

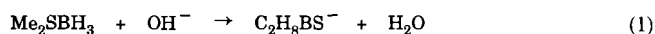
- Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228–2232; f) J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657–664; g) M. S. Morton, J. P. Selegue, A. Carillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 4664–4666.
- [9] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 790–791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 798–799; b) M. Lazraq, J. Escudé, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *ibid.* **1988**, *100*, 885–887 bzw. **1988**, *27*, 828–830.
- [10] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546–547.
- [11] L. Zsolnai, H. Prizkow, ORTEP-Program for Personal Computer, Universität Heidelberg, **1994**.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm), Graphit-Monochromator,  $T = 163(2)$  K, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 86 [13]), Verfeinerung an  $F^2$  (SHELXL 93 [14]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffpositionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren ( $U_{\text{iso}} = 0.08 \times 10^4$  pm<sup>2</sup>) geometrisch fixiert, jedoch mit freier Rotation der Methylgruppen,  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ,  $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100297“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033, E-mail: deposit@chemchrys.cam.ac.uk). **4a**: Kristalldimensionen  $0.48 \times 0.36 \times 0.24$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1629.8(4)$ ,  $b = 1283.6(5)$ ,  $c = 1796.2(8)$  pm,  $\beta = 101.70(3)^\circ$ ,  $V = 3680(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.137 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 0.984$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1368$ ,  $2.56^\circ \leq 2\theta \leq 54.92^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ , 5500 gemessene Reflexe, davon 5207 symmetrieunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0316$ ), 5197 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 345 verfeinerte Parameter, GOF ( $F^2$ ) = 1.053,  $R_1 = 0.0360$ ,  $wR_2 = 0.0874$ , max./min. Restelektronendichte  $0.497/-0.313 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>. **4b**: Kristalldimensionen  $0.45 \times 0.36 \times 0.24$  mm, monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 1140.6(2)$ ,  $b = 1948.3(8)$ ,  $c = 1802.5(6)$  pm,  $\beta = 104.08(2)^\circ$ ,  $V = 3885(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.156 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 0.801$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1440$ ,  $4.18^\circ \leq 2\theta \leq 54.88^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 14$ ,  $0 \leq k \leq 25$ ,  $-23 \leq l \leq 22$ , 4661 gemessene Reflexe, davon 4659 symmetrieunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0142$ ), 4651 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 2 Restraints (Ursprungsfixierung), 345 verfeinerte Parameter, GOF ( $F^2$ ) = 1.061,  $R_1 = 0.0529$ ,  $wR_2 = 0.1238$ , max./min. Restelektronendichte  $1.349/-2.409 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>. **4c**: Kristalldimensionen  $0.48 \times 0.24 \times 0.18$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1239.8(3)$ ,  $b = 1873.4(4)$ ,  $c = 1693.4(5)$  pm,  $\beta = 103.54(2)^\circ$ ,  $V = 3824(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 4.558$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1568$ ,  $4.02^\circ \leq 2\theta \leq 54.90^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 18$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ , 7590 gemessene Reflexe, davon 7298 symmetrieunabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0763$ ), 5476 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$  nach Absorptionskorrektur DIFABS [15] (min. 0.786, max. 1.423,  $\varnothing 1.011$ ), 345 verfeinerte Parameter, GOF ( $F^2$ ) = 1.170,  $R_1 = 0.0436$ ,  $wR_2 = 0.1097$ , max./min. Restelektronendichte  $3.420/-2.672 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [16] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639–641; R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*; 203–209.
- [17] H. Braunschweig, R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1311–1312.
- [18] Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2573–2574.
- [19] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.

## $\alpha$ -CH-Acidität und Reaktivität von Lewis-Säure-Base-Komplexen in der Gasphase\*\*

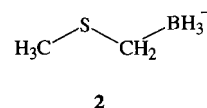
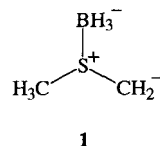
Jianhua Ren, Derek B. Workman und Robert R. Squires\*

Die Katalyse durch Lewis-Säuren ist eine leistungsfähige Methode zum Beschleunigen vieler verschiedenartiger organischer und metallorganischer Reaktionen. Neuere Arbeiten mit chiralen Lewis-Säuren bewiesen das enorme Potential, das dieser Ansatz für die katalytische asymmetrische Induktion bietet.<sup>[1]</sup> Eine wesentliche Komponente des allgemeinen Mechanismus der Katalyse durch Lewis-Säuren ist deren Koordination an das Substrat und die daraus resultierende Aktivierung von dessen reaktiven Stellen.<sup>[2]</sup> Diese Aktivierung kann sich unter anderem in erhöhter Elektrophilie einer Carbonylgruppe, erhöhter Brønsted-Acidität von  $\alpha$ -C-H-Bindungen oder verstärkter Dienophilie einer Alkenylkomponente im Substrat zeigen. Wir interessieren uns für quantitative Modelle der Aktivierung durch Lewis-Säuren und wollen die Gasphasenchemie von Ionen nutzen, um Veränderungen fundamentaler physikalischer Eigenschaften wie Acidität, Basizität und Bindungsenergie während der Koordination eines Moleküls durch eine Lewis-Säure zu bestimmen. Hier beschreiben wir Studien zur Chemie der negativen Ionen einer Reihe typischer Lewis-Säure-Base-Komplexe in der Gasphase:  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{NBH}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{PBH}_3$  und  $\text{Et}_3\text{NBH}_3$ . Wir zeigen, daß die  $\alpha$ -CH-Aciditäten in den Komplexen bis zu  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher sind als in den unkomplexierten Molekülen und daß die Deprotonierung solcher  $\alpha$ -CH-Gruppen stabile, dipolstabilisierte Carbanionen ergibt.<sup>[3]</sup> Weiterhin fanden wir, daß die Koordination durch  $\text{BH}_3$  Substitutions- und Eliminierungsreaktionen an den Alkylgruppen der Lewis-Basen initiiert, die den unkomplexierten Molekülen entweder kinetisch oder thermodynamisch nicht zugänglich sind.

Die Experimente wurden bei Raumtemperatur in einer Dreifach-Quadrupol-Apparatur mit Nachleuchten im abklingenden strömenden Plasma durchgeführt.<sup>[4]</sup> Die Gasphasenreaktion zwischen  $\text{OH}^-$  und den Kopfdämpfen, die einer 10 M Lösung von  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$  in  $\text{Me}_2\text{S}$  entnommen wurden, ergab ein Ion mit der Formel  $\text{C}_2\text{H}_8\text{BS}^-$  [Gl. (1)]; darüber hinaus wurde aus dem



in der Probenmischung enthaltenen Diboran eine Reihe von  $\text{B}_n\text{H}_m^-$ -Ionen ( $n = 1-3$ ,  $m = 4-10$ ) gebildet. Wahrscheinliche Strukturen für das Ion  $\text{C}_2\text{H}_8\text{BS}^-$  sind das Carbanion **1**, das durch einfache Deprotonierung von  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$  gebildet wird, oder das Alkylborat-Ion **2**, das durch Umlagerung aus **1** hervor-



[\*] Prof. R. R. Squires, J. Ren  
Department of Chemistry, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907 (USA)  
Telefax: Int. + 765/494-0239  
E-mail: squires@vm.cc.purdue.edu  
Dr. D. B. Workman  
Delco Electronics, Kokomo, IN 46902 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

gehen könnte. Nach ab-initio-Berechnungen auf dem G2(MP2)-Theorieniveau<sup>[5]</sup> sollte die Energie von **2** 28 kcal mol<sup>-1</sup> geringer sein als die von **1**, aber die unimolekulare Umlagerung von **1** in **2** durch eine 1,2-Verschiebung der Borangruppe hat eine Energiebarriere von 30 kcal mol<sup>-1</sup>.

Wir führten mit dem Produkt der Reaktion (1) Experimente mit stoßinduzierter Dissoziation (CID, collision-induced dissociation) und Ion-Molekül-Reaktionen durch, um seine Struktur zu ermitteln. Das authentische Isomer **2** wurde unabhängig aus B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub><sup>-</sup> (gebildet durch Deprotonierung von Me<sub>2</sub>S mit NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) synthetisiert. Bei der stoßinduzierten Dissoziation mit geringer Energie lieferten die beiden Ionen unter identischen Bedingungen im Dreifach-Quadrupol-Analysator unterschiedliche Fragment-Ionen-Spektren (Abb. 1). Drei Produkt-

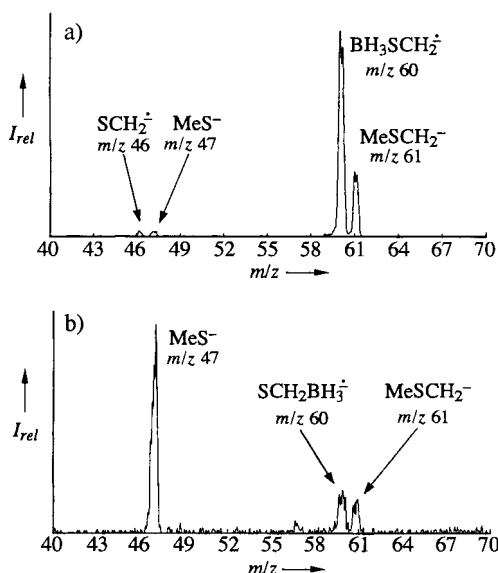


Abb. 1. Massenspektren nach stoßinduzierter Dissoziation von a) MeS(BH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub><sup>-</sup>, dem Produkt von Reaktion (1), und b) MeSCH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub><sup>-</sup>, das bei der Reaktion von MeSCH<sub>2</sub><sup>-</sup> mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> entsteht. Der Argondruck betrug 7 × 10<sup>-5</sup> Torr, und die Zentralpunktsstoßenergie lag bei 3.5 eV.

Ionen sind beiden Spektren gemeinsam, aber die relativen Intensitäten sind ziemlich verschieden. So ist der Verlust eines Methylradikals die dominierende Fragmentierung bei C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>BS<sup>-</sup> (Abb. 1a), beim Ion **2** dagegen relativ unbedeutend; dieses fragmentiert vor allem durch heterolytische Spaltung und liefert dabei MeS<sup>-</sup> (Abb. 1b). Die qualitativen Unterschiede zwischen den beiden CID-Spektren zeigen deutlich, daß das bei der Reaktion (1) gebildete C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>BS<sup>-</sup>-Ion nicht das Alkylborat-Isomer **2** ist.

Der zwingendste Beweis für die Struktur **1** resultiert aus den Ergebnissen von H/D-Austausch-Experimenten.<sup>[6]</sup> Die Reaktion von C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>BS<sup>-</sup> mit D<sub>2</sub>O oder CH<sub>3</sub>OD im Strömungsrohr führt zu maximal fünf sequentiellen H/D-Austauschreaktionen (Abb. 2). Das deutet klar auf die Struktur **1** hin, die fünf austauschbare Wasserstoffatome aufweist. Dagegen geht das authentische MeSCH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion keinen H/D-Austausch ein, weil es keine wasserstofftragenden carbanionischen Zentren enthält.

Die Struktur **1** wird außerdem durch Reaktionen des Ions C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>BS<sup>-</sup> mit anderen Lewis-Säuren wie CO<sub>2</sub>, BEt<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub> gemäß Schema 1 zum Addukt oder zum Produkt einer elektrophilen Substitution bestätigt; mit der stärkeren Lewis-Säure CS<sub>2</sub> tritt nur Substitution ein. Dagegen reagiert das Isomer **2** mit diesen Reagentien überhaupt nicht. Somit deuten die CID-Resultate und die beobachtete Reaktivität darauf hin, daß die

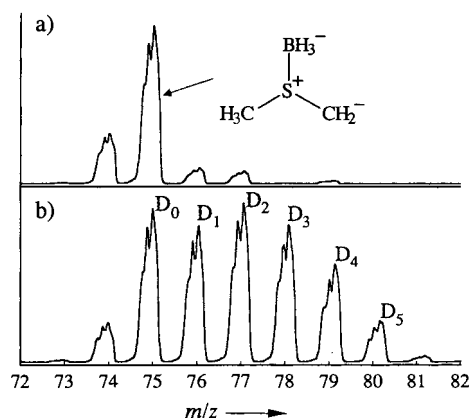
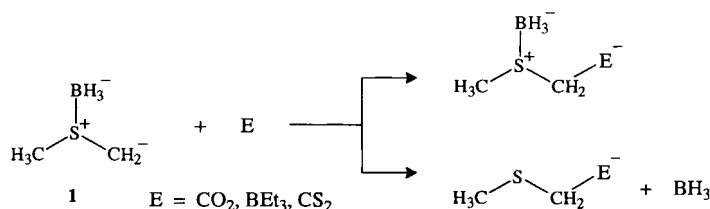


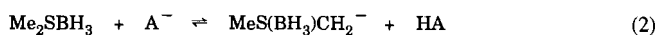
Abb. 2. Massenspektren, die die H/D-Austauschreaktionen zwischen D<sub>2</sub>O und MeS(BH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub><sup>-</sup> illustrieren. a) Spektrum ohne D<sub>2</sub>O, b) Spektrum nach Zugabe von D<sub>2</sub>O; D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub>, etc. geben an, wie viele H-Atome durch D-Atome ersetzt wurden.



Schema 1. Reaktivität des Produkts von Reaktion (1) gegenüber Elektrophilen.

Deprotonierung von Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> in der Gasphase ein stabiles Carbanion MeS(BH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub><sup>-</sup> liefert.

Die hier vorgestellte Studie wurde ursprünglich zum Teil durch unsere frühere Beobachtung<sup>[7]</sup> angeregt, daß Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> durch solche anionischen Basen leicht deprotoniert wird, die zu schwach sind, um unkomplexiertes Me<sub>2</sub>S (ΔH<sub>Säure</sub> = 393.2 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>) zu deprotonieren. Das bedeutet, daß die α-CH-Acidität von Me<sub>2</sub>S durch die Boran-Koordination am Schwefelatom erhöht wird. Um das Ausmaß der Aciditäts-Erhöhung zu ermitteln, bestimmten wir die Gasphasen-Acidität von Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> mit Hilfe der „Klammer“-Methode.<sup>[9]</sup> Die Reaktionen von Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> mit einer Reihe anionischer Basen bekannter Basizität<sup>[8]</sup> und die Reaktionen von MeS(BH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub><sup>-</sup> mit den korrespondierenden Säuren bekannter Gasphasen-Acidität ergaben hinsichtlich der Vorzugsrichtung des Protonentransfers [Gl. (2)] ein übereinstimmendes Verhalten. Nach die-

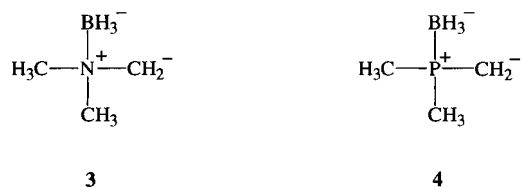


sen Experimenten gilt für die Gasphasen-Acidität von Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> ΔG<sub>Säure</sub> = (364.3 ± 2.0) kcal mol<sup>-1</sup>; dies entspricht ΔH<sub>Säure</sub> = (372.5 ± 2.0) kcal mol<sup>-1</sup> bei 298 K.<sup>[10]</sup> Die aus G2(MP2)-Berechnungen resultierende Acidität ΔH<sub>Säure</sub> von 373.4 kcal mol<sup>-1</sup> stimmt mit dem experimentellen Ergebnis gut überein.

Somit ist Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> eine um 20 kcal mol<sup>-1</sup> stärkere Säure als unkomplexiertes Me<sub>2</sub>S; das entspricht einem Unterschied der Gleichgewichtskonstanten der Säuredissoziation von rund 10<sup>15</sup>. Die Gasphasen-Acidität von Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> ist nahezu identisch mit derjenigen des isoelektronischen Moleküls Dimethylsulfoxid (DMSO, ΔH<sub>Säure</sub> = 373.5 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>) und vermutlich auf dieselben dipolaren Effekte zurückzuführen.<sup>[11]</sup> G2(MP2)-Berechnungen ergaben für Me<sub>2</sub>S und Me<sub>2</sub>SBH<sub>3</sub> C-H-Bindungsenergien von 94.5 bzw. 98.7 kcal mol<sup>-1</sup> sowie für die

Radikale  $\text{MeSCH}_2$  und  $\text{MeS}(\text{BH}_3)\text{CH}_2$  Elektronenaffinitäten von 13.8 bzw. 38.6 kcal mol<sup>-1</sup>. Damit ist die Erhöhung der Acidität zum größten Teil auf den Anstieg der Elektronenaffinität zurückzuführen, der die Komplexbildung durch  $\text{BH}_3$  begleitet.

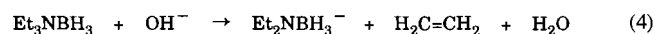
Analoge Resultate wurden für die flüchtigen Amin- und Phosphankomplexe  $\text{Me}_3\text{NBH}_3$  bzw.  $\text{Me}_3\text{PBH}_3$  erhalten. Beide Spezies können durch anionische Basen deprotoniert werden, wobei Produkt-Ionen entstehen, deren Reaktivitäten mit den dipolstabilisierten Carbanionen **3** bzw. **4** als Strukturvorschlag



übereinstimmen. Beispielsweise treten bei beiden Carbanionen bis zu acht H/D-Austauschvorgänge auf, wenn  $\text{D}_2\text{O}$  zugesetzt wird; zudem reagieren beide Ionen in elektrophilen Additionen und/oder Substitutionen ähnlich denen von Schema 1. Das Auftreten des Carbanions **3** ist bedeutsam, weil das unkomplexierte  $\alpha$ -Aminocarbanion  $\text{Me}_2\text{NCH}_2^-$  unbekannt ist; man hält es zudem in bezug auf eine Elektronenabgabe für thermodynamisch instabil.<sup>[12]</sup> Organolithiumreagentien analog zum Ion **4** finden inzwischen Anwendung für die asymmetrische Synthese von  $\text{C}_2$ -symmetrischen, *P*-chiralen Diphosphanen.<sup>[13]</sup>

Säure-Base-Klammer-Messungen ergaben für  $\text{Me}_3\text{NBH}_3$  und  $\text{Me}_3\text{PBH}_3$  Gasphasen-Aciditäten ( $\Delta H_{\text{Säure}}$ ) von  $(393 \pm 2)$  bzw.  $(374 \pm 2)$  kcal mol<sup>-1</sup>, d.h. die Boran-Koordination führt zu einem Anstieg der Acidität um über 15 kcal mol<sup>-1</sup> bei  $\text{Me}_3\text{N}$  ( $\Delta H_{\text{Säure}} > 404$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[14]</sup>) und um 17 kcal mol<sup>-1</sup> bei  $\text{Me}_3\text{P}$  ( $\Delta H_{\text{Säure}} = (391.1 \pm 2.1)$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[15]</sup>). Die Aciditäts-Steigerungen in diesen Komplexen ähneln jenen, die wir bei  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$  gefunden haben, und ihre absoluten Aciditäten sind im wesentlichen dieselben wie die auf dem B3LYP/cc-pVTZ-Niveau für die isoelektronischen Amin- bzw. Phosphanoxide berechneten:  $\Delta H_{\text{Säure}}(\text{Me}_3\text{NO}) = 389$ ,  $\Delta H_{\text{Säure}}(\text{Me}_3\text{PO}) = 375$  kcal mol<sup>-1</sup>.

Die Boran-Koordination am Heteroatom steigert auch die Reaktivität der Alkylsubstituenten. Das zeigt sich z. B. am Auftreten einer neuen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zwischen  $\text{F}^-$  und  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$  [Gl. (3)] und einer der Hoffmann-Eliminierung ähnlichen Reaktion von  $\text{Et}_3\text{NBH}_3$  mit  $\text{OH}^-$  [Gl. (4)]. Zum Vergleich:  $\text{F}^-$  rea-



giert in der Gasphase überhaupt nicht mit unkomplexiertem  $\text{Me}_2\text{S}$ , und die  $\text{OH}^-$ -induzierte Ethen-Eliminierung aus unkomplexiertem  $\text{Et}_3\text{N}$  ist mit 14 kcal mol<sup>-1</sup> endotherm<sup>[8]</sup> und tritt bei Raumtemperatur nicht ein. Aus der Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen  $\text{OH}^-$  und  $\text{Me}_3\text{NBH}_3$  kein  $\text{Me}_2\text{NBH}_3^-$  gebildet wird, folgt, daß  $\text{Et}_2\text{NBH}_3^-$  durch Eliminierung und nicht durch Substitution entsteht. Bei keiner der beiden Reaktionen [Gl. (3), (4)] wird das Produkt einer Protonenabspaltung beobachtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Komplexbildung von Methylsulfiden, -aminen und -phosphanen mit  $\text{BH}_3$

einen drastischen Anstieg der Gasphasen-Acidität der  $\alpha$ -C-H-Bindungen hervorruft, der 11–20 kcal mol<sup>-1</sup> ausmacht, und daß die Deprotonierung von Boran-Lewis-Base-Komplexen in der Gasphase zu stabilen Carbanionen führt, die sich nicht in die stabileren „Borat“-Formen umlagern. Die Boran-Koordination an ein Heteroatom ermöglicht auch neue Reaktionen der Alkylsubstituenten dieses Heteroatoms, beispielsweise  $\alpha$ -Substitution und  $\beta$ -Eliminierung.

Eingegangen am 16. April 1997 [Z10356]

**Stichwörter:** Acidität • Carbanionen • Gasphasenchemie • Ion-Molekül-Reaktionen • Lewis-Säuren

- [1] a) D. A. Evans, D. M. Barnes, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 57; b) Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5502; c) D. A. Evans, J. A. Murry, M. C. Kozlowski, *ibid.* **1996**, 118, 5814; d) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *ibid.* **1996**, 118, 3049; e) E. J. Corey, K. A. Cimprich, *ibid.* **1994**, 116, 3151.
- [2] a) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 721; b) Y. Nishigaichi, A. Takuwa, Y. Naruta, K. Maruyama, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7395; c) L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 763; d) H. B. Kagan, O. Riant, *ibid.* **1992**, 92, 1007; e) H. Yamamoto, K. Maruoka, K. Furuta in *Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions* (Hrsg.: D. Schinzer), Kluwer, Dordrecht, **1988**, S. 281.
- [3] P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 275.
- [4] a) S. T. Graul, R. R. Squires, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, 7, 263; b) P. J. Marinelli, J. A. Paulino, L. S. Sunderlin, P. G. Wenthold, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 130, 89.
- [5] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1293.
- [6] a) J. H. Stewart, R. H. Shapiro, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7650; b) C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, G. K. King, R. H. Shapiro, *ibid.* **1978**, 100, 2921.
- [7] D. B. Workman, Dissertation, Purdue University, **1990**.
- [8] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1; aktualisiert: J. E. Bartmess, NIST Std. Ref. Database 19B (Negative Ion energetics Database Ber. 3.00), **1993**.
- [9] J. E. Bartmess, R. T. McIver, Jr. in *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: M. T. Bowers), Academic Press, London, **1979**, S. 87.
- [10]  $\Delta H_{\text{Säure}} = \Delta G_{\text{Säure}} + T\Delta S_{\text{Säure}}$ . Eine genaue Beschreibung der Berechnung von  $\Delta S_{\text{Säure}}$  mit Hilfe der statistischen Mechanik ist zu finden in: G. E. Davico, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, G. B. Ellison, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2590. Wir möchten darauf hinweisen, daß der erste Term der Gleichung (A2) in dieser Veröffentlichung einen kleinen Setzfehler enthält; er muß richtig lauten  $5/2 R \ln(T)$ .
- [11] a) P. Speers, K. E. Laidig, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9257; b) K. B. Wiberg, H. Castejon, *ibid.* **1994**, 116, 10489.
- [12] K. M. Downard, J. C. Sheldon, J. H. Bowie, D. E. Lewis, R. N. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8112.
- [13] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9075.
- [14] G. I. Mackay, R. S. Hemsworth, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 1624.
- [15] S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 837. Grabowski et al. geben einen Wert von  $(384.2 \pm 3.2)$  kcal mol<sup>-1</sup> an, der auf Klammer-Experimenten beruht (J. J. Grabowski, P. D. Roy, R. Leone, *ibid.* **1988**, 1627). Jedoch folgt aus B3LYP/cc-pVTZ- und CBS-4-Berechnungen für isodesmische Reaktionen  $\Delta H_{\text{Säure}}(\text{PMe}_3) = 390$  kcal mol<sup>-1</sup>; dies stützt unseren höheren Wert.