lit. [3a], Kapitel 3.4; b) Lit. [5d], Kapitel II.14; Lit. [5g].
- [7] W. I. O'Sullivan, F. W. Swamer, W. J. Humphlett, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2306.
- [8] a) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**, Kapitel 7.3.2; b) R. H. Nobes, D. Poppinger, W.-K. Li, L. Radom in *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. C (Hrsg.: E. Bunzel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 1; c) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 355; d) *ibid.* **1984**, *56*, 151.
- [9] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169; c) P. G. Williard in Lit. [5f], S. 1; d) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; e) G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 286 bzw. **1989**, *28*, 277; f) P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 147; f) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47; g) R. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167; T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023.
- [10] siehe z.B. a) Lit. [8a]; b) Lit. [9b]; c) T. Clark, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 672, zit. Lit.
- [11] a) U. Schöllkopf, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–, Bd. 13/1, **1970**, S. 7; b) G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Methuen, London, **1967**, S. 1; c) T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 365.
- [12] a) H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681; b) *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291.
- [13] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580.
- [14] a) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3244; b) *ibid.* **1969**, *91*, 1057; c) G. Fraenkel, A. M. Fraenkel, M. J. Geckle, F. Schloss, *ibid.* **1979**, *101*, 4745; d) L. D. McKeever, R. Waack, *Chem. Commun.* **1969**, *750*.
- [15] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, **1984**, Kapitel 4.
- [16] L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1057.
- [17] M. Bühl, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2459.
- [18] a) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2371; b) W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Adv. Carbanion Chem.* **1992**, *1*, 89.
- [19] N. J. R. van Eikema Hommes, C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] a) L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4834; b) L. Andrews, T. G. Carver, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1743.
- [21] a) R. Moberg, Z. C. Yuan, S. Holmberg, F. Bökmann, P. Ahlberg, O. Bohman, H. Siegbahn, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, *2*, 417; b) G. F. Meyers, M. B. Hall, J. W. Chinn, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1413.
- [22] K. B. Wiberg, P. R. Rablan, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [23] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428.
- [24] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [25] a) R. F. W. Bader, P. J. McDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6788; b) R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9; c) R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620; d) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry*, Vol. 22), Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [26] Die Atompopulation dagegen ist eine Observable des Zahlenoperators N (Integralform von ρ , wenn ρ der Elektronendichteoperator ist): R. F. W. Bader, P. F. Zou, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 54.
- [27] M. M. Franci, R. F. Hout, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 563.
- [28] N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1146.
- [29] J. B. Collins, A. Streitwieser, *J. Comput. Chem.* **1980**, *1*, 80.
- [30] J. P. Ritchie, S. M. Bachrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5909.
- [31] a) K. Angermann, K. H. Klaus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 237; b) P. Coppens, *ibid.* **1977**, *89*, 33 bzw. **1977**, *16*, 32.
- [32] a) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 465; b) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224.
- [33] A. Streitwieser, J. E. Williams, S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778.
- [34] G. D. Graham, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4572.
- [35] H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2121.
- [36] a) E. Kaufmann, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1856; b) A.-M. Sapce, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1569.
- [37] A.-M. Sapce, K. Raghavachari, P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6483.
- [38] a) A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 1; b) R. J. Bushby, H. L. Steel, *ibid.* **1987**, *336*, C25; c) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, *1143*, 1169; d) R. J. Bushby, H. L. Steel, M. P. Tytko, *ibid.* **1990**, 1155.
- [39] a) G. Graham, S. Richtsmeier, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5759; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 34; *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 22.
- [40] a) U. Olsler, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 137; b) N. S. Poonia, V. A. Bajaj, *ibid.* **1979**, *79*, 389.
- [41] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.
- [42] C. Lambert, M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [43] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264.
- [44] C. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. Circ. (US)* **1949**, 467 (Atomic Energy Levels).
- [45] C. Lambert, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597.
- [47] N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [48] Bestimmt unter Verwendung der mit ab-initio-Methoden berechneten homolytischen Bindungsdissoziationsenergie ($DE(CH_3Li) = 46.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) [46], siehe auch H. Schiffer, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 172), der Elektronenaffinität des Methyl-Radikals ($EA(CH_3) = 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), G. B. Ellison, P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2556) und dem Ionisierungspotential des Lithiumatoms ($IP(Li) = 124.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [44]).
- [49] Ab-initio-Pseudopotentialberechnungen auf dem HF-Niveau: C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] Experimentelle Hydratisierungsenthalpien: N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie (Holleman-Wiberg)*, de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 954.
- [51] a) M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, 2, Wiley, New York, **1972** bzw. **1974**; b) J. Smid, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 112; c) T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *15*, 153; d) Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, New York, **1985**; e) G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 731.
- [52] B. Becker, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 458.
- [53] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 72.
- [54] M. J. Kaufmann, S. Gronert, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2829.
- [55] a) H. F. Ebel, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–, Bd. 13/1, **1970**, S. 31; b) A. Streitwieser, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 353.
- [56] a) A. Streitwieser, E. Juaristi, L. L. Nebenzahl in *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. A (Hrsg.: E. Bunzel, T. Durst), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 323; b) A. Streitwieser, J. H. Hammons, E. Ciuffarin, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 59; c) A. Streitwieser, E. Ciuffarin, J. H. Hammons, *ibid.* **1967**, *89*, 63.
- [57] a) A. Streitwieser, D. A. Bors, M. J. Kaufmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1394; b) D. A. Bors, M. J. Kaufmann, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6975; c) S. Gronert, A. Streitwieser, *ibid.* **1986**, *108*, 7016; d) A. Streitwieser, J. C. Ciula, J. A. Krom, G. Thiele, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1074.
- [58] a) T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 307; b) *ibid.* **1965**, *87*, 669.
- [59] M. J. Kaufmann, S. Gronert, D. A. Bors, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 602. Die pK -Werte wurden auf Fluoren ($pK = 22.90$) als Standard bezogen.
- [60] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 373.

- [61] A. Streitwieser, C. Lambert, M. Stratakis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [62] a) M. J. Kaufmann, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6092; b) J. C. Ciula, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 431.
- [63] a) E. M. Arnett, K. D. Moe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7068, 7288.
- [64] C. Lambert, Y.-D. Wu, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 255.
- [65] N. J. R. van Eikema Hommes, M. Bühl, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 307.
- [66] P. von R. Schleyer, J. Kaneti, Y.-D. Wu, J. Chandrasekhar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 143.
- [67] a) H. E. Zaugg, A. D. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1857; b) J. Smid in *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Szwarc), Wiley, New York, **1972**, S. 85.
- [68] W. R. Winchester, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 177.
- [69] R. Pi, W. Bauer, B. Brix, C. Schade, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *306*, C1.
- [70] a) T. B. Thompson, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5459; b) S. Brownstein, S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 1.
- [71] W. P. Kraemer, V. Spirko, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *147*, 526.
- [72] C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch Lit. [46].
- [73] G. Fraenkel, W. E. Beckenbaugh, P. P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6878.
- [74] Für eine Übersicht siehe E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [75] a) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197; b) E. Weiss, G. Hencken, *ibid.* **1970**, *21*, 265; c) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79; d) E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629; e) *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 650; f) E. Weiss, G. Sauermann, G. Thirase, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 74.
- [76] a) E. Weiss, G. Sauermann, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 265; b) W. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 1; c) E. Weiss, G. Sauermann, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 133.
- [77] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717.
- [78] Analoge Basissätze wie in Lit. [42] für die Alkalimetallspezies: C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [79] J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 346.
- [80] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 1.
- [81] H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 273.
- [82] D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193.
- [83] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2174.
- [84] K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1224.
- [85] F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 127.
- [86] U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1201.
- [87] a) H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3422; b) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, M. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 104; c) U. Schümann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 299; d) D. Seebach, T. Maetzke, R. K. Hynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 299.
- [88] a) S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 825; b) H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *ibid.* **1990**, *102*, 1095 bzw. **1990**, *29*, 1042.
- [89] a) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2848; b) P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, G. W. Spitznagel, R. Janoscheck, G. Winkelhofer, *Organometallics* **1986**, *5*, 79; c) C. Lambert, P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6377.
- [90] W. Neugebauer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1983**.
- [91] W.-K. Li, *Croat. Chem. Acta* **1988**, *61*, 833.
- [92] C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [93] C. Schade, P. von R. Schleyer, M. Geißler, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 902.
- [94] Quantenchemisches Archiv der Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht.