

gelegten Anteile selbst — und so wurde weiter verfahren — ergaben dann einen neuen Schmelzling mit einer neuen, aber ähnlichen Schmelzpunktsverteilung.

Die Einzelheiten der eben geschilderten Zonenschmelz-Faktionierung gehen aus Tabelle 1 (s. S. 725) hervor. In der ersten Spalte steht die Nummer der Fraktion, die zonengeschmolzen wurde. Jede Fraktion kann in neun Unterfraktionen aufgeteilt werden, wobei jeder Nummer einer Unterfraktion ein bestimmter Schmelzpunktsbereich zukommt (Tabelle 2). Die Kreuze in Tabelle 1 geben an,

Nr.	0	1	2	3	4	5
Fp °C	> 82	81,5–82	80–81,5	78,5–80	77–78,5	75,5–77

Nr.	6	7	8	9
Fp °C	74–75,5	72,5–74	71–72,5	< 71

Tabelle 2. Schmelzpunktsbereiche der Unterfraktionen

welche Unterfraktionen erhalten wurden. Die Ziffern unter den Kreuzen bezeichnen die Nummer der aus einer Anzahl von Unterfraktionen (z. B. 4 Kreuze = 4 Unterfraktionen) gebildeten neuen Fraktionen.

Schon aus Tabelle 1 kann man den Fortgang der Faktionierung, d. h. der Aufspaltung des Alkoholgemisches, erkennen. Ein besseres Bild geben die Fp-x-Diagramme der einzelnen Fraktionen wieder.

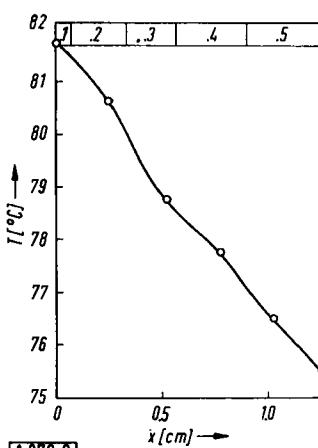


Abb. 9. Schmelzpunktsverlauf entlang des Schmelzlings der Fraktion 2 nach 45 Zonen ($v = 3 \text{ mm/h}$)

punktsdiagramm der letzten Fraktion (Abb. 11) zeigt fast über den ganzen Schmelzling den gleichen Schmelzpunkt von 82,3 °C,

So zeigt z. B. Abb. 9 die Schmelzpunktskurve der Fraktion 2 nach 45 Zonen-Durchgängen mit einer Laufgeschwindigkeit von 3 mm/h. Der Kurvenverlauf ist typisch für Mittelfraktionen, charakterisiert durch einen starken Schmelzpunktsabfall entlang des Schmelzlings. Abb. 10 gibt die Schmelzpunktskurve der 36. Fraktion wieder. Der flache Verlauf der Kurve in der linken Hälfte — entsprechend dem vorderen Teil des Schmelzlings — zeigt die beginnende Abscheidung eines reinen Stoffes, hier Hexakosanol, an. Das Schmelz-

entsprechend reinstem Hexakosanol. Nur am Kopf haben sich unbekannte Verunreinigungen mit höherem Schmelzpunkt ange- sammelt, und am Ende macht sich durch einen Schmelzpunkts- abfall wieder die andere Beimengung, das Eikosanol, bemerkbar. Leider konnten wir diesen Alkohol nicht in der gleichen Reinheit

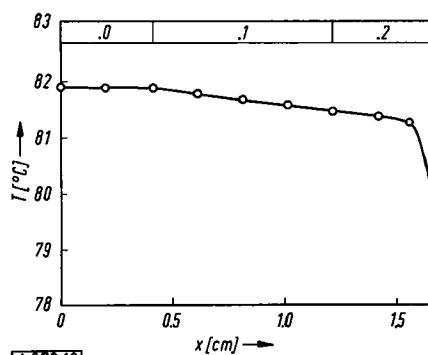


Abb. 10. Schmelzpunktsverlauf entlang des Schmelzlings der Fraktion 36 nach 20 Zonen mit $v=3 \text{ mm/h}$ + 20 Zonen mit $v=2 \text{ mm/h}$

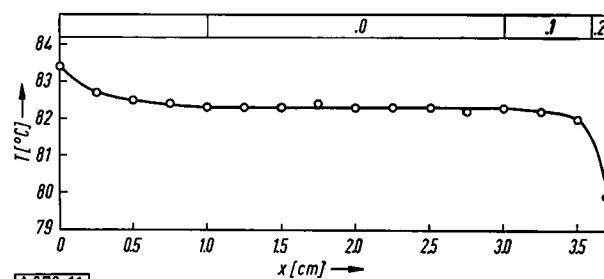


Abb. 11. Schmelzpunktsverlauf entlang des Schmelzlings der Fraktion 39 nach 40 Zonen ($v = 2 \text{ mm/h}$)

gewinnen; die Ausgangssubstanzen enthielten trotz vorheriger intensiver Reinigung noch zu viel Beimengungen, die sich zum größten Teil in dem niedriger schmelzenden Alkohol ansammelten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, der „Max-Buchner-Stiftung“ und dem Bundes-Ministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [A 970]

Der Mechanismus der Clemmensen-Reduktion

Von Dipl.-Chem. D. STASCHEWSKI

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Seit E. Clemmensen 1913 erstmals Ketone und Aldehyde mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert hat, ist eine Fülle von Arbeiten erschienen, in denen von dieser Reaktion präparativ Gebrauch gemacht wird. Obwohl die Vorgänge bei der Clemmensen-Reduktion durch die Elektronentheorie gedeutet werden konnten, gelang es nicht, für gewisse Anomalien des Reaktionsverlaufes eine befriedigende Erklärung zu finden. Es wird versucht, diese Schwierigkeiten durch eine eingehende Betrachtung der elektrokinetischen Grundlagen und der elektronentheoretischen Vorstellungen vom Übergangszustand der an der Reaktion beteiligten Atome und Moleküle zu beseitigen und einen Reaktionsmechanismus aufzustellen, welcher alle wichtigen Verzweigungen der Reaktion einschließt.

Reaktion und Reaktionsbedingungen

Zunächst zur Clemmensen-Reduktion selbst. Folgende Typen von Verbindungen können nach dieser Methode reduziert werden^{1,2}:

1. Aldehyde: a) aliphatische Aldehyde; b) aromatische Aldehyde.

2. Ketone: a) aliphatische und alicyclische Ketone. Bei Ketonen mit prim., sek. oder tert. OH-Gruppe bleibt diese erhalten, man beobachtet nur die Reduktion der CO-

Gruppe. (Ausnahme: OH in α -Stellung zu CO). — Bei Diketonen ist in manchen Fällen eine partielle Reduktion einer CO-Gruppe möglich, bei cyclischen Diketonen tritt unter Umständen eine Umwandlung des Ringsystems ein.

b) Aliphatisch-aromatische Ketone.

3. Ketosäuren bzw. -ester (α , β , γ , δ usw.). Bei α -Ketosäuren kommt es vorwiegend zur Reduktion der Gruppierung $-\text{CO}-\text{COOH}$ zu $-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.

4. α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen. Reduktion von $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ zu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, jedoch ist auch nur partielle Reduktion entweder der Doppelbindung oder der CO-Gruppe möglich (von Fall zu Fall verschieden).

¹⁾ Organic Reactions 1, 155 [1947].

²⁾ F. Klages: Lehrbuch der organischen Chemie, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954.

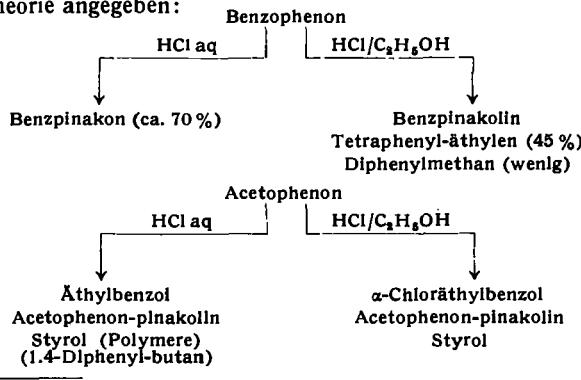
5. Verbindungen mit aktivierten funktionellen Gruppen.
a) Doppelbindungen in speziellen Fällen, b) OH-Gruppe bei aromatischen Alkoholen, c) Substituenten in α -Stellung zur CO-Gruppe wie $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, NR_2 . Ist der Substituent Glied eines Ringsystems, so kann Verkleinerung, Aufweitung oder Aufspaltung des Ringsystems eintreten. Bei α -Halogenkarbonsäuren Eliminierung des Halogens.

Die Reaktionsbedingungen:

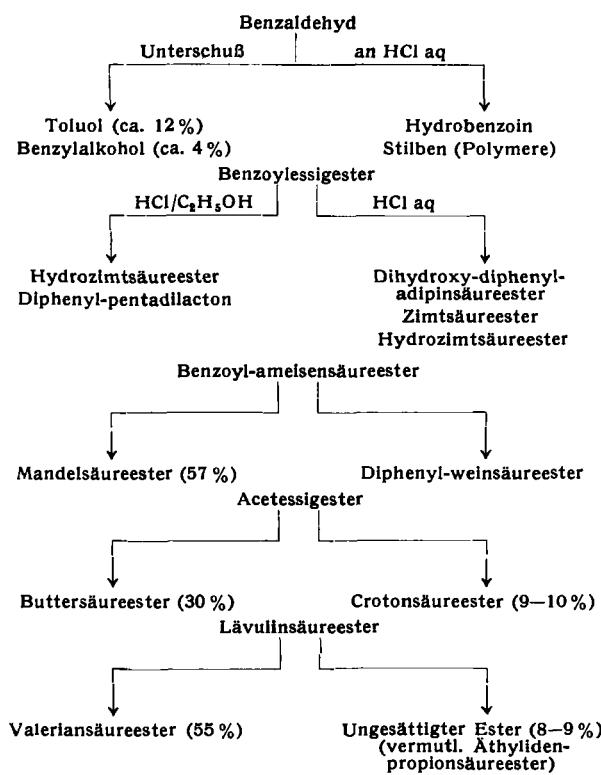
Gewöhnlich verwendet man zur Clemmensen-Reduktion 20 bis 40-proz. Salzsäure, kann aber die Säurekonzentration in manchen Fällen bis auf 5% herabsetzen. Man erhitzt 5 bis 10 Stunden unter Rückfluß; bei säureempfindlichen Ketonen läßt man den Ansatz einen oder mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Zink wird mit 5–10% seines Gewichts an Quecksilber amalgamiert (5–10-proz. HgCl_2 -Lösung). Besonders aktiv ist amalgamierter Zinkstaub, der vorher mit heißer konz. Salzsäure behandelt wird.

Die zu reduzierende Verbindung muß wenigstens zu einem geringen Teil wasserlöslich sein. Erwünscht ist, daß sie bei der Reaktionstemperatur flüssig bzw. geschmolzen ist. Zur Verbesserung der Löslichkeit eignen sich Zusätze von Äthan, Essigsäure oder Dioxan. Andererseits hat eine zu große Löslichkeit der Substanz häufig zur Folge, daß sich harzige, schmierige Produkte bilden, die das Metall umhüllen und unwirksam machen. Hier versetzt man den Ansatz mit Toluol, welches das meiste zu reduzierende Material vom Zink weghält und für eine geringe Konzentration der Ketoverbindung in der wäßrigen Phase sorgt. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich oft, die Substanz in kleinen Portionen nach und nach im Laufe der Reaktion hinzuzusetzen.

Die Ausbeuten an gesättigten Kohlenwasserstoffen sind oft recht dürftig. Es kann vorkommen, daß sich ein Keton nur äußerst langsam reduzieren läßt und selbst nach anomal langer Zeit zum großen Teil unverändert zurückgewonnen wird. Manche Ketone wiederum reagieren sehr rasch, ohne jedoch die erwarteten gesättigten Verbindungen in nennenswerter Ausbeute zu liefern, sondern ergeben dafür ganz andere Produkte. Der Verlauf der Reduktion kann von den Reaktionsbedingungen entscheidend beeinflußt werden. Schon Clemmensen³⁾ hatte beobachtet, daß bei der Reduktion des Acetophenons mit einem Unterschluß an Salzsäure Styrol als überwiegendes Hauptprodukt entstand. Aus Benzoin bildet sich in Gegenwart von Äthanol neben dem Dibenzyl zu etwa 50% Stilben. 1923 haben W. Steinkopf und A. Wolfram⁴⁾ eine Untersuchung über weitere Nebenreaktionen und Anomalien veröffentlicht. In der folgenden Aufstellung der beiden Autoren wurde bei den mit $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gezeichneten Versuchen statt wäßriger Salzsäure (HCl aq) Alkohol verwandt, der mit HCl -Gas gesättigt war. Die Ausbeuten (sofern ermittelt) sind in % der Theorie angegeben:



³⁾ E. Clemmensen, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1837 [1913].
⁴⁾ W. Steinkopf u. A. Wolfram, Liebigs Ann. Chem. 430, 113 [1923].



Es entstehen also bei der Clemmensen-Reduktion:

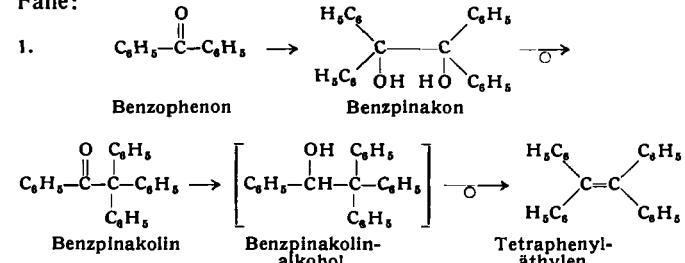
1. Monomere Produkte: Gesättigte Verbindungen, ungesättigte Verbindungen, mono-Chlor-substituierte gesättigte Verbindungen (Carbinole).

2. Dimere Produkte: Gesättigte Dimere, ungesättigte (mit einer Doppelbindung), Pinakone, Pinakoline.

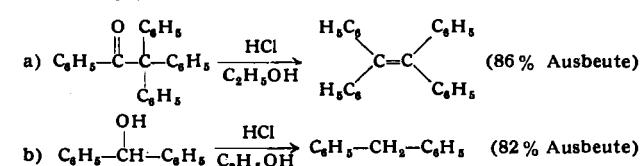
3. Trimere und polymere Produkte.

Ältere Deutungsversuche

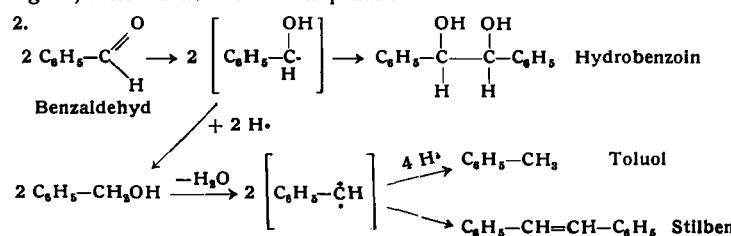
Steinkopf und Wolfram deuteten den Reaktionsmechanismus folgendermaßen. Zunächst zwei spezielle Fälle:



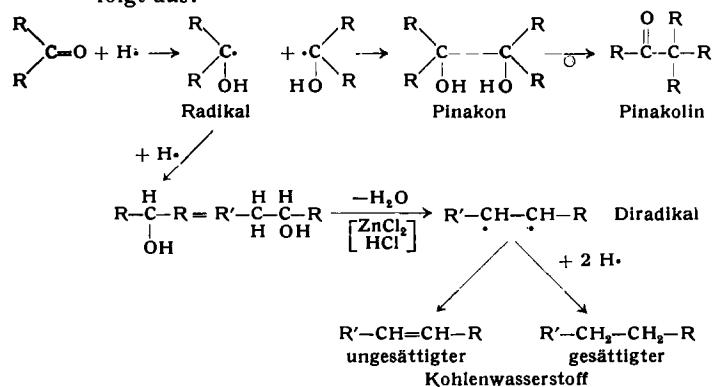
Zusätzliche Versuche:



Damit ist eindeutig gezeigt, daß der Reaktionsweg zum Tetraphenyl-äthylen nicht über das Diphenyl-carbinol geht, sondern über das Benzpinakon.



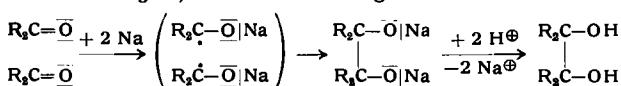
Das allgemeine Reaktionsschema sieht demnach wie folgt aus:



Diese Deutung ist aber mit einem prinzipiellen Fehler behaftet. Man weiß heute, daß der naszierende Wasserstoff auf keinen Fall aus H-Radikalen besteht. Abgesehen von energetischen Gründen ist allein das Reaktionsbild keineswegs charakteristisch für das Auftreten von Wasserstoff-Radikalen. Atomarer Wasserstoff greift nämlich auch isolierte Doppelbindungen an, wobei in radikalischer Kettenreaktion Polymerisation eintritt.

Die Pinakon-Bildung an Metalloberflächen hingegen folgt sehr wahrscheinlich einem radikalischen Mechanismus, allerdings nicht so wie oben postuliert wird.

Nach F. Klages²⁾ darf man wie folgt formulieren:



Dabei ist gerade die Existenz einer Verbindung ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{OK}$ von Gomberg nachgewiesen worden (Metallketyle). Parallel zur Clemmensen-Reduktion verläuft die ausgezeichnete Darstellung von Pinakon aus Aceton mit Mg und HgCl_2 in benzolischer Lösung — eine Reaktion, die man sicherlich radikalisch formulieren muß. Besonders in der aromatischen Reihe ist die Tendenz zur Radikalbildung erheblich. Beispielsweise geht Benzaldehyd bereits beim Belichten teilweise in Hydrobenzoin über, das ja auch bei der Clemmensen-Reduktion des Benzaldehyds gefunden wird.

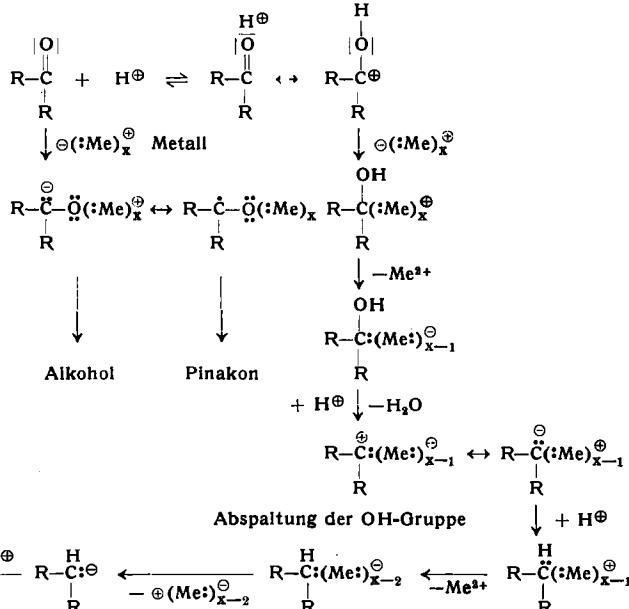
Steinkopf und Wolfram⁴⁾ postulierten allgemein Alkohole als Zwischenprodukte der Reduktion auf dem Wege zu den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Noch heute neigen einige Autoren dazu, das Entstehen der Olefine durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen zu erklären. In nur wenigen Fällen ist das Auftreten von Carbinolen bei der Clemmensen-Reduktion nachgewiesen worden (Benzylalkohol, Mandelsäureester), in mehreren Fällen hingegen die Reduktion von Carbinolen mit aktiverter Hydroxyl-Gruppe. Andererseits verwendet man Alkohole als Lösungsmittel bei der Reduktion, ohne daß sie angegriffen werden, und bei aliphatischen Keto-Alkoholen wird nur die Keto-Gruppe reduziert. Warum vollzieht sich hierbei keine Wasserabspaltung in dem von Steinkopf geforderten Sinne? Die Annahme, daß Alkohole intermediär als Zwischenprodukte auftreten, kann möglicherweise in Spezialfällen zutreffen, jedoch nicht allgemein richtig sein.

Elektronentheoretische Deutung

Wesentliche Fortschritte konnten erst erzielt werden, als die Elektronentheorie der organischen Verbindungen und die Mesomerie-Lehre auf das Problem angewandt wurden. 1954 gab J. H. Brewster⁵⁾ ein neues Reaktionsschema an. Danach liegt die Voraussetzung zur Reaktion darin,

²⁾ J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 76, 6361, 6364 [1954].

dass die CO-Doppelbindung durch Protonen-Addition aufgerichtet werden kann, was zur „konjuguierten Säure“ des Ketons mit positiver Ladung am Kohlenstoff führt. Starke Säure, also hohe H-Ionen-Konzentration, verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der aktivierten Form:



Der Wasserstoff hat bei diesem Mechanismus nur sekundäre Funktionen. Das organische Molekül ist in der Lage, direkt vom Metall Elektronen zu empfangen und mit der Metallwand eine Elektronenbindung einzugehen (Chemosorption). Das Metall wirkt als „Elektronenpumpe“, die solange Elektronen in das Molekül hineindrückt, bis vollständige Reduktion stattgefunden hat. Leider läßt das Brewstersche Schema einige wichtige Fragen offen. So wird das Zustandekommen der einfachen Olefine nicht erklärt. Unklar ist auch die Pinakon-Bildung in stark saurem Medium, die bei vielen Ketonen feststeht. Mit abnehmender Säurekonzentration müßte der Prozentgehalt an gebildeten Alkoholen (auch aliphatischen) steigen.

Der eigentliche Effekt, der die Clemmensen-Reduktion überhaupt erst möglich macht, ist zweifellos die Überspannung des Wasserstoffs an der Zink-Quecksilber-Oberfläche. Eine Deutung des Reaktionsmechanismus, welche diese Überspannung nicht an zentraler Stelle berücksichtigt, kann zu keinem tieferen Verständnis führen. Obwohl Brewster ihre Bedeutung für die Reduktion in stark saurem Milieu hervorhebt, erkennt man nicht klar, wie sich der Überspannungseffekt auf die von ihm angegebenen Reaktionsschritte auswirkt.

Um die Frage nach dem Wesen des Phänomens der Wasserstoff-Überspannung zu beantworten, ist es nötig, einige grundsätzliche elektrochemische Betrachtungen anzustellen. Allgemein kann man als Maß für die Reduktionskraft eines Elektronen liefernden Systems (Reduktionsmittel) sein Redox-Potential ansehen, das man meist auf die Normal-Wasserstoffelektrode als Nullpunkt bezieht. Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs wird also durch sein Abscheidungspotential bestimmt, das vom p_{H} abhängt. Für das Einzelpotential einer Wasserstoffelektrode gilt die Nernstsche Beziehung:

$$\epsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{V_{p_{\text{H}}}}$$

Bei Normalbedingungen: $\epsilon_{\text{H}} = -0,058 \cdot p_{\text{H}}$

Daraus ist ersichtlich, daß das Reduktionspotential des Wasserstoffs am größten in alkalischem Medium und am

geringsten in saurem Medium (kleine p_H -Werte) ist. Zum Vergleich:

$$\varepsilon_{\text{O}_{\text{Na}}} = -2,71 \text{ V}, \varepsilon_{\text{O}_{\text{Zn}}} = -0,76 \text{ V}, \varepsilon_{\text{O}_{\text{Hg}}} = + 0,86 \text{ V}$$

Natrium/Alkohol und Natriumamalgam reduzieren, obwohl Na wegen seines negativeren Redox-Potentials ein bedeutend stärkeres Reduktionsmittel als Zn sein sollte, Aldehyde und Ketone nur bis zur Stufe der Alkohole. Gewöhnliches Zink und Salzsäure können bis auf einige Ausnahmen nicht einmal das. Man muß das Zink erst amalgamieren; dann aber geht die Reduktion sehr viel weiter bis zu den Kohlenwasserstoffen. Man stellt fest, daß das Abscheidungspotential des Wasserstoffs an der Zn/Hg-Oberfläche wesentlich höher ist, als nach den unter der Annahme reversibler Prozesse hergeleiteten Formeln der Elektrochemie zu erwarten wäre, und bezeichnet als Überspannung die Differenz zwischen dem gemessenen realen Potential und dem auf Grund der *Nernstschen* Gleichung zu erwartenden Potential, das an platinierter Platinenelektroden realisiert werden kann. Es scheint so, als hätte sich die Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe der Metalle zu den stark elektropositiven Metallen hin, bzw. darüber hinaus verschoben. Doch ist das nur eine rein formale Aussage. Hätte der Überspannungs-Wasserstoff tatsächlich ein seinem stark negativen Potential entsprechendes Reduktionsvermögen, so müßte zum Beispiel auch die Ester-Gruppe nach *Clemmensen* reduziert werden können, was ja mit Na nach *Bouveault-Blanc* und mit LiAlH_4 möglich ist. Das Gegenteil ist der Fall. Die Überspannung entspricht nicht einer Aktivierung, sondern einer Desaktivierung des Wasserstoffs. Sie ist die Folge von Reaktionshemmungen bei den elektrokinetischen Vorgängen an der Metalloberfläche. Nach der heutigen Auffassung über die kathodische Abscheidung von Wasserstoff sind folgende Schritte und Reaktionsmöglichkeiten zu unterscheiden (*G. Kortüm⁶⁾*):

1. Antransport der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen.
 2. Entladung und Dehydratisierung der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen
 - a) an nicht mit H-Atomen belegten Stellen der wirksamen Elektrodenoberfläche unter Bildung adsorbiertener H-Atome:

$$\text{H}_3\text{O}^\oplus + \text{Me} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{MeH} + \text{H}_2\text{O}$$
 (*Volmer-Reaktion*)
 - b) an mit H-Atomen belegten Stellen der wirksamen Elektrodenoberfläche unter Bildung von H_2 -Molekülen:

$$\text{H}_3\text{O}^\oplus + \text{MeH} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{Me} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 (*Heyrovsky-Reaktion*).
 3. Rekombination zweier adsorbiertener H-Atome zu H_2 :

$$\text{MeH} + \text{MeH} \rightleftharpoons 2 \text{Me} + \text{H}_2$$
 (*Tafel-Reaktion*)
 4. Desorption des H_2 von der Oberfläche in die Lösung.
 5. Abtransport der H_2 -Moleküle,
 - a) durch Diffusion,
 - b) durch Gasblasenentwicklung.

Wenn nun bei einer Teilreaktion Hemmungen auftreten, wenn also bei dieser Teilreaktion eine im Verhältnis zu den anderen Reaktionen hohe Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, entsteht ein innerer Widerstand, der nur durch Potentialerhöhung überwunden werden kann. Die daraus resultierende Überspannung sollte ein für die gehemmte Reaktion charakteristisches Verhalten zeigen. Im allgemeinen setzt sich jedoch die experimentell gefundene Überspannung aus mehreren Anteilen zusammen, was zu sehr komplizierten Verhältnissen führt. Die wichtigsten Anteile sind folgende⁷⁾:

1. Widerstandsüberspannung, bedingt durch den Ohmschen Widerstand eines Films oder einer Oxydschicht auf der Kathodenoberfläche.
 2. Diffusionsüberspannung, bedingt durch die Anstauung des molekularen Wasserstoffs an der Elektrode bei Stromfluß. (Sie ist abhängig von der Diffusionsstrecke und kann durch intensives Rühren beseitigt werden).
 3. Rekombinationsüberspannung, bedingt durch Anstauung von Wasserstoff-Atomen infolge Hemmung der Rekombination.
 4. Durchtrittsüberspannung. Entladung und Dehydratisierung der antransportierten $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen gehemmt. Einreihen der abgeschiedenen, aber noch nicht entladenen H^{\oplus} -Ionen in die Doppelschicht.

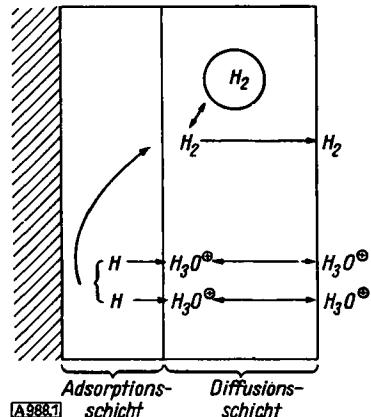
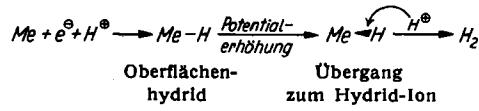


Abb. 1. Zur H₂-Abscheidung

Die Frage, was eigentlich die Reaktionshemmungen verursacht, kann leider gerade bei den uns interessierenden Fällen 3 und 4 noch nicht exakt beantwortet werden. Der Vergleich von Experiment und Theorie zeigt, daß der früher viel diskutierte *Volmer-Tafel*-Mechanismus, welcher sich aus der Durchtrittsreaktion 2a) und der Rekombinationsreaktion 3) zusammensetzt, nicht zutrifft. Die *Tafel*-Reaktion hat praktisch keine Bedeutung. Sehr wahrscheinlich verläuft die kathodische Wasserstoff-Abscheidung über einen *Volmer-Heyrovsky*-Mechanismus mit überlagerter gehemmter Adsorptions-Desorptions-Reaktion. Berechnungen des Strom-Spannungsverlaufs stimmen mit dem experimentellen Befund überein, wenn man annimmt, daß nur die *Heyrovsky*-Reaktion gehemmt ist, nicht aber die *Volmer*-Reaktion. Wie hat man sich nun den mit dem Symbol MeH bezeichneten Wasserstoff vorzustellen? Die Dehydratisierung und Entladung der $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen bedeutet nicht, daß H-Radikale gebildet werden, sondern daß der Wasserstoff zunächst Bestandteil der Metalloberfläche wird, indem sein Valenzelektron dem Elektronengas des Metalls mit angehört⁴⁾. Parallel zur kovalenten chemischen Bindung kann man wegen des gemeinsamen Besitzes von Elektronen gewisse "quantenmechanische Austauschkräfte annehmen, die eine Bindung zwischen dem adsorbierten Atom und der Metallwand herstellen. Es bildet sich also ein Resonanz-Hybrid aus⁵⁾. Mit steigendem Elektro-nendruck des Metalls (Potentialerhöhung) wird die Bindung, die zuerst im wesentlichen metallischen Charakter hatte, polarisiert, und zwar so, daß sich der Wasserstoff im Übergangszustand einer Reaktion mit Protonen oder anderen reduzierbaren Substanzen wie ein Hydrid-Ion verhält:

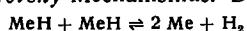


⁶) G. Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., 1957, S. 424.

⁷⁾ C. A. Knorr, Z. Elektrochem. 59, 647 [1955].

^{a)} M. Boudart, J. Amer. chem. Soc. 74, 1531, 3556 [1952].

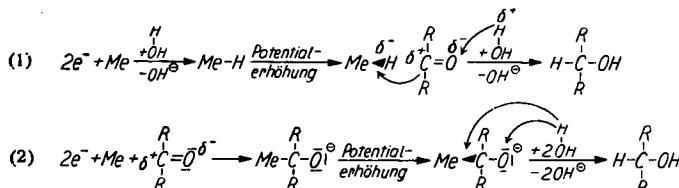
Der Ausdruck „Oberflächenhydrid“, der später häufig gebraucht wird, soll nicht besagen, daß der adsorbierte Wasserstoff als Hydrid-Ion an der Metalloberfläche vorliegt, sondern, daß er im Falle einer Reaktion über zwei Elektronen verfügen kann. Dieses Bild entspricht genau dem *Volmer-Heyrovsky-Mechanismus*. Die *Tafel-Reaktion*



verlangt im Grunde eine Homolyse der Me-H-Bindung, also einen radikalischen Ablauf der Rekombinationsvorgänge in der Adsorptionsschicht. Das scheint nicht möglich zu sein. Wie bereits festgestellt wurde, fehlt jedes Anzeichen dafür, daß freie H-Radikale bei der elektrochemischen Reduktion auftreten. Die Übertragung des Oberflächenhydrids auf ein Proton (*Heyrovsky-Reaktion*) erfordert an Überspannungselektroden eine mehr oder weniger hohe Aktivierungsenergie. Man kann annehmen, daß an solchen Metalloberflächen besondere energetische und elektrische Zustände herrschen, welche die Bindung des Oberflächenhydrids an das Metall stärker stabilisieren, als es bei den reversibel arbeitenden Elektroden der Fall ist. Die amalgamierte Zink-Elektrode zeichnet sich durch eine extrem hohe Wasserstoff-Überspannung aus, was auf eine stark gehemmte *Heyrovsky-Reaktion* schließen läßt.

Reduktion von Ketonen zu Alkoholen

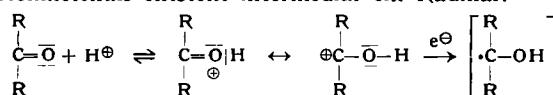
Im Prinzip treffen die am Beispiel des Wasserstoffs entwickelten Vorstellungen auch auf organische Moleküle zu, die mit dem Metall Elektronen austauschen können. Es soll nun zunächst die normale Reduktion von Ketonen zu Alkoholen betrachtet werden (F. Klages²⁾):



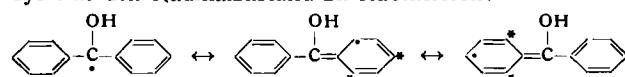
In alkalischer Lösung mögen beide Wege ihre Berechtigung haben; in stark saurer Lösung jedoch hat die Konkurrenz-Reaktion der Protonenentladung das überwiegende statistische Gewicht, so daß der Keton-Reduktion, wenn überhaupt, nur noch Weg 2 offensteht.

Die Vorgänge bei der Clemmensen-Reduktion

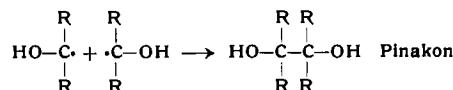
Die *Clemmensen-Reduktion* ist eine Carbonyl-Reduktion unter den anomalen Umständen des Überspannungseffekts. Das amalgamierte Zink besitzt eine Oberfläche, die wahrscheinlich dicht mit Oberflächenhydrid belegt ist. Das Oberflächenhydrid kann sich jedoch infolge der Reaktionshemmung nicht oder nur sehr schwer mit Protonen umsetzen und ebenso nicht mit dem Ketonmolekül, das in Form seiner konjuguierten Säure an die Metalloberfläche heran diffundiert. Bei der Entladung des stark polarisierten Ketonmoleküls entsteht intermediär ein Radikal:



Dieses Radikal hat einerseits das Bestreben, unter Aufnahme eines weiteren Elektrons am Kohlenstoffatom ein stabiles Elektronenoktett auszubilden und damit eine metallisch-kovalente Bindung mit dem Metall einzugehen (Chemisorption); andererseits aber gibt es im Gegensatz zum Wasserstoff für das organische Molekül die Möglichkeit, durch Mesomerie innerhalb des eigenen Elektronensystems den Radikalzustand zu stabilisieren:



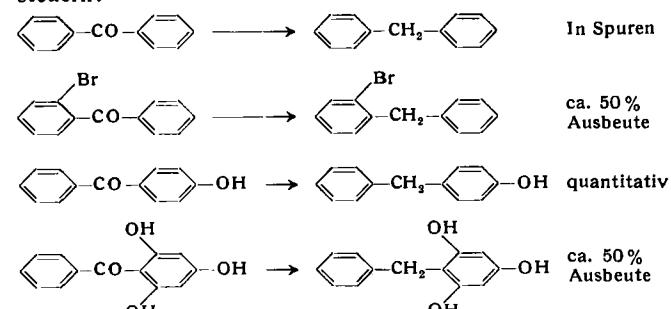
Welcher der beiden miteinander konkurrierenden Zustände das größere Gewicht hat, hängt von den speziellen energetischen Verhältnissen und der Elektronenstruktur des organischen Moleküls wie auch von der elektrischen Natur der adsorbierenden Metalloberfläche ab. Damit wird jedenfalls bei der Reduktion der Carbonylverbindungen ein der *Tafel-Reaktion* analoger Prozeß möglich, nämlich die Pinakon-Bildung, welche der Einfachheit halber ohne Aufzeichnung der mesomeren Strukturen des wirklichen metallisch-kovalent-radikalischen Zustandes rein radikalisch formuliert werden soll.



Die Bildung von Pinakonen ist dann zu erwarten,

1. wenn an der Metalloberfläche Zentren geringer Durchtrittsüberspannung auftreten,
2. wenn die Mesomerie des chemisorbierten Ketons eine besonders große Stabilisierung des radikalischen Zustands erlaubt,
3. wenn die Oberflächenkonzentration an Ketonmolekülen so groß ist, daß ein intermediär entstehendes Radikal, bzw. ein chemisorbiertes Molekül mit radikalischem Anteil an der Hybrid-Resonanz sogleich einen zur Kupplung geeigneten Partner findet. Sind innerhalb eines Moleküls zwei benachbarte Ketogruppen vorhanden, kann ein cyclisches Pinakon oder Folgeprodukt resultieren, sofern der Ringschluß energetisch möglich ist.

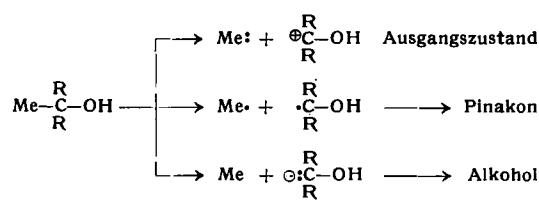
In der Tat erweist es sich bei der *Clemmensen-Reduktion* als notwendig, die Konzentration des Ketons in wäßriger Phase niedrig zu halten. Die bevorzugte Pinakon-Bildung in der aromatischen Reihe ist bei der Vielfalt der Mesomerie-Strukturen nicht verwunderlich. Substitution des aromatischen Kerns sollte jedoch von erheblichem Einfluß auf die Elektronenverteilung des Übergangszustandes und damit auf den Reaktionsverlauf sein. Man findet, daß hauptsächlich Substituenten 1. Ordnung die Reduktion im Sinne einer überwiegenden Kohlenwasserstoffbildung steuern:



Im Normalfall der *Clemmensen-Reduktion* kommt den Radikalzuständen keine Bedeutung zu. Die Bindung des chemisorbierten Moleküls zum Metall hin ist infolge der speziellen Kraftwirkung der amalgamierten Zink-Oberfläche derart stabilisiert, daß genau so wie beim Oberflächenhydrid die direkte Reaktion mit Protonen unmöglich, bzw. stark gehemmt wird. Die Alkohol-Bildung erfordert also unter diesen Verhältnissen eine anomal hohe Aktivierungsenergie, weshalb nun eine andere Reaktion, die eine geringere Aktivierungsenergie³⁾ benötigt, ablaufen kann. Das Entstehen von Kohlenwasserstoffen zeigt, daß die Hydroxyl-Gruppe irgendwie bei dieser anderen Reaktion aus dem Molekülverband weggelöst wird. Die Abspaltung

³⁾ T. Nakabayashi u. K. Kai, Chem. Abstr. 1956, 8306e, 15186a. J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect. 76, 1332 [1955]; 77, 657 [1956].

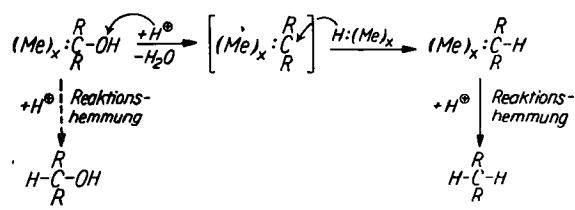
tung der OH-Gruppe muß geschehen, bevor sich das Molekül von der Metallwand loslöst, d. h. ehe die Bindung zum Metall aufgehoben wird. Denn für die Loslösung vom Metall gibt es nur drei Möglichkeiten:



Bekannt ist, daß die Abspaltung einer OH^- -Gruppe durch die Nachbarschaft von Gruppen mit negativierendem Einfluß begünstigt wird, also von Gruppen, die einen gewissen Elektronendruck ausüben: Alkyl-Reste ($-\text{F}$ -Effekt); Phenyl-, Anisyl- usw. ($-\text{E}$ -Effekt). Betrachtet man das mit dem Carbonyl-Kohlenstoff verbundene Metall ebenso als einen Rest $(\text{Me})_x$, ist es nicht schwierig einzusehen, daß dieser „Substituent“ einen weitaus größeren Elektronendruck haben wird als alle anderen organischen Reste und daß daher die Abspaltung der OH-Gruppe infolge Polarisation der C—O-Bindung stark gefördert wird. Außerdem können geeignete Substituenten R am Carbonyl-Kohlenstoff die Tendenz zur Abspaltung erhöhen. Das ist wahrscheinlich der Grund, weshalb phenolische Keto-Verbindungen meist vorzügliche Ausbeuten an gesättigten Kohlenwasserstoffen ergeben. Die konkurrierende Radikal-dimerisierung scheint hierbei gegenüber der schnelleren OH-Eliminierungsreaktion benachteiligt zu sein. Außerdem können solche aromatischen Systeme den Übergangszustand durch Mesomerie energetisch begünstigen. Der vom Elektronengas des Metalls ausgeübte Druck reicht noch aus, um die in α -Stellung zum Carbonyl-Kohlenstoff befindlichen Bindungen zu polarisieren, so daß Elektronen anziehende α -Substituenten ebenfalls abgespalten werden können. Mit diesen Vorstellungen wird das eigentliche Problem der Clemmensen-Reduktion auf die Ebene der üblichen organischen Reaktionskinetik verlagert.

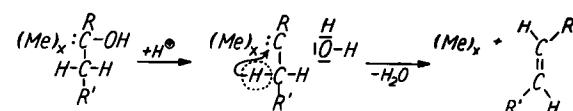
Kohlenwasserstoff-Bildung

Nach Abspaltung der $-\text{O}-\text{H}$ -Gruppe durch Protonen entsteht eine Elektronenlücke am Kohlenstoff-Atom, das die Bindung zum Metall aufrecht erhält. Die Brewster'sche Annahme, daß das Metall direkt durch weitere Nachlieferung von Elektronen diese Lücke auffüllt, erscheint wegen der zu starken Anhäufung freier Elektronen und damit negativer Ladungen an einem Kohlenstoff-Atom nicht plausibel. Bei den meisten organischen Reaktionen geben Molekülrümpfe mit Elektronensextett Anlaß zu Wanderungen von Resten und Umlagerungen. Der Molekülkörper des ehemaligen Ketons ist nun über die gemeinsame Metallocberfläche und ihr Elektronengas quasi mit dem Oberflächenhydrid zu einem größeren „Molekül“ verbunden. Als leicht beweglicher „Substituent“ vermag das benachbarte Oberflächenhydrid mit Elektronenpaar in die Elektronenlücke am Kohlenstoff hineinzutwandern. Doch können u. U. auch andere reguläre Substituenten eine größere Tendenz zur Wanderung haben als der am Metall befindliche Wasserstoff. Zunächst das Reaktionsschema:

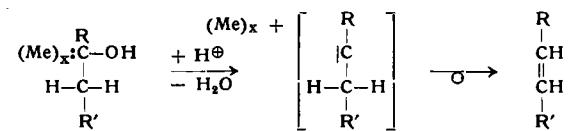


Die Ablösung des neu gebildeten Komplexes von der Metallwand durch ein Proton erfolgt schließlich als langsamster Schritt in derselben Weise wie beim Oberflächenhydrid. Überspannung bedeutet keine absolute Unfähigkeit zur Reaktion, sondern nur Hemmung der Reaktion. Die Aktivierungsenergie zum letzten Schritt wird aus der thermischen Energie genommen, die man ja meist durch Erhitzen des Ansatzes zuführt. Das Endprodukt ist der gesättigte Kohlenwasserstoff.

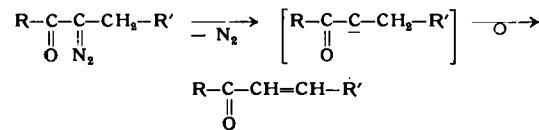
Bei ungenügender Bedeckung des amalgamierten Zinks mit Oberflächenhydrid (Säureunterschub) muß die Elektronenlücke nach Abspaltung der OH-Gruppe auf andere Weise ausgefüllt werden. Es wandert nun ein regulärer Substituent aus der α -Stellung heraus anionoid in die Lücke am Carbonyl-Kohlenstoff. Damit bildet sich aber gleichzeitig eine Doppelbindung aus, wozu nur die Lokalisierung des die Chemisorptions-Bindung aufrecht erhaltenden Elektronenpaares am organischen Molekül notwendig ist. Das so entstehende elektroneutrale Olefin kann infolge geringer Wechselwirkung mit der Metallocberfläche ohne Schwierigkeiten desorbiert werden. Bei dieser Umlagerung zeigt der Wasserstoff in α -Stellung zum Carbonyl-Kohlenstoff im allgemeinen eine größere Tendenz zur Wanderung als ein α -ständiger Alkyl- oder Aryl-Rest, was zunächst befremdend wirkt. Jedoch gibt es bei der Pinakolin-Umlagerung genügend Beispiele für eine analoge Verschiebung des Wasserstoffs. Jedenfalls ist die Schwierigkeit, diese Wasserstoff-Wanderung richtig zu interpretieren, in beiden Fällen dieselbe.



Falls sich der Molekülkörper aus energetischen Gründen unmittelbar nach der OH-Abspaltung von der Metallwand löst, müßte folgender Übergangszustand resultieren:



Daß bei einer solchen Carben-Struktur eine Wasserstoff-Verschiebung prinzipiell möglich ist, beweist die Umwandlung der Diazoketone zu α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen nach V. Franzen¹⁰:

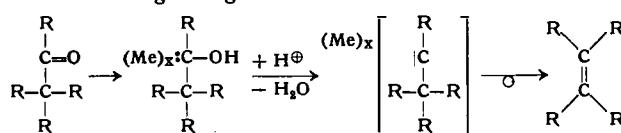


Die Wanderung des Wasserstoffs wird hier durch die Ausbildung eines konjugierten Doppelbindungssystems energetisch begünstigt. Aus demselben Grunde können bei der Clemmensen-Reduktion trotz genügender Bedeckung des Metalls mit Oberflächenhydrid ungesättigte Verbindungen entstehen. Besonders in der aromatischen Reihe wird durch Ausbildung einer Doppelbindung in Konjugation zum π -Elektronensystem der Kerne unter Umständen ein beträchtlicher Gewinn an Resonanzenergie erzielt, was den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflußt. Daher vollzieht sich bei gewissen aromatischen Molekülen die intramolekulare Umlagerung rascher als die Absättigung des Molekülkörpers mit Oberflächenhydrid.

Damit ist das bei Säureunterschub und bei manchen aromatischen Verbindungen bevorzugte Auftreten von Olefinen erklärt, und zwar ohne die Annahme einer

¹⁰ V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 199 [1957].

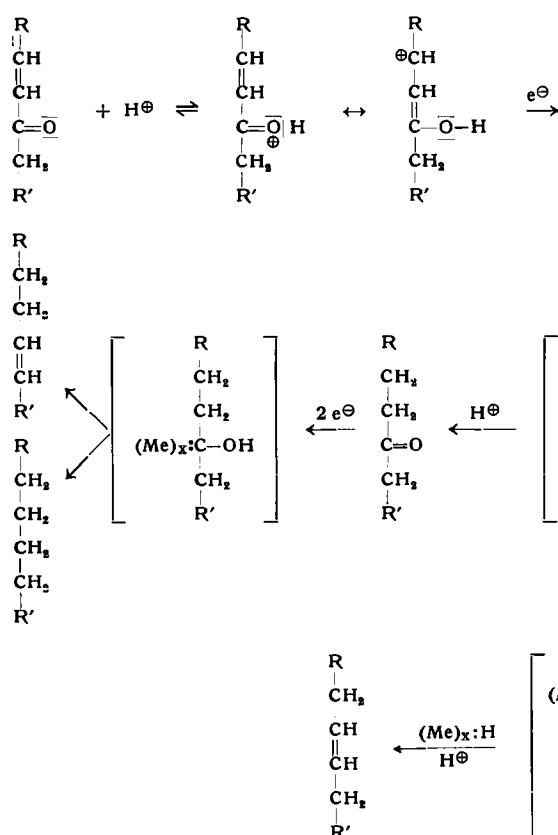
Wasserabspaltung aus Alkoholen. Bei der Reduktion von Pinakolinen zu den Äthylen-Derivaten wird allgemein die intermediäre Bildung von Carbinolen angenommen, welche eine Retropinakolin-Umlagerung zum Äthylen-Derivat erleiden. Das ist nach den bisher entwickelten Vorstellungen nicht unbedingt nötig:



Auch in diesem Falle kann die Zwischenstufe des Alkohols übergegangen werden. Der Übergangszustand, über welchen die Umlagerung in Gegenwart des Metalls verläuft, unterscheidet sich nur unwesentlich von dem der Retropinakolin-Umlagerung. Es ist bezeichnend, daß Moleküle mit aromatischem Rest R mit Vorliebe bei der Reduktion ungesättigte Produkte liefern. Typische Endprodukte solcher Umlagerungen sind Tetraphenyl-äthylen, Stilben und Dimethyl-phenanthren.

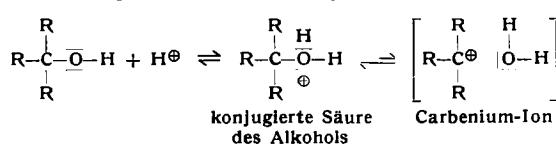
Einfluß von Doppelbindungen

Die Clemmensen-Reduktion von Molekülen mit aktiverter Doppelbindung kann zu verschiedenen Verbindungen führen. Beispiel eines α,β -ungesättigten Ketons:

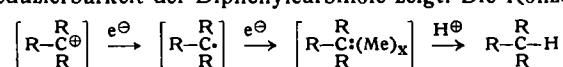


Der Reaktionsverlauf ist stark verzweigt. Die zu den einzelnen Schritten benötigten Aktivierungsenergien bestimmen die Geschwindigkeit der Teilreaktionen und damit auch die Ausbeuten an den verschiedenen Endprodukten.

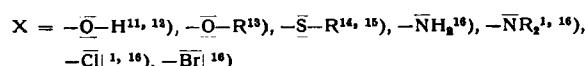
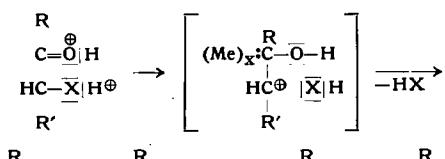
Die Reduktion von Alkoholen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen läßt sich dann verwirklichen, wenn in stark saurer Lösung Carbenium-Ionen gebildet werden können:



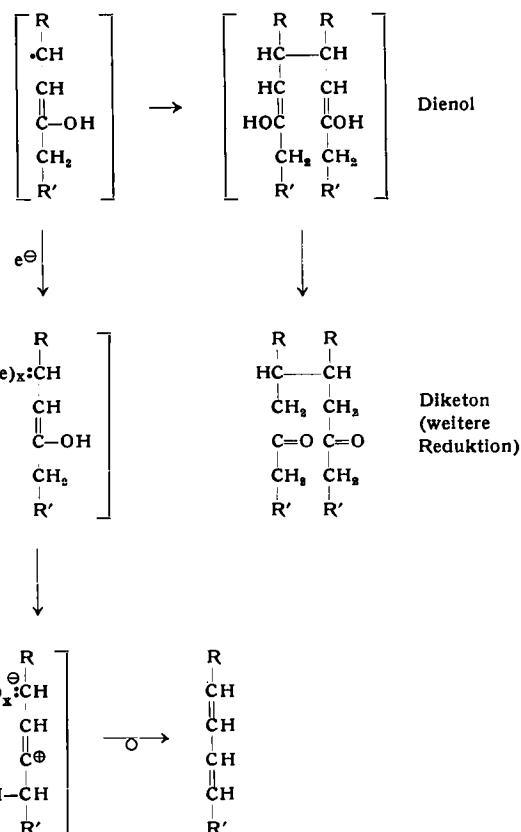
Bei aromatischen Resten R ist die Ausbildung eines derartigen Carbenium-Ions wegen der Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung begünstigt, was sich in der leichten Reduzierbarkeit der Diphenylcarbinole zeigt. Die Konzen-



tration der Carbenium-Ionen in Lösung und an der Metalloberfläche ist offenbar so gering, daß die ebenfalls zu erwartende Radikalstabilisierung aus Mangel an Reaktionspartnern nicht oder kaum zu Dimerisierungsprodukten führt.



Die Eliminierung α -ständiger elektronegativer Substituenten ist einerseits eine Folge des vom Elektronengangs des



Metalls ausgeübten Druckes auf die Bindungen in Nachbarschaft des Carbonyl-Kohlenstoffatoms, andererseits eine Folge der Elektronen anziehenden Wirkung des Substituenten, welcher durch direkte Protonen-Addition oder durch die Wechselwirkung mit Protonen zusätzlich positiviert wird (vgl. 1, 11-21).

¹¹⁾ N. L. Allinger u. D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 76, 2362 [1954].

¹²⁾ W. T. Smith, ebenda 73, 1883 [1951].

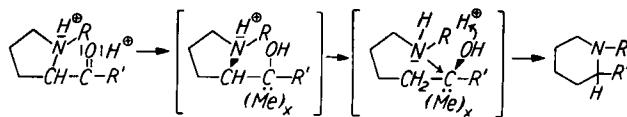
¹³⁾ C. D. Hurd u. G. W. Fowler, ebenda 61, 249 [1939].

¹⁴⁾ A. F. Wagner, E. Walton, C. H. Hoffmann, L. H. Peterson, F. W. Holly u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 77, 5140 [1955].

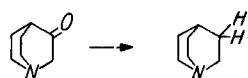
¹⁵⁾ N. J. Leonard u. J. Figueras, J. Amer. chem. Soc. 74, 917 [1952].

(Fußnoten 16-21 s. Seite 733)

Als erster Schritt findet die Abspaltung des α -Substituenten statt. Dann erst kann die Carbonyl-Gruppe reduziert werden. In manchen Fällen wurde das Keton als Zwischenprodukt isoliert; beim Butyroin¹²⁾ entsteht kaum Oktan, sondern fast nur das Oktanon-(4). Interessante Verhältnisse liegen bei den cyclischen α -Amino- und α -Thio-ketonen vor^{15, 17-21)}. Hierbei bleibt der abgespaltene Substituent am Molekül und kann, wenn die Ringspannung es nicht verhindert, in die bei der CO-Reduktion entstehende Lücke wandern, wodurch ein neues Ringsystem geschaffen wird:



Zum Ringschluß kommt es jedoch nur, wenn 5- und 6-Ringe gebildet werden können. Andernfalls führt die Reduktion meist zum offenkettigen Amin. Bei einem bicyclischen System aus zwei 6-Ringen unterbindet ein Chelat-Effekt die Eliminierungs-Reaktion²¹⁾:



Sterische Effekte

Sterische Effekte haben vor allem einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der die Clemmensen-Reduktion eines Ketons abläuft. Zur Chemisorption muß das Kohlenstoff-Atom der CO-Gruppe dicht an die Metallwand herantreten. Substituenten in α -Stellung zur CO-Gruppe²²⁻²⁴⁾, besonders wenn sie voluminös und sperrig sind, können das Molekül daran hindern, nahe genug an die Metallocberfläche heranzukommen und die Resonanz-Bindung mit dem Metall herzustellen (Brewster)²⁵⁾. Daher wird das Pinakolin nur sehr langsam, das Hexamethylbenzil¹⁾ überhaupt nicht reduziert. Bei langketigen aliphatischen Ketonen verläuft die Reduktion ebenfalls nur sehr schwierig. Cyclopentanon reagiert langsamer als Cyclohexanon; 2,4,4-Trimethyl-cyclopentanon-(1) wird kaum angegriffen²⁶⁾. Hingegen zeigen aromatische Ketone häufig trotz erheblicher sterischer Hinderung einen glatten Reaktionsverlauf⁴⁾. Offenbar vermag das kationoide Kohlenstoff-Atom der CO-Gruppe über das aromatische π -Elektronensystem einen Elektronenaustausch mit der Metallwand herbeizuführen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also ganz vom speziellen Bau des Ketonmoleküls ab. Diese Tatsache, so unerwünscht sie bisweilen beim präparativen Arbeiten ist, kann als ein weiteres Charakteristikum der Reaktionen an Metallocberflächen angesehen werden.

¹⁶⁾ R. Pfleger u. K. Bauer, Chem. Ber. 90, 1500 [1957].

¹⁷⁾ G. R. Clemo, R. Raper u. H. J. Vipond, J. chem. Soc. [London] 1949, 2095.

¹⁸⁾ N. J. Leonard u. R. C. Sennit, J. Amer. chem. Soc. 74, 1704 [1952].

¹⁹⁾ N. J. Leonard, R. C. Sennit u. W. J. Middleton, ebenda 75, 1674 [1953].

²⁰⁾ N. J. Leonard, G. Fuller u. H. L. Dryden, ebenda 75, 3727 [1953].

²¹⁾ N. J. Leonard, J. W. Curry u. J. J. Sagara, ebenda 75, 6249 [1953].

²²⁾ G. R. Ames u. W. Davey, J. chem. Soc. [London] 1958, 911.

²³⁾ H. A. Bruson, F. W. Grant u. E. Bobko, J. Amer. chem. Soc. 80, 3633 [1958].

²⁴⁾ M. O. Farooq u. N. A. Abraham, Bull. Soc. chim. France 1958, 832.

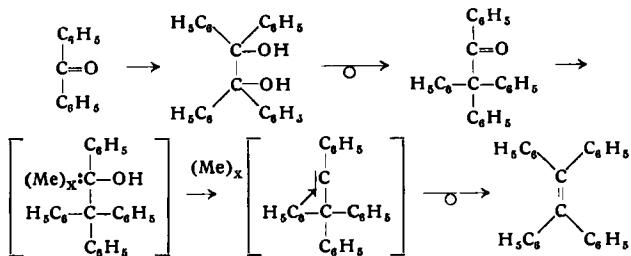
²⁵⁾ J. H. Brewster, J. Patterson u. D. A. Fidler, J. Amer. chem. Soc. 76, 6368 [1954].

²⁶⁾ A. Auterinen, Chem. Zbl. 1956, 2155; Suomen Kemistilehti B 27, 29 [1954].

Die Clemmensen-Reduktion spezieller Verbindungen

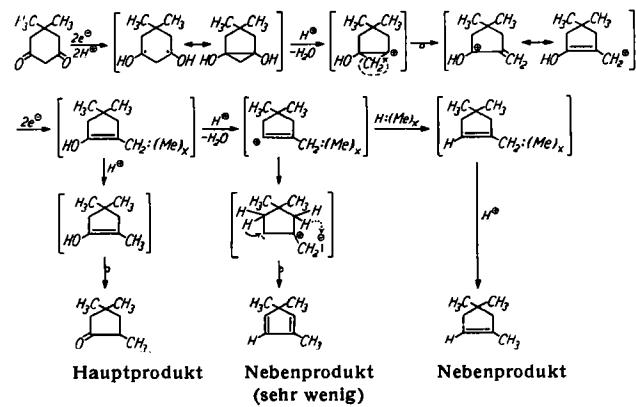
1. Radikalische Dimerisierungen und Folgereaktionen.

1. Benzophenon \rightarrow Benzpinakolin \rightarrow Tetraphenyläthylen⁴⁾

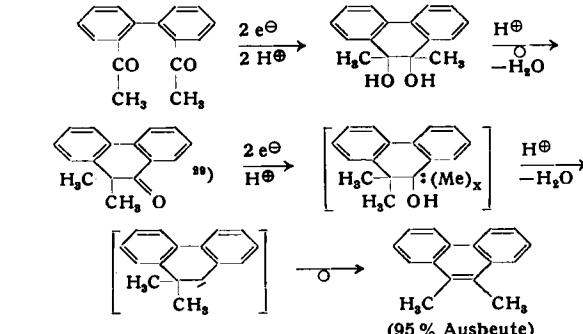


2. Nachbarschaftseffekte

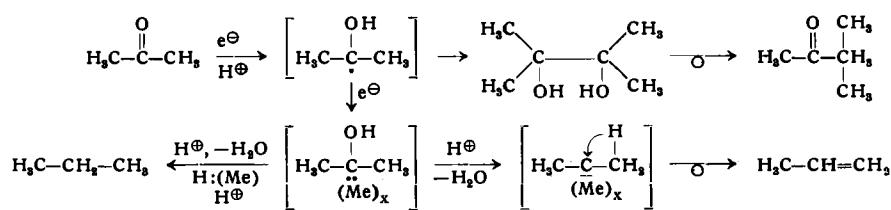
5,5-Dimethyl-cyclohexandion-(1,3) \rightarrow 2,4,4-Trimethyl-cyclopentanon-(1)^{26, 27)}



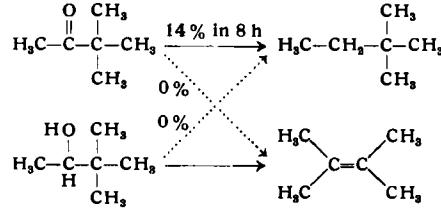
2,2'Diacetyl-diphenyl \rightarrow 9,10-Dimethyl-phenanthren²⁸⁾



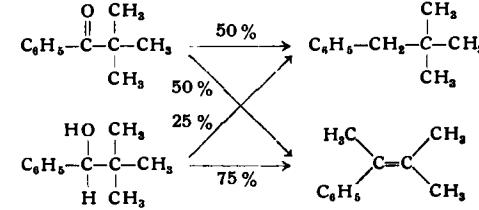
3. Aceton \rightarrow Propan, Propylen, Pinakon, Pinakolin³⁰⁾



Pinakolin \rightarrow Neohexan (Ausbeuten in %)³⁰⁾



Zum Vergleich:



²⁷⁾ A. N. Dey u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1935, 1063.

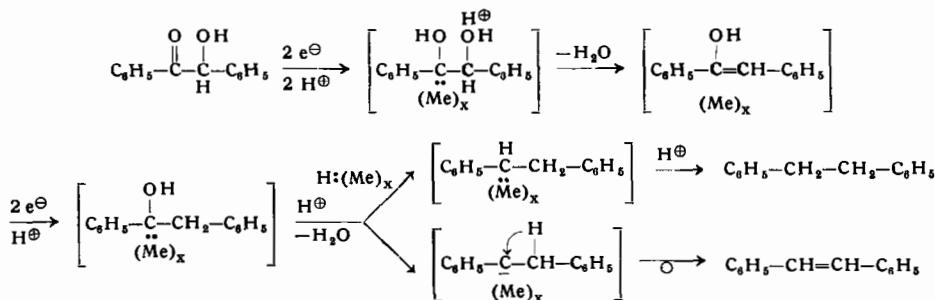
²⁸⁾ D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie u. E. F. Turner, J. chem. Soc. [London] 1956, 3475.

²⁹⁾ H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 396, 249 [1912].

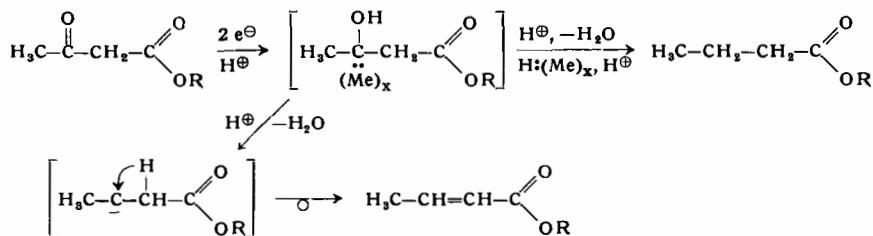
³⁰⁾ E. Müller, Z. Elektrochemie 33, 253 [1927].

II. Stabilisierung zu Olefinen durch Konjugation.

1. Benzoin → Dibenzyl, Stilben¹⁾

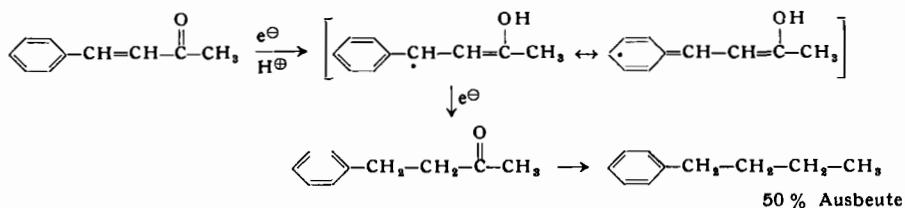


2. Acetessigester → Buttersäureester, Crotonsäureester⁴⁾

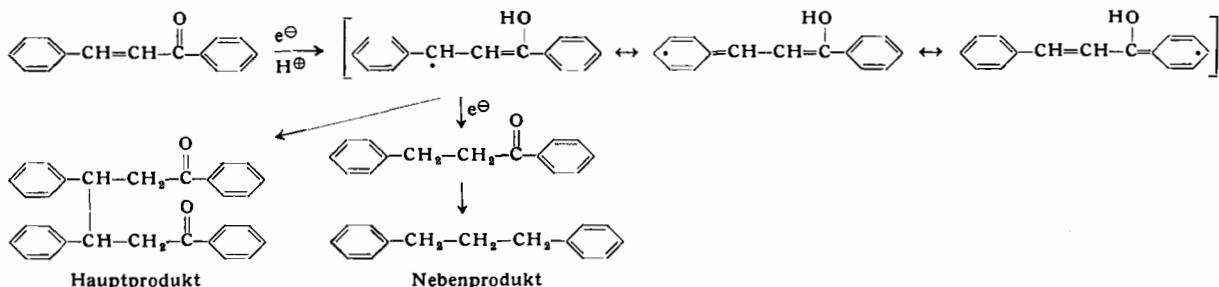


III. Aktivierte Doppelbindungen¹⁾

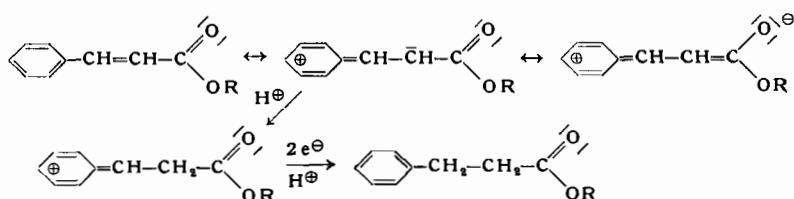
1. Benzalaceton → 1-Phenylbutan



2. Benzalacetophenon → 1,3,4,6-Tetraphenylhexandion-(1,6), 1,3-Diphenyl-propan



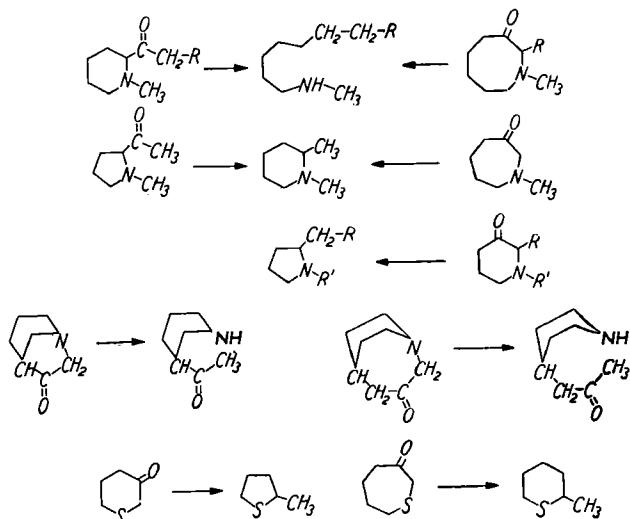
3. Zimtsäureester → Hydrozimtsäureester



Beim Zimtsäureester bewirkt sowohl der Elektronenzug der Estergruppe als auch die Aufnahme der positiven Ladung durch den Kern die starke Polarisierbarkeit der Doppelbindung, wodurch die Reduktion möglich wird. Mithin kann der Zimtsäureester bei der Clemmensen-Reduktion des Benzoylessigesters zugleich als Neben- und Zwischenprodukt auftreten. Reiner Crotonsäureester lässt sich dagegen nicht zu Buttersäureester reduzieren, was wiederum den Einfluß eines aromatischen Restes kenn-

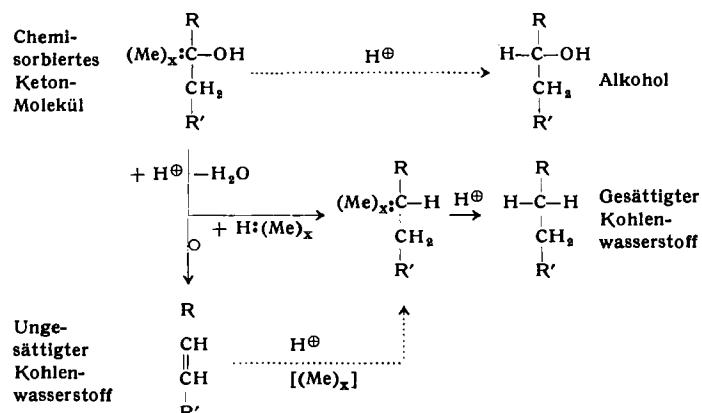
zeichnet. Die Doppelbindung muß einen beträchtlichen Polarisationsgrad aufweisen, um überhaupt an der Reaktion teilnehmen zu können. Aus diesem Grunde sind auch die Ester- und die Carboxyl-Gruppe nicht nach der Clemmensen-Methode reduzierbar, denn hier schwächt der Mesomerieeffekt den Doppelbindungscharakter des Carbonyls bereits stark ab²⁾. Voraussetzung zur Reduktion ist eben eine besondere kationoide Aktivität des Kohlenstoffs.

IV. Eliminierung von α -Substituenten bei cyclischen Ketonen^{15, 17-21}.

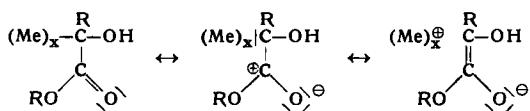


Zur Alkohol-Bildung

Um nun auf das Problem der Alkohol-Entstehung bei der Clemmensen-Reduktion einzugehen, soll noch einmal das Reaktionsschema skizziert werden:

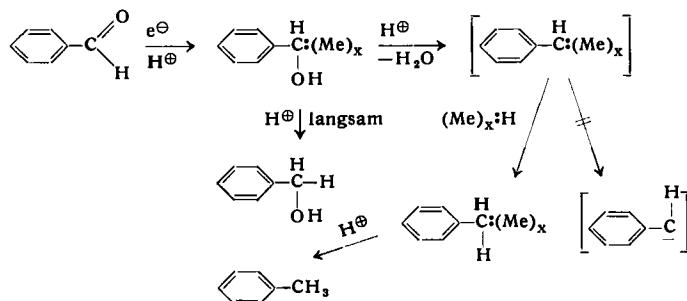


Im Grunde ist es nur eine Frage der Aktivierungsenergie, welchen der möglichen Wege die Reaktion einschlägt. Damit kann es natürlich Fälle geben, wo selbst bei Überspannung des Wasserstoffs die Aktivierungsenergie zur Alkoholbildung niedrig ist. Die α -Ketosäuren, die, wie aus den Dimerisierungsprodukten ersichtlich ist, dem allgemeinen Gang der Reduktion zunächst folgen, ergeben aber als Reduktionsprodukt α -Hydroxy-carbonsäuren. Es ist anzunehmen, daß der Elektronenzug der Carboxyl- oder Estergruppe die bei der Chemisorption mit dem Metall hergestellte Elektronenbindung polarisiert und abschwächt:



Das bedeutet eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die zur Abtrennung des Moleküls von der Metallwand erforderlich ist. Die Reaktion mit Protonen führt daher nicht zur Abspaltung der OH-Gruppe, sondern zur Bildung eines Carbinols. *Steinkopf* und *Wolfram* erhielten aus Benzaldehyd Benzylalkohol, als sie Salzsäure im Unterschub anwendeten. Nach dem, was man heute über Eliminierungs- und Umlagerungsreaktionen weiß, ist auch bei der Clemmensen-Reduktion zu erwarten, daß die Wanderung von Oberflächenhydrid oder regulären Substituenten nicht

nach der Hydroxyl-Abspaltung durch Protonen erfolgt, sondern gleichzeitig. Der Vorgang der OH-Eliminierung würde also gar nicht stattfinden, wenn dem Molekül kein Oberflächenhydrid angeboten wird und wenn auch keine Möglichkeit zur intramolekularen Umlagerung besteht. Genau das scheint beim Benzaldehyd der Fall zu sein.



Liegt nun ein Mangel an Oberflächenhydrid vor, so kann der außer der Radikaldimerisierung einzige Reaktionsweg zum Toluol hin nicht beschritten werden; das chemisorbierte Molekül muß längere Zeit an der Metallwand verbleiben. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit Protonen unter Alkohol-Bildung zu, weil die dafür benötigte Aktivierungsenergie aus der zugeführten Wärme bezogen werden kann.

Ausschlaggebend für die Entstehung von Carbinolen ist weiterhin die Höhe der Überspannung des Wasserstoffs an der Metalloberfläche. Die elektrolytische Reduktion des Acetons an verschiedenen Metallkathoden führt zu sehr aufschlußreichen Ergebnissen, welche die Stellung der Clemmensen-Reduktion im allgemeinen Rahmen der elektrochemischen Reduktionsprozesse verdeutlicht. Schon 1911 hatte *J. Tafel* Versuche angestellt, um zu erfahren, wie die elektrolytische Bildung von Propan neben Isopropanol und Pinakon von der Natur des Kathodenmaterials abhängt. *E. Müller*²⁰) vervollständigte diese Untersuchungen. In der seiner Arbeit entnommenen Tabelle wird die Ausbeute an gesamten Reduktionsprodukten (ohne H₂) und an Propan in Prozenten der Theorie angegeben. Die Differenz zwischen beiden Werten entfällt auf Isopropylalkohol und Pinakon. Die Elektrolyse wurde in 20-proz. Schwefelsäure mit stets gleicher kathodischer Stromdichte von 0,1 A/cm² durchgeführt. Die gemessenen Potentiale beziehen sich auf die Normal-Kalomelektrode (vgl. Tabelle 1).

Kathode	Ausbeute		Potentiale (nach 20 min)	
	Gesamtreduktionsprodukte ohne H ₂	Propan	H ₂ SO ₄ (20-proz.) mit Aceton	H ₂ SO ₄ (20-proz.) ohne Aceton
Platin	0,0 %	0,0 %	0,727 Volt	0,688 Volt
Kupfer	0,0 %	0,0 %	0,829 Volt	0,817 Volt
Blei	14,8 %	9,4 %	1,380 Volt	1,297 Volt
Silber	13,2 %	10,6 %	0,640 Volt	0,649 Volt
Quecksilber ...	58,9 %	28,1 %	1,280 Volt	0,860 Volt
Cadmium	91,6 %	70,1 %	1,085 Volt	1,120 Volt
Zink (amalg.)	94,1 %	93,8 %	1,231 Volt	1,312 Volt

Tabelle 1
Elektrolytische Reduktion von Aceton

Mit steigender Überspannung des Wasserstoffs an der Metallkathode wächst also im großen und ganzen die Ausbeute an Propan, während die Ausbeute an Isopropylalkohol und Pinakon abnimmt, bis bei Verwendung von amalgamiertem Zink praktisch nur noch der gesättigte Kohlenwasserstoff entsteht. Es ist bezeichnend, daß für die Entladung der Wasserstoff-Ionen (Säure ohne Aceton) am

Zinkamalgam und am Cadmium eine höhere Spannung benötigt wird als für die Umsetzung des Ketons (Säure mit Aceton). Propylen ist bei der Elektrolyse nicht entstanden. Wie zu erwarten, gelang es weder an Quecksilber- noch an amalgamierten Zinkelektroden, eine Reduktion von Isopropylalkohol oder Pinakon zu Kohlenwasserstoffen herzuführen.

Damit ist der Übergang von der „normalen“ Reduktion mit nascierendem oder elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zur Clemmensen-Reduktion mit starker Überspan-

nung des Wasserstoffs am amalgamierten Zink klar aufgezeichnet. Da nun stets an Metallocerflächen mehr oder weniger große Überspannungseffekte auftreten, kommt der Clemmensen-Reduktion eine ganz allgemeine Bedeutung zu. Sie verwandelt zwar hauptsächlich Carbonyl-Verbindungen in Kohlenwasserstoffe, umfaßt jedoch als Grenzfälle auch die Pinakon- und die Alkohol-Bildung.

Doz. Dr. Plieninger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 17. Juli 1959 [A 988]

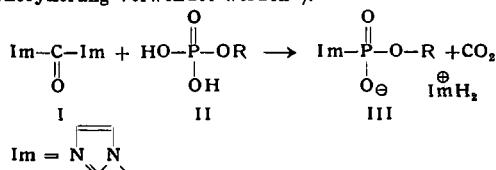
Zuschriften

Imidazolide der Phosphorsäure

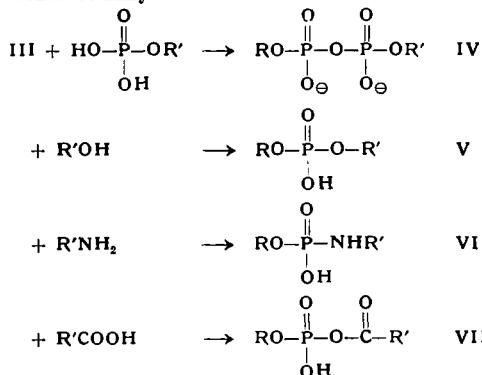
Von Doz. Dr. H. A. STAAB, Dipl.-Chem. H. SCHALLER und Prof. Dr. F. CRAMER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg und Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Aus Carbonyl-di-imidazol I¹) und Monoester-phosphorsäuren II entstehen in meist quantitativer Ausbeute Imidazolide III, die als Salze leicht isoliert werden können und beständig sind. Da Acylimidazole acylierend wirken²), können III als Reagentien zur Phosphorylierung verwendet werden³.



III reagieren mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten IV, mit Alkoholen zu Diestern V der Phosphorsäure, mit Aminen zu Phosphorsäureamiden VI und mit Carbonsäuren zu Phosphorsäure-carbonsäure-anhydriden VII.



Z.B. wurden erhalten P¹-Phenyl-P²-p-chlorphenyl-pyrophosphat (IV, R = C₆H₅, R' = C₆H₄Cl) in 70 % Ausbeute, Phenylmethylphosphat (V, R = C₆H₅, R' = CH₃) in 74 % Ausbeute,

Monophenyl-phosphorsäure-cyclohexylamid (VI, R = C₆H₅, R' = C₆H₁₁) in 93 % Ausbeute und Zimtsäure-monophenyl-phosphorsäureanhydrid (VII, R = C₆H₅, R' = C₆H₅·CH=CH-) (nachgewiesen als Zimtsäure-Anilid) in 81 % Ausbeute.

I reagiert auch mit Orthophosphorsäure und Diesterphosphorsäuren zu den entspr. Imidazoliden.

Eingegangen am 4. November 1959 [Z 846]

¹⁾ H. A. Staab, diese Ztschr. 68, 754 [1956]; Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ²⁾ H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927 [1956] und folgende Mitteilungen. — ³⁾ Vgl. J. Baddiley, J. G. Buchanan u. R. T. Letters, J. chem. Soc. [London] 1956, 2812; T. Rathlev u. T. H. Rosenberg, Arch. Biochem. Biophys. 65, 319 [1956].

Über ein Thiohydroxylamin-S-sulfonat, H₂N-S-SO₃K

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dr. R. GÖSL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Analog zur Darstellung des Salzes von Bunte (I, Gl. (1))¹⁾

(1) C₆H₅Br + NaS-SO₃Na → C₆H₅S-SO₃Na + NaBr
I

verläuft in der Kälte die Umsetzung (2)

(2) H₂N-O-SO₃K + KS-SO₃K → H₂N-S-SO₃K + K₂SO₄.
II

Sie stützt die Auffassung, daß der Alkylierung die Aminierung²⁾ mit Hydroxylamin-O-sulfonat an die Seite zu stellen ist.

Das kristalline, farblose H₂N-S-SO₃K (II) wurde sulfat-frei erhalten; es ist in Wasser mit zunächst neutraler Reaktion leicht löslich und, bei Raumtemperatur über CaCl₂, aufbewahrt, beständig. Typisch für diese S-N-Verbindung ist eine rasch vergängliche Rotviolett-Färbung nach Ansäuern und sofortigem Alkalischmachen. Polysulfid, Thiosulfat oder Tetrathionat zeigen diese Farbreaktion nicht.

Bei saurer Hydrolyse von II entsteht neben KHSO₄ wahrscheinlich das noch unbekannte H₂N-SH. In alkalischer Lösung zerstellt sich II unter Entstehung von NH₃, Sulfit und Thiosulfat; bei gleichzeitiger Gegenwart von H₂O₂ tritt neben Sulfat auch H₂N-SO₃K auf. Aus HJ setzt II Jod in Freiheit unter Bildung von Tetrathionat.

Eingegangen am 26. Oktober 1959 [Z 844]

¹⁾ H. Bunte, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 646 [1874]. — ²⁾ R. Gösl u. A. Meuwsen, Chem. Ber. 92, 2521 [1959].

Versammlungsberichte

Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker

7. bis 12. September 1959 in Bologna

Plenarvorträge

G. Herzberg, Ottawa, berichtet im Rahmen der Plenarvorträge über neue Untersuchungen im Vakuum-Ultraviolet. Die Lyman-Serie des Wasserstoff-Moleküls wurde in 4. Ordnung mit einem 3 m-Spektrographen photographiert und die Trennungs-Energie zu D₀(H₂) = (31112,7 ± 0,5) cm⁻¹ bestimmt. Cyanwasserstoff ist im Grundzustand linear, r_{HC} = 1,066 Å, r_{CN} = 1,135 Å, aber im Anregungszustand (α -Zustand) gewinkelt (125°), r_{HC} = 1,140 Å, r_{CN} = 1,297 Å. Die Radikale NH₂ und HCO sind im Grundzustand gewinkelt, aber im Anregungszustand linear. Aus Rydberg-Serien lassen sich die Ionisierungspotentiale der Radikale CH₃ und CD₃ zu 79380 bzw. 79305 cm⁻¹ bestimmen. Diese Radikale sind im Grundzustand pyramidal, im Anregungszustand planar. Nach 17jährigem Suchen wurde erstmals das CH₂-Radikal mit Sicherheit spektroskopisch beobachtet, und zwar durch

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 437 [1951]; 66, 56 [1954]; 68, 183 [1956]; 69, 644 [1957].