

stem an, wenngleich die 5'-Methylgruppe eine kräftige Torsion der genannten Bindung erzwingt.

Schließlich beweist die Struktur von (6) die Orientierung bei der zu (4) führenden Cycloaddition (die analoge Konstitution von (1) wurde chemisch gesichert<sup>[11]</sup>); es handelt sich um diejenige Additionsrichtung, die mit maximalem Energiegewinn der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen (im Rahmen des störungstheoretischen Konzepts der konzentrierten Cycloaddition) verbunden ist. Die gleiche Orientierung wird bei der Anlagerung der  $\alpha$ -Diazocarbonyl-Verbindung an Enamine<sup>[7]</sup>, die umgekehrte dagegen bei der Anlagerung an olefinische oder acetylenische Carbonsäureester<sup>[11]</sup> gefunden.

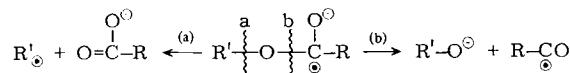
Eingegangen am 2. März 1981 [Z 808]

- [1] R. Huisgen, H.-U. Reißig, H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3647 (1979).
- [2] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **62**, 485, 491 (1943); R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin, K. Franke, *Chem. Ber.* **93**, 1425 (1960); R. Hüttel, K. Franke, H. Martin, J. Riedl, *ibid.* **93**, 1433 (1960).
- [3] (6) kristallisiert aus Benzol in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub> mit  $a=8.978(2)$ ,  $b=16.522(4)$ ,  $c=19.307(6)$  Å,  $\gamma=106.07(2)^\circ$ ,  $Z=4$ . Automatisches Einkristall-Diffraktometer, Cu $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter), 5114 unabhängige Reflexe ( $I>2\sigma_I$ ); direkte Methoden und Fourier-Synthesen, Kleinsten-Quadrat-Verfeinerung (unter Einschluß der H-Atome),  $R=0.047$ . – Ausführliche Mitteilung: A. Gieren, V. Lamm, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [4] R. Buyle, H. G. Viehe, *Tetrahedron* **24**, 3987 (1968); W. Eberlein, J. Heider, H. Machleidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **738**, 54 (1970).
- [5] J. Ficini, J.-P. Genet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2086.
- [6] H.-U. Reißig, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3648 (1979).
- [7] R. Huisgen, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **91**, 346 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 330 (1979).

## ab-initio-Untersuchung des Mechanismus der Esterreduktion<sup>[\*\*]</sup>

Von Pietro Cremaschi, Gabriele Morosi und Massimo Simonetta<sup>[†]</sup>

Die Reduktion von Alkancarbonsäureestern mit gelösten Alkalimetallen führt in erster Linie nicht zu Alkoholen, sondern zu den Alkanen<sup>[11]</sup>; dabei entsteht das Hauptprodukt durch Bruch der C<sub>Alkyl</sub>—O-Bindung im Ester-Radikalanion. Die experimentellen Ergebnisse wurden damit erklärt, daß es günstiger ist, die C<sub>Alkyl</sub>—O-Bindung [Weg (a)] zu brechen als die C<sub>Carbonyl</sub>—O-Bindung [Weg (b)].



Wir berichten hier über ab-initio-Rechnungen für ein Ester-Radikalanion und für die Produkte, wobei wir jedoch nur deren relative Stabilität vergleichen.

Als Modellsystem betrachteten wir Ameisensäuremethylester (R' = CH<sub>3</sub>, R = H), für das ab-initio-Rechnungen

[†] Prof. Dr. M. Simonetta, P. Cremaschi, G. Morosi  
Centro del CNR e Istituto di Chimica Fisica  
Via Golgi 19, I-20133 Milano (Italien)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. D. H. R. Barton für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor ihrer Publikation.

Tabelle 1. Geometrische Parameter und Energien des Radikalanions von Ameisensäuremethylester und von dessen Produkten [a].

	STO-3G Energie	4-31G geometrische Parameter	Energie
H <sup>9</sup> O	-111.72947 [3]	C—O = 1.176 C—H = 1.088 H—C—O = 128.5	-113.06497
CH <sub>3</sub> O <sup>0</sup>	-112.70359	C—O = 1.364 C—H = 1.122 H—C—O = 115.7	-114.21840
HCOO <sup>0</sup>	-185.45627 [4]	C—O = 1.252 C—H = 1.112 O—C—O = 130.4	-187.90198
<sup>0</sup> CH <sub>3</sub>	-39.07701	C—H = 1.067 H—C—H = 120.0	-39.50179
HCOOCH <sub>3</sub> <sup>0</sup>		C—O = 1.303 C—O = 1.473 O—CH <sub>3</sub> = 1.427 H—C=O = 126.2 H—C—O = 110.6 C—O—CH <sub>3</sub> = 113.1	-227.34175

[a] Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in ° und Energien in Hartree. 1 Hartree = 27.21 eV = 627.71 kcal/mol.

(„restricted HF-SCF-Verfahren“) mit STO-3G<sup>[2a]</sup> und mit 4-31G-Basisätzen<sup>[2b]</sup> durchgeführt wurden. Die geometrischen Parameter der vier Produkte wurden optimiert; für das Ester-Radikalanion wurde angenommen, daß die CH-Bindungslängen und die HCH-Bindungswinkel der CH<sub>3</sub>-Gruppe genauso groß sind wie die optimierten Werte von CH<sub>3</sub>O<sup>0</sup>, die verbleibende CH-Bindungslänge entspricht dem optimierten Wert von HCOO<sup>0</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Nach der Rechnung mit dem STO-3G-Basisatz ist HCOO<sup>0</sup> + <sup>0</sup>CH<sub>3</sub> ( $E = -224.53328$  Hartree) um 0.10022 Hartree (62.9 kcal/mol) stabiler als HCO + CH<sub>3</sub>O<sup>0</sup> ( $E = -224.43306$  Hartree). Mit dem 4-31G-Basisatz werden folgende Werte erhalten: -227.40377, -227.28337 und 0.12040 Hartree (75.6 kcal/mol); danach ist HCOO<sup>0</sup> + <sup>0</sup>CH<sub>3</sub> um 0.06202 Hartree (38.9 kcal/mol) stabiler als HCOOCH<sub>3</sub><sup>0</sup>. Vorläufige Rechnungen für den Weg (a) zeigen, daß für die Dehnung der H<sub>3</sub>C—O-Bindung (HCOO...CH<sub>3</sub>)<sup>0</sup> eine Barriere existiert, deren Höhe jedoch noch nicht bestimmt wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß HCOO<sup>0</sup> + <sup>0</sup>CH<sub>3</sub> energetisch das günstigste System ist; jedoch ist der relative Anteil an Produkten theoretisch nicht voraussagbar, da die Barrieren für die Reaktionswege nicht bestimmt wurden. Daneben können Entropie- und Lösungsmittelfekte von allergrößter Bedeutung sein, so daß die Reaktion unter den meisten experimentellen Bedingungen nach anderen Mechanismen, z. B. unter Beteiligung von Nucleophilen, abläuft<sup>[1c]</sup>.

Eingegangen am 8. Januar 1981 [Z 810]

- [1] a) A. G. M. Barrett, P. A. Prokopiou, D. H. R. Barton, R. B. Boar, J. F. McGhie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1173; b) A. G. M. Barrett, P. A. Prokopiou, D. H. R. Barton, *ibid.* 1979, 1175; c) A. G. M. Barrett, C. R. A. Godfrey, D. M. Hollinshead, P. A. Prokopiou, D. H. R. Barton, R. B. Boar, L. Joukadar, J. F. McGhie, S. C. Misra, noch unveröffentlicht.
- [2] a) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969); b) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* **54**, 724 (1971).
- [3] W. A. Lathan, L. A. Curtiss, W. J. Hehre, J. B. Lisle, J. A. Pople, *Prog. Phys. Org. Chem.* **11**, 175 (1974).
- [4] L. Radom, *Aust. J. Chem.* **29**, 1635 (1976).