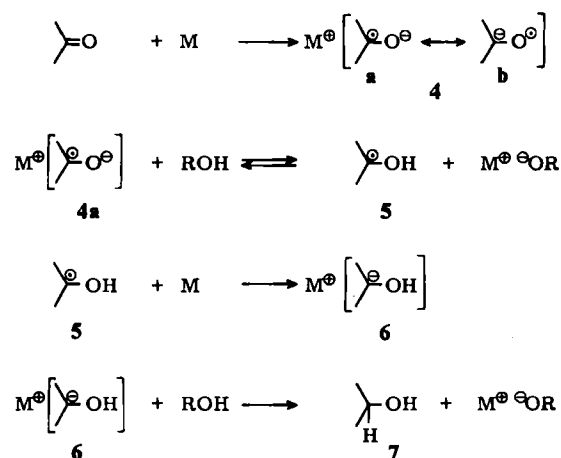


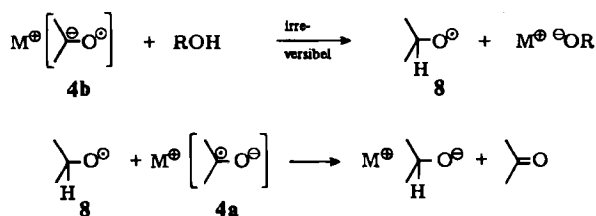
Bei der Reduktion mit Natrium in tertiären Alkoholen in Gegenwart von Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumsalzen zeigt sich die gleiche Erhöhung der Stereoselektivität wie beim Arbeiten mit den entsprechenden Metallen. Die Stereochemie der Reduktion von 1 mit Kalium, Rubidium oder Cäsium wird dagegen durch Anwesenheit von Natriumsalzen nur unwesentlich beeinflusst. Dieser interessante Kationeneffekt bei der Reduktion von Ketonen mit Alkalimetallen in Alkoholen war bisher nicht bekannt.

Wie kann der Mechanismus der Reduktion nun diesen Befunden Rechnung tragen? Der erste Schritt ist die Elektronenübertragung vom Metall zur Carbonylgruppe; dabei bildet sich das Ketyl 4<sup>[4]</sup>, das mit einer dimeren oder höheren Spezies im Gleichgewicht steht, so daß für aliphatische Ketyle dimere oder polymere Ionenpaare stark bevorzugt sind<sup>[5]</sup>. Nach dem klassischen Mechanismus wird das Ketyl in Gegenwart eines relativ starken Protonendonors (tertiäre Alkohole) am Sauerstoff protoniert<sup>[1,5]</sup>. Das so erhaltene  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikal 5 geht durch eine zweite Elektronenübertragung in das Carbanion 6 über, das schnell zum Alkohol 7 weiterreagiert<sup>[1]</sup> (Schema 1).



Schema 1. Klassischer Mechanismus für die Reduktion von Ketonen mit Alkalimetallen in tertiären Alkoholen.

Als Alternative möchten wir die Möglichkeit diskutieren, daß das Ketyl 4 an einer anderen Stelle protoniert wird. Ketyle 4 nehmen Protonen bekanntlich am Sauerstoff und nicht am Kohlenstoff auf<sup>[6]</sup>. Die Beobachtung, daß ein stabiles dimeres Ketyl von 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon mit Wasser schnell zu Alkohol und Keton disproportioniert<sup>[7]</sup>, legt jedoch eine Protonierung am Kohlenstoff nahe. Die O-Protonierung ist zwar bevorzugt, doch handelt es sich um einen reversiblen Vorgang, während die C-Protonierung unter den von uns angewendeten Bedingungen irreversibel verläuft. Demnach würde aus dem Ketyl 4 das elektrophile Alkoxyradikal 8 entstehen,



Schema 2. Alternativer Mechanismus für die Reduktion von Ketonen mit Alkalimetallen in tertiären Alkoholen (erster Schritt wie in Schema 1).

das leicht von 4 reduziert werden kann (Schema 2). Die O-Protonierung ergäbe dagegen das nucleophile  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikal 5, das sich vom Ketyl 4 nicht so leicht reduzieren läßt<sup>[8]</sup>.

Das Radikal 5 ist bedeutend saurer (5pK<sub>A</sub>-Einheiten) als der Stammalkohol<sup>[9]</sup>. Das Ketyl 4 wird in tertiären Alkoholen in höheren Konzentrationen als in primären oder sekundären Alkoholen vorliegen<sup>[10]</sup> und somit die Reduktion von 8 begünstigen. Beim klassischen Mechanismus<sup>[1]</sup> wird die Stereochemie des Produkts von der Protonierung des stark basischen Carbanions 6 bestimmt, während nach dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus die Protonierung des schwächer basischen Ketyls 4 ausschlaggebend ist. Somit erklärt der neue Mechanismus den Kationeneffekt bei der Reduktion von 1 mit Alkalimetallen in tertiären Alkoholen besser als der bekannte.

Eingegangen am 22. Januar 1985 [Z 1143]

CAS-Registry-Nummern:

1: 4651-67-6; 2: 128-13-2; 3: 474-25-9.

- [1] J. W. Huffman, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 399.
- [2] B. Samuelsson, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 17; G. Castaldi, G. Perdoncin, C. Giordano, F. Minisci, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2487.
- [3] C. Giordano, F. Minisci, G. Perdoncin, M. Meneghin, *Eur. Pat.-Anm.* EP 91154 (1983).
- [4] D. H. R. Barton, C. H. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1954, 3045; D. H. R. Barton, *Experientia* 6 (1950) 316; *J. Chem. Soc.* 1953, 1027.
- [5] N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1967) 32; K. Nakamura, B. F. Wang, N. Hirota, *ibid.* 95 (1973) 6919; K. Chen, S. W. Mao, K. Nakamura, N. Hirota, *ibid.* 94 (1972) 4419; S. I. Weissman, *ibid.* 82 (1960) 4424.
- [6] K. W. Boxers, R. W. Giese, J. Grimshaw, H. O. House, N. H. Kolodny, K. Kronenberger, D. K. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2783; H. O. House, R. W. Giese, K. Kronenberger, J. P. Kaplan, J. F. Simeone, *ibid.* 92 (1970) 2800.
- [7] V. Rautenstrauch, M. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5035.
- [8] F. Minisci, A. Citterio, *Adv. Free-Radical Chem.* 6 (1980) 133.
- [9] G. P. Laroff, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1283.
- [10] E. Hayon, M. Simej, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 115.

## Vergleich von berechneter und experimenteller Deformationselektronendichte in Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen\*\*

Von Hartmut Fuess\*, Jan W. Bats, Durward W. J. Cruickshank und Miriam Eisenstein

Die Verteilung der Bindungselektronen zwischen Atomen läßt sich durch genaue Röntgen-Strukturanalyse ermitteln<sup>[1a]</sup>. Dabei bestimmt man Deformationselektronendichten als Differenzen der gesamten gemessenen Elektronendichte und der sphärischer Atome, deren Positionen im Kristall bekannt sind. Bei einem Vergleich experimenteller und theoretischer Dichten muß berücksichtigt werden, daß die Atome und Moleküle im Kristall durch intermolekulare Kräfte und durch thermische Bewegungen beeinflusst werden. Die quantenchemischen Rechnungen dagegen werden für ruhende Atome oder Moleküle durchgeführt.

[\*] Prof. Dr. H. Fuess, Dr. J. W. Bats  
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt 1  
Prof. Dr. D. W. J. Cruickshank  
Chemistry Department  
The University of Manchester Institute of Science and Technology  
Manchester M60 1QD (Großbritannien)  
Dr. M. Eisenstein  
Department of Structural Chemistry  
The Weizmann Institute of Science  
76100 Rehovot (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien) und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erzielen, ist es erforderlich, die experimentellen Daten „thermisch zu entschmieren“, d. h. für Temperaturbewegungen zu korrigieren<sup>[1b]</sup>. Dadurch werden statische Deformationsdichten erhalten. Umgekehrt lassen sich durch Einbeziehen der thermischen Bewegung in die theoretische statische Dichte Ergebnisse erhalten, die mit denen des Experiments vergleichbar sind. Diese „thermisch verschmierten“ Resultate werden dynamische Dichten genannt.

Bisherige Vergleiche behandelten fast ausschließlich organische Molekulkristalle mit C-H-, C-O- und C-C-Bindungen. Wir berichten hier über quantenchemische Rechnungen und experimentelle Bestimmungen der Deformationselektronendichte in Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, die eine Vielzahl von Anionen bilden. Es zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen der experimentellen Dichte für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und der theoretischen für  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  (Abb. 1).

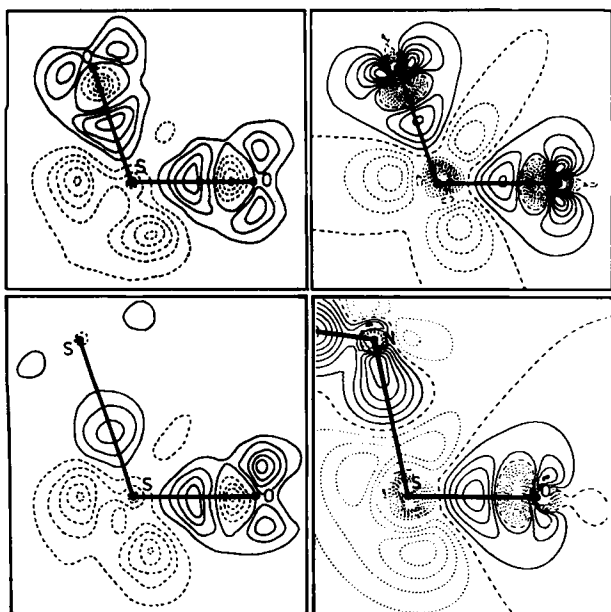


Abb. 1. Links: Statische experimentelle Dichte in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Auflösung  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Rechts: Theoretische Dichte in  $\text{H}_3\text{NSO}_3$ . Konturlinienabstand  $0.1 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Nulllinie (gestrichelt) ist bei der experimentellen Dichte nicht gezeichnet, bei der theoretischen aber vorhanden. Oben: Deformationselektronendichte in der O-S-O-Ebene, unten: in der X-S-O-Ebene (X=S, N). Durchgezogene bzw. gestrichelte (links) oder gepunktete (rechts) Linien bedeuten positive bzw. negative Dichten.

Die experimentelle Untersuchung an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <sup>[2a]</sup>, Raumgruppe  $P2_1/a$ , steht in einer Reihe sorgfältiger kristallographischer Bestimmungen der Elektronendichte der Schwefel-Sauerstoff-Bindung in Thiosulfaten<sup>[2]</sup> und Sulfiten<sup>[3]</sup>. Die Dichten für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sind statische Deformationsdichten, die auf einer Multipolverfeinerung<sup>[4]</sup> von 3456 Röntgen-Reflexen bis zu einer Auflösung von  $\sin \theta / \lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  beruhen. Die Sauerstoffparameter wurden durch Neutronenbeugung erhalten. Die kristallographischen Parameter der Verfeinerung bildeten die Basis für eine Berechnung aller Strukturaktoren. Die vorliegenden Dichten sind das Ergebnis der Fourier-Transformation dieser Strukturaktoren. Zusätzlich wurde über die drei chemisch äquivalenten S-O-Bindungen gemittelt.

Die quantenchemischen Rechnungen sind Teil einer Reihe genauer Untersuchungen<sup>[5]</sup> der Schwefel-Sauerstoff-Bindung in  $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ,  $\text{SO}_3^-$  und  $\text{SO}_2$  sowie in den entsprechenden Anionen. Die hier abgebildeten theoretischen Dichten wurden für Amidoschwefelsäure mit „Extended-

Double-Zeta“-Basisfunktionen berechnet. Für S-, O- und N-Atome wurden jeweils zwei Sätze von d- und für jedes H-Atom zwei Sätze von p-Funktionen in die Rechnung einbezogen.

Bei einem Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Dichten (Abb. 1) fällt auf, daß die Maxima in der S-O-Bindung und die Minima in der Nähe des Schwefel-Atoms jeweils ähnliche Formen haben. Auch ist die Deformationsdichte im Bereich der S-O-Bindung in den theoretischen und den experimentellen Dichtekarten axialsymmetrisch.

In den XSO-Ebenen (Abb. 1, unten), die Spiegelebenen für beide Molekülhälften darstellen, sind Maxima und Minima für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  gleich. Selbst die leichten Asymmetrien in den Maxima der S-O-Bindung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und die unterschiedliche Höhe der freien Elektronenpaare am Sauerstoff, der höhere Dichten an der Seite der S-S-Bindung aufweist, sind in der theoretischen Dichte wiederzuerkennen.

Der deutlichste Unterschied zwischen Theorie und Experiment besteht darin, daß die theoretischen Maxima der ungepaarten Elektronen an den Sauerstoff-Atomen der Amidoschwefelsäure in der OSO-Ebene erheblich höher sind als in der XSO-Ebene, während dies für die experimentellen Dichten des Thiosulfats nicht zutrifft. Dieser Unterschied zwischen Amidoschwefelsäure, die als Zwitterion  $(\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^-$  angesehen werden kann, und  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ist zu erwarten: Zum einen haben wir entsprechende Unterschiede auch in unseren Rechnungen zwischen  $\text{SO}_2^-$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  beobachtet (die Dichten für  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  und  $\text{SO}_3^-$  sind sehr ähnlich), zum anderen entspricht diese Beobachtung dem unterschiedlichen Bindungscharakter in  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Die S-N-Bindungslänge in Amidoschwefelsäure spricht für eine Einfachbindung, während der S-O-Abstand von  $1.441 \text{ \AA}$  auf erheblichen Doppelbindungsanteil deutet. Daher ist die verschiedene Dichte der nichtbindenden Elektronenpaare an den Sauerstoff-Atomen von Amidoschwefelsäure verständlich. Im Thiosulfat-Ion weist die S-S-Bindungslänge von  $2.007 \text{ \AA}$  auf Doppelbindungsanteile hin, während die S-O-Länge von  $1.479 \text{ \AA}$  typischen Längen in Sulfaten entspricht. Für die nichtbindenden Elektronenpaare der Sauerstoff-Atome von Thiosulfat sind daher geringere Unterschiede in den beiden Ebenen zu erwarten. Die experimentell bestimmten Elektronendichten der nichtbindenden Elektronenpaare am Sauerstoff haben ähnliche Ausdehnung wie die der Bindungen. Dagegen weisen diese Elektronenpaare hohe theoretische Dichten auf kleinem Raum auf. Experimentell können jedoch keine Einzelheiten mit dieser geringen Ausdehnung in der Nähe der Atome aufgelöst werden.

Quantenchemische Rechnungen auf „Double-Zeta“-Basis (ohne p-Funktionen auf den Wasserstoff-Atomen und ohne d-Funktion) ergeben eine unbefriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Eingegangen am 31. Januar,  
in veränderter Fassung am 14. März 1985 [Z 1150]

- [1] a) K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237; b) International Union of Crystallography, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) 184; M. Breitenstein, H. Dannöhl, H. Meyer, A. Schweig, R. Seeger, U. Seeger, W. Zittlau, *Int. Rev. Phys. Chem.* 3 (1983) 335.  
[2] a) J. W. Bats, H. Fuess, *Acta Crystallogr. B*, im Druck; b) Y. Elerman, J. W. Bats, H. Fuess, *ibid.* C39 (1983) 515.  
[3] J. W. Bats, Y. Elerman, H. Fuess, *Acta Crystallogr.*, im Druck.  
[4] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) 909.  
[5] D. W. J. Cruickshank, M. Eisenstein, *J. Mol. Struct.*, im Druck.