

## Substituenteneffekte

DOI: 10.1002/ange.200501633

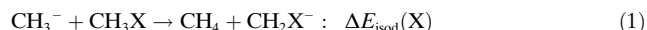
 **$\alpha$ -Stabilisierung von Carbanionen: Fluor übertrifft die schwereren Halogene\*\***

F. Matthias Bickelhaupt,\* Holger L. Hermann und Gernot Boche\*

Professor Rolf Huisgen zum 85. Geburtstag gewidmet

Carbanionen – genauer: metallorganische Verbindungen davon – gehören zu den wichtigsten Reagentien in der organischen Synthese.<sup>[1–3]</sup> Gasphasenexperimente<sup>[4]</sup> und theoretische Untersuchungen<sup>[5]</sup> haben wesentlich zum besseren Verständnis beigetragen, wie Basizität und Stabilität eines nackten Carbanions  $\text{CH}_2\text{X}^-$  vom  $\alpha$ -Substituenten X beeinflusst werden. So kam man zu dem Schluss, dass Substituenten der 3. Periode, z. B. Cl und SH, sowie solche höherer Perioden die Protonenaffinität (PA) von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  erheblich stärker

vermindern als solche der 2. Periode wie F und OH. Dies ergab sich aus dem Trend in  $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$  der isodesmischen Reaktion [Gl. (1)], d. h. dem Protonentransfer von  $\text{CH}_3\text{X}$  auf  $\text{CH}_3^-$ .



Hierbei entspricht die Reaktionsenergie  $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$  der Differenz der Protonenaffinitäten von  $\text{CH}_3^-$  und  $\text{CH}_2\text{X}^-$  [Gl. (2)]:

$$\Delta E_{\text{isod}}(\text{X}) = \text{PA}(\text{CH}_2\text{X}^-) - \text{PA}(\text{CH}_3^-) \quad (2)$$

Beim Übergang von einem Substituenten der 2. zu einem der 3. Periode wird  $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$  um 10 bis 20 kcal mol<sup>-1</sup> exothermer. Dementsprechend sinkt die Basizität, die als Protonenaffinität  $\text{PA}(\text{CH}_2\text{X}^-)$  gemessen wird. Die allgemein akzeptierte Erklärung hierfür ist, dass Substituenten der 3. Periode (und solche höherer Perioden) ein Carbanion besser stabilisieren als solche der 2. Periode, weil ihre stärkere C-X-Bindung zu mehr Stabilisierung führt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Substituenten der 3. Periode (und höherer Perioden) elektropositiver sind und eine größere Polarisierbarkeit aufweisen als solche der 2. Periode (z. B. Cl im Vergleich zu F).<sup>[4,5]</sup> Dass z. B. SH ein Carbanion besser stabilisiert als OH, wird außerdem auf den  $\sigma^*$ -Effekt zurückgeführt, d. h. auf die effektivere Hyperkonjugation mit dem im Vergleich zum  $\sigma_{\text{O-H}}^*$ -Orbital niedriger liegenden  $\sigma_{\text{S-H}}^*$ -Orbital.<sup>[5c,d,f,g]</sup>

Im Folgenden zeigen wir anhand quantenchemischer Rechnungen, dass die Vorstellung von der besseren Stabilisierung eines Carbanions  $\text{CH}_2\text{X}^-$  durch Elemente der 3. Periode (und höherer Perioden) bei den Halogenen nicht zutrifft: Fluor stabilisiert besser als Chlor, Brom und Iod, wobei dieses Ergebnis kein Widerspruch zu der beobachteten Abnahme der Basizität entlang dieser Reihe darstellt. Dieser Befund ergibt sich aus der Berechnung und Analyse der C-X-Bindungsenergien  $\Delta E_{\text{A}}(\text{X})$  im Anion  $\text{CH}_2\text{X}^-$ , die eine Aussage über den Einfluss der Halogensubstituenten auf die Stabilität von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  liefern. Außerdem untersuchten wir die  $\alpha$ -Stabilisierung von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  durch Substituenten der 14. Gruppe ( $\text{CH}_3$  und  $\text{SiH}_3$ ), der 15. Gruppe ( $\text{NH}_2$  und  $\text{PH}_2$ ) und der 16. Gruppe ( $\text{OH}$  und  $\text{SH}$ ) sowie die Bedeutung des  $\sigma_{\text{X-H}}^*$ -Effekts in diesen Fällen. Dazu wurde das Amsterdam-Density-Functional(ADF)-Programm auf dem BP86/TZ2P-Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet.<sup>[6,7]</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefasst.

In Übereinstimmung mit früheren experimentellen und theoretischen Resultaten<sup>[4,5]</sup> sinkt die Protonenaffinität von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  entlang der Reihe  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , wie man aus der zunehmenden Exothermie von  $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$  (in kcal mol<sup>-1</sup>) [siehe Gl. (2)] von  $\text{X} = \text{F}$  (–6.5) über Cl (–20.5) und Br (–24.9) zu I (–31.0) ersehen kann (BP86/TZ2P-Niveau) (Tabelle 1). Vergleichende MP2-Rechnungen bestätigen dieses Ergebnis (Tabelle 1).<sup>[8]</sup> Dieser Trend folgt jedoch nicht aus einer zunehmenden  $\alpha$ -Stabilisierung, das hieße einer zunehmend stärkeren C-X-Bindung zwischen dem Radikalanion  $\text{CH}_2^-$  und dem Substituenten  $\text{X}^{\cdot}$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  entlang der Reihe F, Cl, Br, I. Vielmehr zeigt die C-X-Bindungsstärke

[\*] Dr. F. M. Bickelhaupt  
Afdeling Theoretische Chemie  
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-598-7629  
E-mail: fm.bickelhaupt@few.vu.nl  
Dr. H. L. Hermann, Prof. Dr. G. Boche  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-8917  
E-mail: boche@chemie.uni-marburg.de

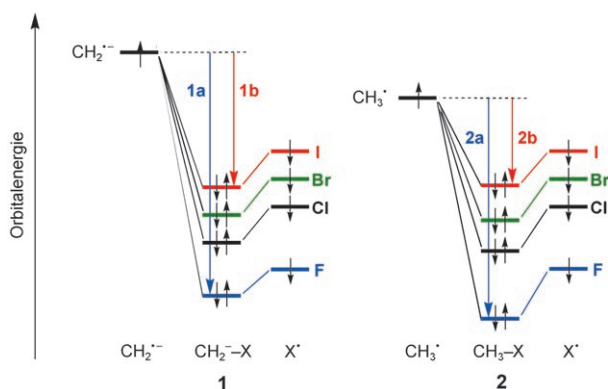
[\*\*] Wir danken der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO-CW), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) für finanzielle Unterstützung.

**Tabelle 1:** Homolytische C-X-Bindungsenergien  $\Delta E_A(X)$  und  $\Delta E_N(X)$  von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  bzw.  $\text{CH}_3\text{X}$  (in kcal mol<sup>-1</sup>) und SOMO-Energien  $\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$  von X (in eV).<sup>[a]</sup>

X	$\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$	$\Delta E_A(X)$	$\Delta E_N(X)$	$\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$	$\Delta E_{\text{isod}}(X)^{[b]}$	$\Delta E_{\text{isod}}(X), \text{MP2}^{[b]}$
F	-13.8	-117.0	-119.2	2.2	-6.5	-7.1
Cl	-10.1	-97.4	-85.6	-11.8	-20.5	-19.1
Br	-9.2	-91.5	-75.3	-16.2	-24.9	-22.5
I	-8.3	-86.4	-64.1	-22.3	-31.0	-27.5
H	-7.6	-103.2	-111.9	8.7	0.0	0.0
OH	-10.1 <sup>[c]</sup>	-91.0 <sup>[d]</sup>	-97.2	6.2	-2.5	-1.4
SH	-7.9 <sup>[c]</sup>	-93.3 <sup>[d]</sup>	-75.9	-17.4	-26.1	-19.5
NH <sub>2</sub>	-7.6 <sup>[c]</sup>	-76.7 <sup>[d]</sup>	-89.1	12.4	3.7	0.2
PH <sub>2</sub>	-6.1 <sup>[c]</sup>	-91.0 <sup>[d]</sup>	-71.9	-19.1	-27.8	-22.6
CH <sub>3</sub>	-5.5 <sup>[c]</sup>	-83.2	-93.2	10.0	1.3	1.9
SiH <sub>3</sub>	-5.4 <sup>[c]</sup>	-107.3	-86.1	-21.2	-29.9	-24.8

[a] Berechnet auf dem BP86/TZ2P-Niveau<sup>[6,7]</sup> mit Ausnahme der Werte in der letzten Spalte, die auf dem MP2(full)-Niveau berechnet wurden und ZPE-Korrekturen enthalten.<sup>[8]</sup> [b] Isodesmische Reaktionsenergie, siehe Gleichungen (1), (2) und (6). [c] SOMO-Energie für die Gleichgewichtsstruktur von X<sup>•</sup>. [d] Berechnet für das jeweils stabilste Konformer (Y für  $\text{CH}_2\text{OH}^-$ , W für  $\text{CH}_2\text{SH}^-$ ,  $\Psi$  für  $\text{CH}_2\text{NH}_2^-$ ,  $\Psi$  für  $\text{CH}_2\text{PH}_2^-$ ). Die entsprechenden Resultate für die weniger stabilen Konformere weichen lediglich um 2 bis 3 kcal mol<sup>-1</sup> ab (W für  $\text{CH}_2\text{OH}^-$ , Y für  $\text{CH}_2\text{SH}^-$ , X für  $\text{CH}_2\text{NH}_2^-$ , X für  $\text{CH}_2\text{PH}_2^-$ ).

$\Delta E_A(X)$  (in kcal mol<sup>-1</sup>) in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  exakt den gegenläufigen Trend: Sie sinkt kontinuierlich von F (-117.0) über Cl (-97.4) und Br (-91.5) nach I (-86.4) (Tabelle 1). Damit nimmt auch die  $\alpha$ -Stabilisierung von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  durch die Halogene in dieser Reihenfolge ab. Laut Bindungsanalysen<sup>[7]</sup> wird dieser Trend in erster Linie von der von F nach I abnehmenden Stabilisierung bei der Bildung der C-X-Elektronenpaarbindung bestimmt. Diese ist wiederum auf die von F nach I abnehmende Elektronegativität des Halogenatoms – genauer: die von F nach I zunehmende Energie des  $np$ -Atomorbitals, das das Radikalelektron in X<sup>•</sup> trägt – zurückzuführen.<sup>[9]</sup> In Abbildung 1 ist dieser Befund graphisch dar-



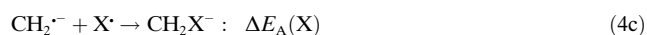
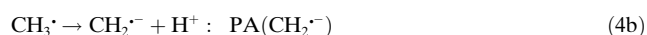
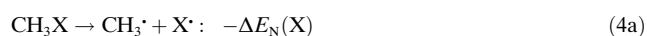
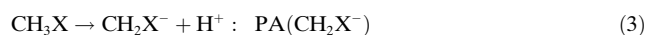
**Abbildung 1.** Orbitalwechselwirkungsdiagramm für die Bildung der C-X-Elektronenpaarbindung in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  (1) und  $\text{CH}_3\text{X}$  (2) mit X = F (blau), Cl (schwarz), Br (grün) und I (rot).

gestellt, wobei die Situation für X = F mit **1a** und für X = I mit **1b** markiert ist; die Fälle X = Cl und Br liegen entsprechend dazwischen.

Die wesentliche Frage ist nun, weshalb  $\text{CH}_2\text{X}^-$  entlang der Reihe F, Cl, Br, I immer weniger basisch wird. Von Brauman und Mitarbeitern stammt die Feststellung, dass die

Stabilität eines Carbanions nur dann mit seiner von isodesmischen Reaktionen [siehe Gl. (1) und (2)] abgeleiteten Basizität in Einklang ist, wenn man annimmt, dass die Substituenten diese Reaktionen vornehmlich durch ihren Effekt auf die Anionen beeinflussen.<sup>[4a]</sup> Genau hier liegt das Problem bei den Halogensubstituenten X: Um zu verstehen, weshalb  $\text{CH}_2\text{X}^-$  von F nach I weniger basisch wird, genügt es nicht, nur die Stabilisierung des Radikalanions  $\text{CH}_2^{\cdot-}$  durch X<sup>•</sup> (d.h. die C-X-Bindungsstärke  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$ ) zu berücksichtigen, vielmehr muss man auch die Stabilisierung des Methylradikals  $\text{CH}_3^{\cdot}$  durch X<sup>•</sup> mit einbeziehen (d.h. die C-X-Bindungsstärke  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$ ). Man erkennt dies aus der

Aufspaltung der Dissoziationsreaktion (3) der konjugierten Säure  $\text{CH}_3\text{X}$  in die drei Teilreaktionen (4a–c):



Somit hängt die PA von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  sowohl von der PA des Radikalanions  $\text{CH}_2^{\cdot-}$  als auch von der unterschiedlichen Stabilisierung von  $\text{CH}_2^{\cdot-}$  und  $\text{CH}_3^{\cdot}$  durch X<sup>•</sup> ab – das heißt von den C-X-Bindungsstärken  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  und  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$  [Gl. (5)].

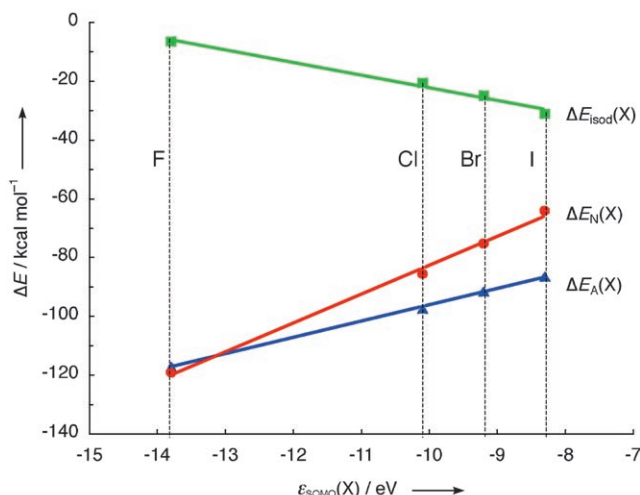
$$\text{PA}(\text{CH}_2\text{X}^-) = \text{PA}(\text{CH}_2^{\cdot-}) + \Delta E_A(X) - \Delta E_N(X) \quad (5)$$

Ähnliches gilt für die isodesmische Reaktionsenergie  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ : Sie ist nicht nur abhängig von der unterschiedlichen Stabilisierung von  $\text{CH}_2^{\cdot-}$  durch H<sup>•</sup> und X<sup>•</sup> (d.h. der Differenz der C-H- und C-X-Bindungsenergien  $\Delta E_A(\text{H})$  in  $\text{CH}_3^{\cdot}$  und  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$ ), sondern auch von der unterschiedlichen Stabilisierung des Methylradikals  $\text{CH}_3^{\cdot}$  durch H<sup>•</sup> und X<sup>•</sup> (d.h. der Differenz der C-H- und C-X-Bindungsenergien  $\Delta E_N(\text{H})$  in  $\text{CH}_4$  und  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$ ) [Gl. (6)].

$$\Delta E_{\text{isod}}(X) = [\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)] - [\Delta E_A(\text{H}) - \Delta E_N(\text{H})] \quad (6)$$

In der hier untersuchten Verbindungsreihe ist  $\Delta E_A(\text{H}) - \Delta E_N(\text{H})$  eine Konstante mit dem Wert +8.7 kcal mol<sup>-1</sup>. Der Trend der isodesmischen Reaktionsenergie  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$  wird somit durch  $\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$  bestimmt, d.h. durch den unterschiedlichen Einfluss, den die Substituenten X = F, Cl, Br und I auf die C-X-Bindungsstärken  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  und  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$  ausüben. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, folgt die C-X-Bindungsenergie  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$  exakt demselben Trend wie die oben diskutierte C-X-

Bindungsenergie  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$ . Der entscheidende Unterschied ist aber, dass  $\Delta E_N(X)$  (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_3\text{X}$  von F (–119.2) über Cl (–85.6) nach Br (–75.3) und I (–64.1) deutlich stärker abnimmt als  $\Delta E_A(X)$  (siehe Tabelle 1, in der auch die Differenzen  $\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$  angegeben sind).<sup>[10]</sup> Ursache für den Trend bei  $\text{CH}_3\text{X}$  ist wiederum die unterschiedliche Energie des  $np$ -Atomorbitals des Halogens, hier in seiner Wechselwirkung mit  $\text{CH}_3$ . In Abbildung 1 ist die Situation für  $\text{CH}_3\text{F}$  als **2a** und die für  $\text{CH}_3\text{I}$  als **2b** gekennzeichnet;  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{Br}$  liegen dazwischen.<sup>[10]</sup> Die (nahezu) lineare Abhängigkeit der Energien  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ ,  $\Delta E_A(X)$  und  $\Delta E_N(X)$  von der SOMO-Energie  $\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$  ist aus Abbildung 2 zu ersehen. Man erkennt unmittelbar, dass



**Abbildung 2.** Isodesmische Reaktionsenergien  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$  [siehe Gl. (6)] sowie C-X-Bindungsenergien  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$  und  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  als Funktion der Energie  $\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$  des einfach besetzten Orbitals (SOMO) der Halogene X = F, Cl, Br und I.

die PA von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  von F bis I nicht deshalb abnimmt, weil die  $\alpha$ -Stabilisierung des Anions  $\Delta E_A(X)$  in dieser Reihenfolge zunimmt, sondern weil sie langsamer abnimmt als die C-X-Bindungsstärke  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$ .<sup>[11]</sup>

Außer den Substituenten F, Cl, Br und I der 17. Gruppe wurden auch solche der Gruppen 16, 15 und 14 hinsichtlich ihres Effekts auf die Basizität und  $\alpha$ -Stabilisierung von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  untersucht. In allen Fällen sinkt die PA von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  beim Übergang vom Substituenten X der 2. zu dem der 3. Periode, wie der jeweils exothermer werdende  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ -Wert (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) belegt: F (–6.5), Cl (–20.5), siehe oben; OH (–2.5), SH (–26.1);  $\text{NH}_2$  (3.7),  $\text{PH}_2$  (–27.8);  $\text{CH}_3$  (1.3),  $\text{SiH}_3$  (–29.9) (siehe Tabelle 1). Wie oben ausgeführt, wird der Trend von  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$  durch die Differenz der Bindungsenergien  $\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$  bestimmt [Gl. (6)]. Bei den Halogenen nehmen sowohl  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  wie auch  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$  von X = F nach Cl ab, allerdings in unterschiedlichem Maße. In ähnlicher Weise sinken die C-X-Bindungsenergien  $\Delta E_N(X)$  (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) bei den ungeladenen Verbindungen  $\text{CH}_3\text{X}$  der 16., 15. und 14. Gruppe: X = OH (–97.2), SH (–75.9);  $\text{NH}_2$  (–89.1),  $\text{PH}_2$  (–71.9);  $\text{CH}_3$  (–93.2),  $\text{SiH}_3$  (–86.1) (siehe Tabelle 1). Anders als bei den halogensubsti-

tuieren Anionen  $\text{CH}_2\text{X}^-$  nehmen aber die C-X-Bindungsstärken  $\Delta E_A(X)$  (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) bei den Anionen  $\text{CH}_2\text{X}^-$  mit Substituenten X der Gruppen 16–14 beim Übergang von der 2. zur 3. Periode zu: X = OH (–91.0), SH (–93.3);  $\text{NH}_2$  (–76.7),  $\text{PH}_2$  (–91.0);  $\text{CH}_3$  (–83.2),  $\text{SiH}_3$  (–107.3) (siehe Tabelle 1). Bindungsanalysen ergeben, dass diese Zunahme von  $\Delta E_A(X)$  bei X = SH,  $\text{PH}_2$  und  $\text{SiH}_3$  auf den  $\sigma^*$ -Effekt zurückzuführen ist: Beim Übergang von der 2. zur 3. Periode (z. B. von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{SiH}_3$ ) nimmt die Ladungsübertragung des freien Elektronenpaares und des SOMO von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  in die unbesetzten  $\sigma_{\text{X-H}}^*$ -Orbitale des Substituenten X' zu, weil deren Orbitalenergie absinkt und so ein geringerer HOMO-LUMO- bzw. SOMO-LUMO-Abstand resultiert. Außerdem wird der  $\sigma^*$ -Effekt entlang der Gruppen 16, 15 und 14 größer, da die  $\sigma^*$ -Orbitale zunehmend am Zentralatom lokalisiert sind und deren Zahl von 1 auf 3 ansteigt. Daraus ergibt sich, dass die Unterschiede der isodesmischen Reaktionsenergien  $\Delta E_{\text{isod}}(X)$  bei X = OH und SH in erster Linie auf der geringer werdenden C-X-Bindungsenergie  $\Delta E_N(X)$  in  $\text{CH}_3\text{X}$  beruhen, während beim Übergang von X =  $\text{CH}_3$  zu  $\text{SiH}_3$  der dominante Beitrag von der zunehmenden C-X-Bindungsenergie  $\Delta E_A(X)$  in  $\text{CH}_2\text{X}^-$  herrührt, die auf den  $\sigma^*$ -Effekt zurückzuführen ist.

Zusammenfassend sinkt die Basizität des Anions  $\text{CH}_2\text{X}^-$  als Funktion von X in den Gruppen 16 (von OH zu SH), 15 (von  $\text{NH}_2$  zu  $\text{PH}_2$ ) und 14 (von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{SiH}_3$ ), weil die  $\alpha$ -Stabilisierung von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  zunimmt. Grund ist die stärkere Hyperkonjugation mit den  $\sigma_{\text{S-H}}^*$ ,  $\sigma_{\text{P-H}}^*$  und  $\sigma_{\text{Si-H}}^*$ -Orbitalen verglichen mit den  $\sigma_{\text{O-H}}^*$ ,  $\sigma_{\text{N-H}}^*$  und  $\sigma_{\text{C-H}}^*$ -Orbitalen. Demgegenüber beruht die zunehmende Basizität von  $\text{CH}_2\text{X}^-$  entlang der Reihe X = F, Cl, Br, I nicht, wie allgemein angenommen wird, auf einer zunehmenden  $\alpha$ -Stabilisierung  $\Delta E_A(X)$  von  $\text{CH}_2\text{X}^-$ . Vielmehr nimmt  $\Delta E_A(X)$  entlang dieser Reihe ab, aber eben langsamer als die  $\alpha$ -Stabilisierung  $\Delta E_N(X)$  der konjugierten Säure  $\text{CH}_3\text{X}$ .

Eingegangen am 12. Mai 2005,  
veränderte Fassung am 6. September 2005  
Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

**Stichwörter:**  $\alpha$ -Stabilisierung · Bindungstheorie · Carbanionen · Dichtefunktionalrechnungen · Substituenteneffekte

- [1] a) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Part A, 4. Aufl., Kluwer/Plenum, New York, **2001**; b) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**; c) *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**.
- [2] Siehe z. B.: a) M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 214; b) D. M. Hodgson, Y. K. Chung, J. M. Paris, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8664; c) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302; d) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1496; e) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320; f) G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277; g) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046; h) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew.*

- Chem.* **1979**, 91, 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 784; i) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 785.
- [3] a) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 697. Diese Arbeit befasst sich detailliert mit Struktur und Reaktivität der Carbenoide  $\text{LiCH}_2\text{X}$  und  $\text{XZnCH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}$ ) und mit Berechnungen von Modellverbindungen. Dabei wird die wesentliche Bedeutung des Kations ( $\text{Li}^+$  oder  $\text{XZn}^+$ ) deutlich. b) Details zu den Rechnungen: H. Hermann, J. C. W. Lohrenz, A. Kühn, G. Boche, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4109.
- [4] Siehe z.B.: a) B. Römer, G. G. Gatev, M. Zhong, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2919; b) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 837; c) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2273; d) J. E. Bartmess, R. L. Hays, H. N. Khatri, R. N. Misra, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4747; e) NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 11, May 2005 (Hrsg.: R. D. Johnson III), <http://srdata.nist.gov/cccbdb>.
- [5] Siehe z.B.: a) P. M. Mayer, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4918; b) H. J. Castejon, K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3937; c) K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10489; d) A. M. El-Nahas, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1994**, 15, 596; e) C. F. Rodriguez, S. Sirois, A. C. Hopkinson, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4869; f) F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8171; g) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467; h) J. R. Larson, N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 410.
- [6] a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931; b) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391; c) der TZ2P-Basisatz besteht aus Slater-Funktionen (STOs) und ist von Triple- $\zeta$ -Qualität, erweitert um zwei Sätze von Polarisationsfunktionen auf H (2p und 3d), C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br und I (3d und 4f).
- [7] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends in *Rev. Comput. Chem*, Vol. 15 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1–86.
- [8] a) Basissätze für die Ab-initio-MP2(full)//MP2(full)-Rechnungen: 6-311++G(d,p) für H, C, N, O, F, Si, P, S, Cl und (4111/3111/1) mit relativistischem Pseudopotential für Br, I; siehe: A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431; b) die Ab-initio-Rechnungen wurden ausgeführt mit: Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [9] Genau das würde man aufgrund der qualitativen Molekülorbitaltheorie erwarten; vgl. z.B.: a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [10] Dies ist in bester Übereinstimmung mit folgenden Untersuchungen: a) A. Shurki, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 822; b) L. Deng, V. Branchadell, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10645; siehe auch: c) F. M. Bickelhaupt, T. Ziegler, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1996**, 15, 1477.
- [11] Ein Faktor, der dazu führt, dass sich  $\Delta E_A(\text{X})$  entlang  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  langsamer abschwächt als  $\Delta E_N(\text{X})$ , ist die Bindungsüberlappung zwischen C und X, die entlang dieser Reihe bei  $\text{CH}_2\text{X}^-$  stärker zunimmt als bei  $\text{CH}_3\text{X}$  und so dem von den Elektronegativitäten dominierten Trend stärker entgegenwirkt.