

„Y-Konjugation“ zurückzuführen ist. Wir berichten hier über ab-initio-Rechnungen mit dem 3-21G-Basisatz<sup>[3]</sup> am Prototyp der  $\alpha,\alpha'$ -Ketodianion-Salze, dem 1,3-Dilithioacetone.

Überbrücken die Li-Atome O- und  $\alpha$ -C-Atome, dann gibt es für die Struktur der Monomere zwei Möglichkeiten: 1 ist chiral ( $C_2$ -Symmetrie), weist zweimal die überbrückte Enolatstruktur<sup>[4]</sup> auf und hat zwei gleichwertige C-Atome. Jeweils ein Li-Atom bildet oberhalb und unterhalb der Dianion-Molekülebene eine Brücke, was mit einer leichten Verdrehung der  $CH_2$ -Gruppen einhergeht (Abb. 1). Diese Anordnung der beiden Li-Atome, die auch in mehreren dilithiierten konjugierten Kohlenwasserstoffen beobachtet wird<sup>[5,6]</sup>, ist elektrostatisch günstiger (niedriges Dipolmoment) als die Alternative mit den beiden Li-Atomen auf derselben Seite des Dianion-Gerüsts. Isomer 2 hat ein olefinisches und ein stark carbanionisches C-Atom; die Li-Atome bilden zwei Brücken zwischen einem  $\alpha$ -C- und dem O-Atom. Nach ab-initio-Rechnungen (Tabelle 1) ist 1 um 13.9 kcal/mol stabiler als 2. Das C-H-Gerüst von 2 ist planar, so daß Delokalisierung der überschüssigen negativen Ladung gewährleistet ist. Rotation einer  $CH_2$ -Gruppe um 90° führt zum Isomer 3; die geringere Stabilisierung durch Konjugation wird teilweise durch die elektrostatisch günstigere Orbital-Orientierung an  $C_\alpha$ , das „anionische“ Orbital weist in Richtung der Lithiumatome, ausgeglichen, so daß 3 um nur 4.2 kcal/mol instabiler ist als 2. Dies ist für 1,3-dilithium-überbrückte Strukturen charakteristisch und wurde im Detail schon beschrieben<sup>[7]</sup>. Rotation beider  $CH_2$ -Gruppen in 1 ergibt das Isomer 4, in dem die Y-Konjugation vollständig aufgehoben ist (Stabilitätsunterschied zwischen 4 und 1: 33.1 kcal/mol). Eine gleichzeitige Drehung beider  $CH_2$ -Gruppen kann deshalb als Ursache der Racemisierung chiraler  $\alpha,\alpha'$ -Dilithioketone ausgeschlossen werden. Die Racemisierung könnte über Struktur 5 verlaufen, in der Y-Konjugation beibehalten wird. Der Energieunterschied zwischen 1 und 5 beträgt nur 16.3 kcal/mol.

Die rechnerisch ermittelte Struktur von 1 (Abb. 1), dem stabilsten Isomer des Dilithioacetons, ähnelt sehr der ex-

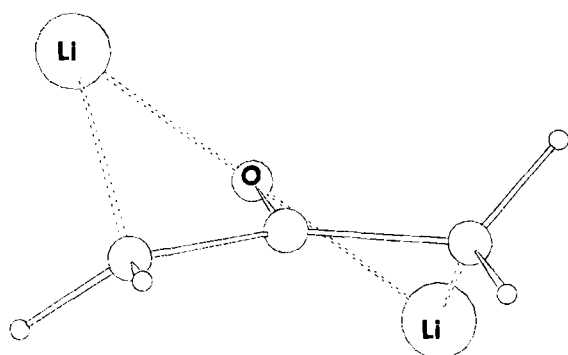


Abb. 1. 3-21G-optimierte Struktur für das 1,3-Dilithioacetone 1. Bindungslängen (Å): C-C 1.400, C-O 1.407, C-H<sub>exo</sub> 1.073, C-H<sub>endo</sub> 1.083; Bindungswinkel (°): C-C-O 114.6, C-C-C 130.7, C-C-H<sub>exo</sub> 119.3, C-C-H<sub>endo</sub> 116.8; Diederwinkel (°): C-C-O-Li 38.4, H<sub>exo</sub>-C-C-O 186.9, H<sub>endo</sub>-C-C-O 40.3. H<sub>exo</sub> ist das H-Atom, das vom O-Atom abgewandt ist.

Tabelle 1. Berechnete Energien (3-21G) der 1,3-Dilithioacetone-Isomere 1-5.

Isomer	$E_{tot}$ [a. u.]	$E_{rel.}$ [kcal/mol]
1	-204.57903	0.0
2	-204.55693	13.9
3	-204.55019	18.1
4	-204.52317	33.1
5	-204.55306	16.3

perimentell bestimmten (Röntgenbeugung) des 1,3-Dilithiodibenzylketons<sup>[8]</sup>. Die Lage der Li-Atome wird von der Rechnung sehr gut reproduziert. Die wesentlichen Unterschiede sind auf die koordinative Sättigung der Li-Atome in der experimentell untersuchten Spezies durch Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zurückzuführen<sup>[6]</sup>. Die niedrigere Koordination am Li-Atom in 1 führt zu einer Verkürzung der Li-O- und Li- $\alpha$ -C-Bindungen um 0.1 bzw. 0.4 Å. Dementsprechend ist die O-C-Bindung in 1 0.07 Å länger als im 1,3-Dilithiodibenzylketone.

Für Monoenolat-Ionen werden nur Dimere und Tetramere ohne Li-C-Wechselwirkungen beobachtet<sup>[4b,9]</sup>. Bei  $\alpha,\alpha'$ -Ketodianionen sind jedoch, wie wir nun fanden, 1,3-Lithiumbrücken zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatom struktur- und reaktivitätsbestimmend<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 21. März,  
in veränderter Fassung am 24. Mai 1984 [Z 768]

CAS-Registry-Nummern:

1,3-Dilithioacetone: 86011-57-6.

- [1] C. R. Hauser, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 6342; 81 (1959) 1154; J. S. Hubbard, T. M. Harris, *ibid.* 102 (1980) 2110; J. P. Bays, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 38.
- [2] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 915.
- [3] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.  
Das Programm Gaussian 82, Release A (J. S. Binkley, M. J. Frisch, K. Raghavachari, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, R. A. Whiteside, E. Fluder, R. Seeger, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh 1983), umgeschrieben von Dr. A. Sawaryn für einen CDC-Computer, wurde benutzt.
- [4] a) T. J. Lynch, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, M. B. Hall, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5005; b) A. J. Kos, T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, Vortrag auf der Arbeitstagung für Theoretische Chemie, Mariapfarr, Österreich 1984.
- [5] Siehe z. B.: J. J. Brooks, W. E. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7346; W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *ibid.* 97 (1975) 2079; H. Walczak, G. Stucky, *ibid.* 98 (1976) 5531; S. K. Arora, R. B. Bates, W. A. Beavers, R. S. Cutler, *ibid.* 97 (1975) 6271. Übersicht über Röntgen-Strukturanalysen von Lithium-Verbindungen: [6].
- [6] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 448; P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7617.
- [8] H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 8.
- [9] L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* 33 (1977) 2737; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.

### Struktur eines „Y-konjugierten“ Dilithium-Salzes eines $\alpha,\alpha'$ -Ketodianions: 1,3-Dilithiodibenzylketone-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>\*\*

Von Hans Dietrich\*, Waruno Mahdi, Dieter Wilhelm,  
Timothy Clark und Paul von Ragué Schleyer

Die in Synthesen häufig als Zwischenstufen auftretenden Enolate werden gewöhnlich als einfache Anionen betrachtet, obwohl sie wegen der Koordination mit Gegenionen und Oligomerenbildung komplexe Strukturen haben<sup>[1]</sup>. Um ihre Reaktivität sowie Stereo- und Regioselektivität<sup>[2]</sup> zu verstehen, ist es notwendig, ihre wirklichen Strukturen und nicht vereinfachte Modelle zu betrachten. Wir berich-

[\*] Prof. Dr. H. Dietrich, Dr. W. Mahdi  
Fritz-Haber-Institut  
Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. T. Clark, Dipl.-Chem. D. Wilhelm  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ten nun über die erste Röntgen-Strukturanalyse eines monomeren Dilithium-Salzes eines  $\alpha,\alpha'$ -Ketodianions: Sowohl die Anordnung der Lithium-Gegenionen als auch die Geometrie des Dianionenteils ist von Interesse. In Kenntnis der durch ab-initio-Rechnungen ermittelten Struktur der Stammverbindung, des Y-konjugierten<sup>[3]</sup> 1,3-Dilithioacetons<sup>[4]</sup>, vergleichen wir hier die durch Röntgenbeugung bestimmte Struktur des 1,3-Dilithiodibenzylketons **1** (Abb. 1) mit der aus MNDO-Rechnungen erhaltenen (Abb. 2)<sup>[5]</sup>. Über Synthese und NMR-Spektren von **1** und über MNDO-Rechnungen für das freie Dianion wurde bereits berichtet<sup>[6]</sup>.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> sind in **1** die Benzylgruppen in Übereinstimmung mit den MNDO-Rechnungen für das Dianion *exo,exo*-ständig angeordnet<sup>[6]</sup>. NMR-Messungen ergaben, daß in Tetrahydrofuran (THF) eine Mischung aus 65% *exo,endo*- und 35% *exo,exo*-Isomer vorliegt<sup>[6]</sup>. Beide Phenylgruppen sind um 20° aus der Ebene der Zentralatome in entgegengesetzter Richtung herausgedreht; MNDO-Rechnungen ergeben einen Wert von 21° für **1** und einen nahezu gleichen Wert für das freie Dianion<sup>[6]</sup>. Ein Vergleich der experimentell und der rechnerisch ermittelten Struktur (Abb. 1 und 2) ergibt, was die groben Züge angeht, eine gute Übereinstimmung für beide. Mit näherungsweise  $C_2$ -Symmetrie ist das Dilithium-Salz chiral, ein Aspekt, der bei Synthesen berücksichtigt werden sollte.

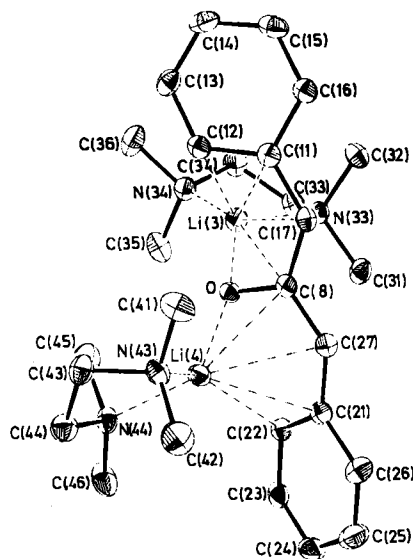


Abb. 1. Struktur von 1,3-Dilithiodibenzylketon-(TMEDA)<sub>2</sub> im Kristall. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Wichtige Bindungslängen [Å]: C(8)–O 1.334(1), C(8)–C(17) 1.413(2), C(8)–C(27) 1.402(2), C(11)–C(17) 1.424(2), C(21)–C(27) 1.434(2), C(11)–C(12) 1.423(2), C(21)–C(22) 1.433(2), C(12)–C(13) 1.386(2), C(22)–C(23) 1.395(2), C(13)–C(14) 1.376(2), C(23)–C(24) 1.381(2), C(14)–C(15) 1.388(2), C(24)–C(25) 1.391(2), C(15)–C(16) 1.374(2), C(25)–C(26) 1.375(2), C(16)–C(11) 1.430(2), C(26)–C(21) 1.421(2); Li(3)–O 1.849(2), Li(4)–O 1.870(2), Li(3)–C(12) 2.469(2), Li(4)–C(22) 2.425(2), Li(3)–C(11) 2.653(2), Li(4)–C(21) 2.505(2), Li(3)–C(17) 2.731(2), Li(4)–C(27) 2.550(2), Li(3)–C(8) 2.150(2), Li(4)–C(8) 2.415(2).

Die Koordination der beiden Li-Atome führt zu einer Streckung der C–O-Bindung; der C–O-Abstand ähnelt mit 1.334 Å (Röntgen-Strukturanalyse, 117 K) Werten in Lithiumenolat<sup>[11]</sup> und -phenolat-Aggregaten<sup>[8,9]</sup>. Der MNDO-Wert für **1** (1.337 Å) ist – anders als der für das freie Dianion (1.247 Å) – in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert<sup>[6]</sup>. Die Abstände zwischen den Carbonyl- und den Benzylkohlenstoffatomen sind mit

durchschnittlich 1.408 Å etwas kürzer als die zwischen den Benzylkohlenstoffatomen und den Phenylringen (1.429 Å). Die kurzen Bindungen in den berechneten und experimentellen Strukturen demonstrieren die Bedeutung der Konjugation in der Dilithiumverbindung.

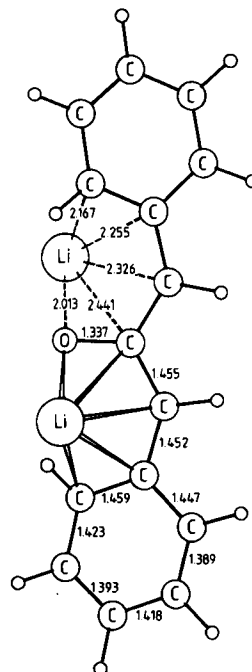


Abb. 2. Berechnete (MNDO) Struktur des 1,3-Dilithiodibenzylketons **1** (Bindungslängen in [Å]).

Die beiden Li-Atome, die zusätzlich von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) koordiniert sind, überbrücken entgegengesetzte Seiten des  $\alpha,\alpha'$ -Ketodianion-Systems. Neben der starken Koordination durch Sauerstoff ( $d(\text{Li}-\text{O}) = 1.86$  Å) ist jedes Li-Atom in engem Kontakt mit vier C-Atomen (Abb. 1 und 2). Die bei 117 K experimentell bestimmten Li–C-Abstände variieren zwischen 2.42 und 2.73 Å.

**1** besteht formal aus zwei Enolat-Einheiten, denen eine C–O-Bindung gemeinsam ist. Die Lithiumenolat-Teilstrukturen entsprechen der überbrückten Form des Lithiumenolats von Acetaldehyd, die nach ab-initio-Rechnungen ca. 2 kcal mol<sup>−1</sup> stabiler ist als eine Struktur mit linearer C–O–Li-Anordnung<sup>[10]</sup>. Diese überbrückte Struktur ist in Monoenolat-Aggregaten nicht beobachtet worden, doch ist sie nach unseren Befunden bei „Di-enolaten“ bevorzugt.

Eingegangen am 21. März,  
in veränderter Fassung am 24. Mai 1984 [Z 769]

- [1] Siehe z. B. R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2617; D. Seebach, R. Amstutz, J. D. Dunitz, *ibid.* **64** (1981) 2622.
- [2] G. B. Trimitsis, J. M. Hinkley, R. TenBrink, A. L. Faburada, R. Anderson, M. Poli, B. Christian, G. Gustafson, J. Erdman, D. Rop, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2957.
- [3] Siehe T. Clark, D. Wilhelm, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3547, zit. Lit.
- [4] A. J. Kos, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984), Nr. 8.
- [5] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; Lithium-Parametrisierung: W. Thiel, T. Clark, unveröffentlicht.
- [6] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 915.
- [7] Monoklin (aus Ether), Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.716(2)$ ,  $b = 22.569(7)$ ,  $c = 14.057(3)$  Å,  $\beta = 91.21(3)^\circ$ ,  $V = 2765$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{calc}} = 1.092$  g/cm<sup>3</sup> (117 K);  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71069$  Å;

$2^\circ < \theta < 27^\circ$ ; 61 138 Reflexe wurden zu einem Satz von 6016 Strukturfaktoren ( $F^2$ ) gemittelt ( $4121 > 2\sigma$ ;  $2893 > 6\sigma$ ). Die Struktur wurde, ausgehend von der bei Raumtemperatur, mit X-RAY 76 verfeinert; die Raumtemperatur-Struktur wurde mit MULTAN 76 gelöst und mit X-RAY 76 verfeinert. Einer der TMEDA-Liganden ist fehlgeordnet mit 67% Besetzung der einen und 33% der anderen Konformation bei 117 K.  $R$ -Faktoren für die  $4121 F_o^2 > 2\sigma$  sind  $R(F^2) = 0.070$ ,  $R_w(F^2) = 0.074$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge

Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) angefordert werden.

- [8] V. W. Bhagwat, H. Manohar, N. S. Poonia, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 16 (1980) 373.
- [9] B. Cetinkaya, I. Grümrtürk, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2086.
- [10] T. J. Lynch, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, M. B. Hall, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5005.

## NEUE BÜCHER

**Theoriiewandel in der Wissenschaftsgeschichte. Chemie im 18. Jahrhundert.** Von E. Ströker. Vittorio Klostermann, Frankfurt am Main 1982. VIII, 324 S., Ln. DM 78.00, kart. DM 48.00.

Zwischen Wissenschaftsgeschichte und Wissenschaftstheorie ist es in den vergangenen Jahren zu manchen Berührungen gekommen, die sich für beide Seiten als fruchtbar erwiesen haben: Theorien über naturwissenschaftliche Forschungsmethodik und Erkenntnislogik erhalten in der Geschichte ein Medium der Bewährung und Differenzierung, historische Analysen gewinnen aus der modernen Wissenschaftstheorie Kategorien und Perspektiven, die auch bekannte Quellen in einem neuen Licht erscheinen lassen können. Neben anderen Forschern, auch bereits des 18. und 19. Jahrhunderts, hat in der Gegenwart vor allem Th. S. Kuhn die Aufmerksamkeit auf den naturwissenschaftlichen Fortschritt und seine Bedingungen gelenkt. Die Dynamik der Naturwissenschaften wird zunehmend nicht mehr nur im Sinne des Wissensgewinnes betrachtet, sondern auch der Einschränkung und des Verlustes; die Voraussetzungen der Entwicklung werden immer häufiger mit institutionellen Veränderungen und der Sozialgeschichte verbunden. Die Formen der Wechselbeziehungen mit den zeitlich und fachlich wechselnden Akzentuierungen werden noch stärker ein Thema der zukünftigen Forschung werden, zentral wird hierbei die Frage nicht so sehr äußerer als vielmehr immanenter Zusammenhänge zwischen den internen und externen Dimensionen sein.

Auf diese Hintergründe ist die anregende und wichtige Studie von Elisabeth Ströker bezogen. In einer konkreten Verbindung von Theorie und Geschichte wird die Chemie des 17. und 18. Jahrhunderts in der Ebene der Quellen und im Blick auf die bisherigen Untersuchungen dargestellt. Voran geht eine Betrachtung der möglichen und bereits vorhandenen Kontakte zwischen Wissenschaftstheorie und Wissenschaftsgeschichte. In spezifischen Punkten wie in größeren Zügen wird das gegenwärtige Wissen erweitert. Einseitige Ableitungen, monokausale Ansätze werden zurückgewiesen. Mit Recht wird auf die Gefahr der Projektionen aus späteren Zeiten aufmerksam gemacht, auf die Verkürzung etwa von Stahls Leistungen auf die Phlogistontheorie. Das Interesse gilt stets den professionellen und institutionellen Hintergründen sowie den ideellen Orientierungen der Forscher, dem wissenschaftlichen Milieu und seinen Auswirkungen auf die Theorienbildung. Von Schulen und Paradigmata kann für die Chemie des 18. Jahrhunderts nicht oder nur eingeschränkt gesprochen werden, zutreffender erweist sich das Bild von Traditionen. Die Entwicklung der praktisch-technischen Bereiche hat eine eigene Dynamik und kann von den Auseinandersetzungen um das Phlogiston keineswegs überwiegend abhängig gemacht werden; zukünftige Untersuchungen wer-

den die Beziehungen von Technik und Naturwissenschaften im 18. Jahrhundert noch weiter zu klären haben. Neben direkten Wechselbeeinflussungen werden soziale und geistige Bedingungen auf die Technik und Naturwissenschaften eingewirkt haben.

Rezeption und Umformung der phlogistischen Theorie werden detailliert erörtert, ebenso dann die Genese der pneumatischen Chemie, als einseitig wird die nur zu häufige Orientierung historischer Darstellungen allein am Sauerstoff bezeichnet. Empirische Beobachtungen haben zu Änderungen geführt, der Wandel in theoretischen und philosophischen Ansichten hat aber ebenso seine Folgen gehabt. In dem Interesse der Phlogistiker an den Attraktionsverhältnissen – so ließe sich hinzufügen – zeigt sich eine zukunftsweisende Bedeutung dieser Chemieposition, die von den „progressiven“ Oxidationsanhängern vernachlässigt wurde. Frau Ströker hebt neue Quellen hervor oder läßt, das steht in ihrem Werk im Vordergrund, neue Aspekte an bereits bekannten deutlich werden; hingewiesen wird auf Zusammenhänge, die in gängigen Chemiegeschichten weniger Beachtung fanden. Das Kuhnsche Modell wird mit historischen Entwicklungen und Strukturen konfrontiert, die zu Verfeinerung und Relativierung aufordern; die Vorstellung von der rationalen Argumentation und der Wissenserweiterung als den wesentlichen Progreßfaktoren wird auch hier eingeschränkt, als fraglich erscheint aber auch das Konzept von der Forschergemeinschaft. Eine eindeutige Bevorzugung oder Verurteilung einer der verbreiteten dynamischen Ansätze wird nicht vertreten; dem Wissenschaftshistoriker wird dies als Vorteil erscheinen, der Wissenschaftstheoretiker wird nach weiteren differenziert-integrierten Modellen suchen.

Dietrich von Engelhardt [NB 640]

Institut für Medizin und Wissenschaftsgeschichte  
der Medizinischen Hochschule Lübeck

**Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques.** Von R. B. Bernstein. Oxford University Press, Oxford 1982. IX, 362 S., Paperback £ 10.95.

Das Buch ist aus der Hinshelwood-Vorlesungsreihe entstanden, die der Autor 1980 in Oxford hielt. Nach einer einleitenden Diskussion reaktionsdynamischer Probleme werden folgende Themen behandelt: Zusammenhang zwischen Reaktionsquerschnitt und Geschwindigkeitskonstante, das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, Düsenstrahlen, zustandsspezifische Anregung und Nachweis von Edukt- und Produktmolekülen durch Laser- und elektrische Multipoltechniken, Potentialmodelle für elastische und inelastische Streuprozesse und die klassische Ablenkfunktion, „Glory“- und „Regenbogeneffekte“, das Konzept der Streuphase in der Quantentheorie der elastischen Streuung, reaktive Streuprobleme wie Produktwin-