

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 Gesamtelektronenergie 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 -Elektronengerüstes erkennen. Verschiedene Näherungen für die halbempirische Behandlung der Wechselwirkungsintegrale werden diskutiert.

Darstellung von Brookit

H. Knoll, Berlin

Die Darstellung von strukturreinem 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 -aq. bei 40 °C unter Wasser gelagert. Die Brookit-Bildung hört nach ca. 20 Tagen auf. Als Konkurrenzreaktion bilden sich größere Anatas-Kristallite. 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 Remissionsspektren zeigen eine Absorptionskante bei 400 $\mu\mu$, 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.

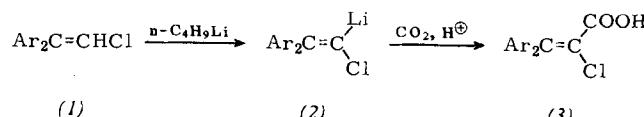
Darstellung und Reaktionen metallierter Chloräthylen

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.

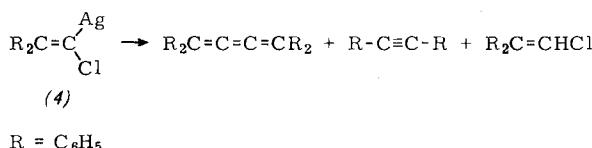
[62] P. O. Löwdin, J. chem. Physics 19, 1936 (1951).

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

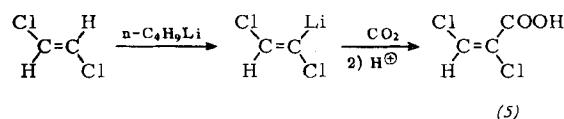


Metallierungsgeschwindigkeiten von (1) und Stabilität der Lithiumorganyle (2) werden durch Substituenten im aromatischen Rest beeinflußt und sinken bei elektronenspendenden Gruppen ab. Beim Erwärmen lagern sich die Verbindungen (2) unter Lithiumchlorid-Abspaltung in Diarylacetylene um. Aus den experimentellen 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.

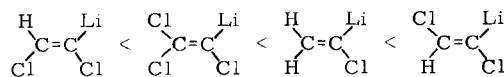
Aus (2) ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) geht mit Silberchlorid die Verbindung (4) hervor, die stabiler ist als (2), sich jedoch beim Erwärmen in Tetraphenylbutatrien, Tolan und Diphenyl-chloräthylen zersetzt.



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 ($E_A = 13,4$ kcal/Mol; $\Delta S = -31$ cal/Mol·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. Hornke, Tetrahedron Letters 1964, 1131; G. Köbrich u. K. Flory, ibid. 1964, 1137.

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