

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^[1]); 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 α -Diazocarbonyl-Verbindung an Enamine^[7], die umgekehrte dagegen bei der Anlagerung an olefinische oder acetylenische Carbonsäureester^[1] gefunden.

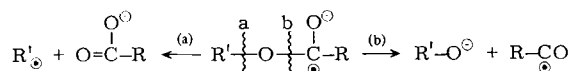
Eingegangen am 2. März 1981 [Z 808]

- [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 P2₁ 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 $\kappa\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter), 5114 unabhängige Reflexe ($I>2\sigma$); direkte Methoden und Fourier-Synthesen, Kleinste-Quadrate-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^[**]

Von Pietro Cremaschi, Gabriele Morosi und Massimo Simonetta^[*]

Die Reduktion von Alkancarbonsäureestern mit gelösten Alkalimetallen führt in erster Linie nicht zu Alkoholen, sondern zu den Alkanen^[1]; dabei entsteht das Hauptprodukt durch Bruch der C_{Alkyl}—O-Bindung im Ester-Radikalanion. Die experimentellen Ergebnisse wurden damit erklärt, daß es günstiger ist, die C_{Alkyl}—O-Bindung [Weg (a)] zu brechen als die C_{Carbonyl}—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 ($R' = CH_3$, $R = H$), 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	geometrische Parameter	4-31G Energie
H $\dot{C}O$	-111.72947 [3]	C—O = 1.176 C—H = 1.088 H—C—O = 128.5	-113.06497
CH ₃ O \dot{O}	-112.70359	C—O = 1.364 C—H = 1.122 H—C—O = 115.7	-114.21840
HCOO \dot{O}	-185.45627 [4]	C—O = 1.252 C—H = 1.112 O—C—O = 130.4	-187.90198
$\dot{O}CH_3$	-39.07701	C—H = 1.067 H—C—H = 120.0	-39.50179
HCOOCH ₃ \dot{O}		C=O = 1.303 C—O = 1.473 O—CH ₃ = 1.427 H—C=O = 126.2 H—C—O = 110.6 C—O—CH ₃ = 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-^[2a] und mit 4-31G-Basisätzen^[2b] 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 CH₃-Gruppe genauso groß sind wie die optimierten Werte von CH₃O \dot{O} , die verbleibende CH-Bindungslänge entspricht dem optimierten Wert von HCOO \dot{O} . Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Nach der Rechnung mit dem STO-3G-Basisatz ist HCOO \dot{O} + $\dot{O}CH_3$ ($E = -224.53328$ Hartree) um 0.10022 Hartree (62.9 kcal/mol) stabiler als H $\dot{C}O$ + CH₃O \dot{O} ($E = -224.43306$ 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 \dot{O} + $\dot{O}CH_3$ um 0.06202 Hartree (38.9 kcal/mol) stabiler als HCOOCH₃ \dot{O} . Vorläufige Rechnungen für den Weg (a) zeigen, daß für die Dehnung der H₃C—O-Bindung (HCOO...CH₃) \dot{O} eine Barriere existiert, deren Höhe jedoch noch nicht bestimmt wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß HCOO \dot{O} + $\dot{O}CH_3$ 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^[1c].

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. Joukhadar, 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).