

Beschreibung des σ -Elektronengerüsts organischer Verbindungen durch Gruppenfunktionen

M. Klessinger, Göttingen

Mit orthogonalen Löwdin-Orbitalen [62] als Basisfunktionen läßt sich die Wellenfunktion eines Moleküls als verallgemeinerte Produktfunktion [63] aus Gruppenfunktionen aufbauen. Lokalisierte Zweielektronen-Funktionen für die σ -Bindungen und freien Elektronenpaare neben delokalisierten Mehrelektronen-Funktionen für die π -Elektronen stellen dabei eine besonders anschauliche quantenmechanische Beschreibung der chemischen Valenzstrichformel dar. Bei voller Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung innerhalb jeder Zweielektronen-Gruppe (zwei Basisfunktionen) übertreffen Rechnungen nach diesem Verfahren die Root-haan-SCF-Rechnungen an Genauigkeit. Für den Formaldehyd erhält man die niedrigste Gesamtelektronenenergie für nahezu reine sp -Hybridisierung am Carbonyl-Sauerstoff; die sp^2 -Hybridisierung ist um etwa 0,3 eV energetisch ungünstiger.

Die Formulierung der Theorie stellt den Zusammenhang mit der π -Elektronentheorie von *Pariser, Parr* und *Pople* besonders heraus und läßt Möglichkeiten für eine Ausweitung zur Berücksichtigung des σ -Elektronengerüsts erkennen. Verschiedene Näherungen für die halbempirische Behandlung der Wechselwirkungsintegrale werden diskutiert.

Darstellung von Brookit

H. Knoll, Berlin

Die Darstellung von struktureinem Brookit gelang durch Mahlen von Anatas-Brookit-Gemischen mit einem Gehalt von etwa 60 % Brookit. Es wird angenommen, daß beim Mahlen die Oberfläche der Anatas-Kristallite in einen ungeordneten Zustand übergeht, aus dem Rekristallisation an den (unter den gegebenen Bedingungen) stabilen Brookit-Kristalliten stattfindet. Das Mahlgut ist nach beendeter Umwandlung zu einem festen Kuchen zusammengebacken. Diffraktometer-Kontrollaufnahmen mit der von TiO_2 weniger stark absorbierten $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung lassen die Vollständigkeit der Umwandlung erkennen. Eine Umhüllung von Anatas-Kristalliten kann ausgeschlossen werden. Rutil bildet sich nur in Spuren. Zur Darstellung wird durch Hydrolyse von Titanalkoholat gewonnenes $TiO_2 \cdot aq.$ bei 40 °C unter Wasser gelagert. Die Brookit-Bildung hört nach ca. 20 Tagen auf. Als Konkurrenzreaktion bilden sich größere Anataskristallite. Das auf 10 bis 15 % H_2O -Gehalt getrocknete Gemisch wird durch Tempern bei 600 °C rekristallisiert und dann gemahlen. Die Mahldauer ist von der Dichte, Größe und Zahl der Mahlkugeln abhängig. Die Umwandlung ist bei Verwendung von 4 Wolframcarbid-Kugeln (\varnothing 15 mm) in einer Planetenkugelmühle nach 22 Stunden beendet. Nachträgliches Tempern bei ca. 500 °C, besser Erhitzen in einem Bombenrohr auf 120 °C in Gegenwart von H_2O über mehrere Tage, ergibt besser kristallisierte Produkte. Der synthetische Brookit ist entweder schwach grau oder schwach gelb gefärbt. Die Remissionspektren zeigen eine Absorptionskante bei 400 m μ , deren Neigung und Lage durch Unterschiede in der Herstellung nur wenig beeinflusst wird. Dagegen ist die langwellige Ausläufer-Absorption strukturempfindlich. Der auf dem beschriebenen Weg hergestellte Brookit scheint stark fehlgeordnet zu sein.

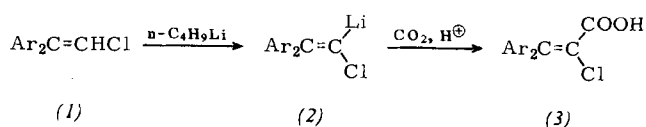
Darstellung und Reaktionen metallierter Chloräthylene

G. Köbrich (Vortr.), H. Trapp, K. Flory, H. Fröhlich und W. Drischel, Heidelberg

1.1-Diaryl-2-chloräthylene (1) lassen sich bei tiefer Temperatur mit *n*-Butyl-lithium in die Lithiumverbindungen (2) überführen, die als Carbonsäuren (3) charakterisiert wurden.

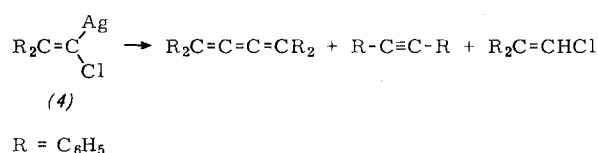
[62] P. O. Löwdin, J. chem. Physics 19, 1936 (1951).

[63] R. McWeeny, Rev. mod. Physics 32, 335 (1960).

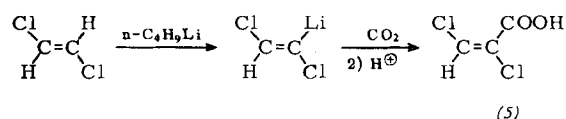


Metallierungsgeschwindigkeiten von (1) und Stabilität der Lithiumorganyle (2) werden durch Substituenten im aromatischen Rest beeinflusst und sinken bei elektronenspendenden Gruppen ab. Beim Erwärmen lagern sich die Verbindungen (2) unter Lithiumchlorid-Abspaltung in Diarylacetylene um. Aus den experimentellen Befunden folgt, daß sich diese Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung aus dem (potentiellen) Carbanion heraus vollzieht und der zum Nachbarkohlenstoff überwechselnde Aromat mit dem bindenden Elektronenpaar wandert.

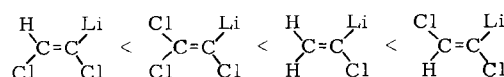
Aus (2) ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) geht mit Silberchlorid die Verbindung (4) hervor, die stabiler ist als (2), sich jedoch beim Erwärmen in Tetraphenylbutatrien, Tolan und Diphenyl-chloräthylen zersetzt.



Aus trans-Dichloräthylen entsteht bei -110 °C mit *n*-Butyllithium und anschließender Carboxylierung in 99-proz. Ausbeute die Säure (5); ebenso lassen sich aus Vinylchlorid 100 % α -Chloracrylsäure und aus Trichloräthylen 81 % Tri-



chloracrylsäure gewinnen. Die Stabilität der intermediären Lithiumverbindungen wird durch die Reihe



wiedergegeben. Vermutlich zerfallen die beiden instabileren Verbindungen durch trans- β -Eliminierung, die anderen durch α -Eliminierung [64].

1.2-Diazacyclobutane durch Cycloaddition von Azodicarbonsäure-diäthylester an C=C-Doppelbindungen

E. Koerner von Gustorf (Vortr.) und B. Kim, Mülheim/Ruhr

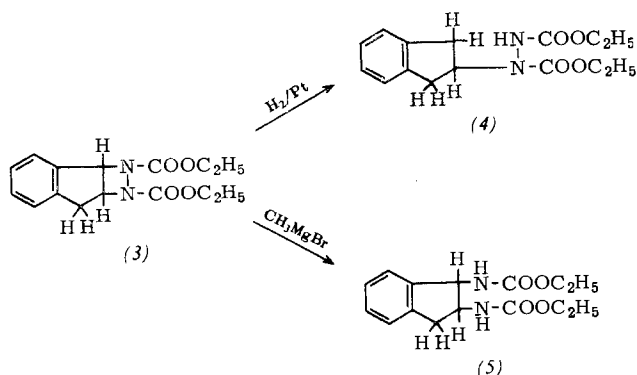
Azodicarbonsäure-diäthylester (1) reagiert thermisch mit Inden (2) unter Cycloaddition zum 1.2-Diazacyclobutan-Derivat (3) ($F_p = 105\text{--}106^\circ\text{C}$) und nicht unter substituierender Addition [65].

Für die Konstitution von (3) sprechen IR- und NMR-Spektrum; die UV-Absorption ist die eines Hydrindens. Bei 300 °C zerfällt (3) unter Rückbildung von (2) (70 % Ausb.). Katalytisch erregter Wasserstoff spaltet die C-N-Bindung in Benzylposition zu (4); bei der Umsetzung mit CH_3MgBr kann u.a. (5) isoliert werden.

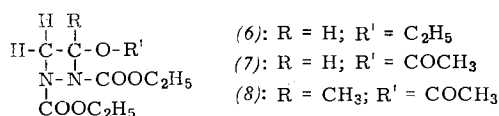
Die Addition von (1) an (2) besitzt die Merkmale einer Mehrzentrenreaktion ($E_A = 13,4 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = -31 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$) und kann photochemisch beschleunigt werden. Da

[64] Vgl. G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp u. I. Horne, Tetrahedron Letters 1964, 1131; G. Köbrich u. K. Flory, ibid. 1964, 1137.

[65] K. Alder u. H. Niklas, Liebigs Ann. Chem. 585, 97 (1954).



sich die Konstanten der thermischen Reaktion der trans-Form von (1) mit (2) ($k_{20^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$) und der cis-Form von (1) mit (2) ($k_{20^\circ\text{C}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$) erheblich unterscheiden, läßt sich die Wirkung des Lichtes durch die Bildung der cis-Form [66] von (1) erklären, die sich thermisch mit (2) schneller umsetzt als die trans-Form. Die Bildung von (3) wird durch ^{60}Co - γ -Bestrahlung nicht gefördert. Äthylvinyläther reagiert mit (1) entgegen früheren Angaben [67] zu (6); mit Vinylacetat entsteht (7) ($\text{Fp} = 60-62^\circ\text{C}$); bei der Umsetzung des Aceton-enolacetats mit (1) konkurriert die substituierende Addition in der indirekten Allylstellung unter Doppelbindungsverschiebung mit der Bildung von (8).



Durch Lösungsmittel sensibilisierte organische Synthesen mit ionisierender Strahlung

C. H. Krauch (Vortr.), S. Farid, D. Hess, J. Kuhls und W. Metzner, Mülheim/Ruhr

^{60}Co - γ - oder Elektronen-Bestrahlungen ca. 10-proz. Lösungen ungesättigter Substrate in z. B. Benzol, Toluol p-, m-, o-, Xylol und CS_2 (Reihenfolge abnehmender Sensibilisatorwirkung) führen mit Energieausbeuten bis $G = 4$ zu folgenden Reaktionen:

1. C_4 -Cycloadditionen. (a) Homo-Dimerisationen von: Inden, Dimethylmaleinsäureanhydrid, N-Methylmaleinimid, Thionaphthendioxyd, Cumaron, 1,2-Dihydronaphthalin und Acenaphthylen.
- (b) Co-Dimerisationen zwischen: cyclischen 1,3-Dienen + Dimethylmaleinsäureanhydrid, Cycloheptatrien + Maleinsäureanhydrid, Aromaten + Maleinsäureanhydrid, Inden + Chlorinden sowie Inden + Thionaphthendioxyd.
2. C_6 -Cycloadditionen von 1,3-Dienen an Dienophile. Hierbei bilden sich unter Bedingungen, unter denen die thermischen Dien-Synthesen noch nicht stattfinden, bevorzugt die exo-isomeren Diels-Alder-Addukte. So reagieren mit Dimethylmaleinsäureanhydrid z. B. Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und α -Phellandren sowie Cycloheptatrien mit Maleinsäureanhydrid. Konkurrierend laufen strahlenchemische C_4 -Cycloadditionen ab.
3. Cycloadditionen von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen an Äthylene. C_3O -Cycloaddition z. B. von Phenanthrenchinon an Furocumarine wie Xanthotoxin.
4. Umwandlung aromatischer Nitro- in Nitroso-Verbindungen. Z. B. Isomerisierung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesäure (die Isomerisierung bleibt im erstarrten System bei -5°C aus).

[66] G. O. Schenck, Arbeitsgemeinschaft. Forsch. Land Nordrhein-Westfalen Heft 120, 27 (1963), hier S. 39; R. Kopp, Dissertation, Universität Göttingen 1962.

[67] Th. Noble, Dissertation, Universität Köln 1947; B. Olsen, Dissertation, Universität Köln 1951.

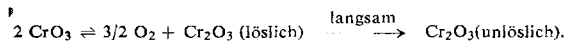
stem bei -5°C aus). Die in flüssiger Lösung sehr hohe Energieausbeute beruht auf einer diffusionskontrollierten Zwischenreaktion, die auch die vom Lösungsmittel absorbierte Strahlenenergie ausnützt.

Die photo- und radiationschemischen Befunde sowie die Beziehungen zwischen der Radiolyse der Lösungsmittel und den Substrat-Konzentrationen weisen auf kurzlebige Lösungsmittel-Substrat-Addukte hin.

Untersuchungen über Chromoxyd-Katalysatoren bei der Polyäthylen-Synthese

H. L. Krauss, München

Die Analyse der chrom-dotierten Aluminiumsilicat-Katalysatoren für die Polyäthylen-Synthese (Phillips-Verfahren) beweist das Vorliegen verschiedener Chrom-Spezies; stets sind vorhanden: unlösliches Cr_2O_3 , eine lösliche Cr(III) -Verbindung und lösliches Cr(VI) . Das Verhältnis der verschiedenen Bestandteile ist abhängig von der Chrom-Gesamtkonzentration sowie von Dauer, Temperatur und Sauerstoffdruck bei der Aktivierung, entsprechend



Bei der Aktivierung mit Luft oder Sauerstoff beträgt die Brutto-Oxydationszahl des löslichen Teils stets $5,6 \pm 0,2$. Elektronenspinresonanz- und optische Untersuchungen zeigten, daß die unlösliche Cr(III) -Verbindung dem $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ähnlich ist; weiterhin tritt eine dem löslichen Cr(III) -Anteil zugehörige ESR-Absorption auf. Für das Vorliegen von Cr(IV) oder Cr(V) wurden keine Anzeichen gefunden. — Die unlöslichen Bestandteile des Katalysators sowie die lösliche Cr(III) -Verbindung sind nicht polymerisations-wirksam. Dagegen konnte in erster Näherung eine Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von dessen Cr(VI) -Gehalt festgestellt werden:

$$(\text{Äthylen-Umsatz})_t =$$

$$a_t \cdot (\text{gesamte Katalysator-Menge}) \cdot (\text{prozentualer Cr(VI)-Gehalt})^b$$

(a_t = zeitabhängige Konstante; $b \approx 0,35$).

Zur Pt-Pt-Wechselwirkung planarer Pt(II)-Komplexe

K. Krogmann (Vortr.) und H. D. Hausen, Stuttgart

Planare Pt(II) -Komplexe lagern eher positive als negative Liganden in der z-Achse ober- und unterhalb der Komplexebene an. Bei der planaren Koordination stabilisiert das Ligandenfeld die d_{z^2} -Elektronen zusätzlich. Deshalb stapeln sich die ebenen Komplexe oft parallel übereinander (kolumnare Packung). Die Näherung der Komplexe geht dabei bis an die durch die Ligandenabstoßung gegebene Grenze, wie die Chelat-Komplexe, vor allem aber die Cyano- und Oxalato-Komplexe zeigen. Die Cyan- und Oxalat-Liganden sind klein genug, um eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung zu demonstrieren: Den Komplexen $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ und $[\text{Pt(C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ kann man durch vorsichtige Oxydation bis zu 0,4 Elektronen pro Pt entziehen, wobei dann durch starke Wechselwirkung eine sehr dichte kolumnare Packung entsteht. In den kupferglänzenden Kristallen ist der Pt-Pt-Abstand auf etwa $2,8 \text{ \AA}$, ähnlich dem im metallischen Platin ($2,78 \text{ \AA}$), gesunken. Kristallographisch sind alle Pt-Atome gleichwertig, haben also eine etwas größere Oxydationszahl als +2.

Trifluorphosphin-Komplexe von Übergangsmetallen

Th. Kruck, München [68]

Aus Dibenzolchrom(0) und -molybdän(0) und PF_3 bei einem Druck von 300 bis 500 atm konnten die den Hexacarbonylen der Chromgruppe weitgehend analogen Hexakis(trifluorphosphin)-metall(0)-Komplexe, $\text{M(PF}_3)_6$, erhalten werden.

[68] Unter Mitarbeit von W. Lang.