

Andere Ansätze zur Interpretation der Ladungsverteilung eines mehratomigen Moleküls beruhen auf einer Konstruktion von in den Bindungen lokalisierten Orbitalen aus einer delokalisierten Gesamtwellenfunktion des Moleküls^[61]. Doch können solche lokalisierten Orbitale nicht ohne willkürliche Zusatzannahmen erhalten werden, daher liefern verschiedene Lokalisierungsverfahren in einzelnen Fällen recht unterschiedliche Ergebnisse.

7. Schluß

1951 sagte Coulson^[62]: „It might humorously be said that there is a kind of uncertainty relation about our knowledge of molecular structure: the more closely we

[61] J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. (London) A 198, 1, 14 (1949); für eine Übersicht über die verschiedenen Methoden s. K. Ruedenberg, Mod. Quantum Chemistry 1, 85 (1965).

[62] C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (London) A 207, 63 (1951).

try to describe the molecule, the less clearcut becomes our description of its constituent bonds“. Es scheint aber so, daß Arbeiten der hier beschriebenen Art imstande sein werden, die Gültigkeit dieser „Unbestimmtheitsrelation“ in Frage zu stellen. Denn in dem gleichen Maße, wie Rechnungen ausreichender Genauigkeit an immer mehr und immer größeren Molekülen durchgeführt werden, werden wir auch lernen, aus der für ein Molekül charakteristischen Ladungsverteilung die darin enthaltene Information herauszulesen. Entscheidend ist dabei, daß die Dichtefunktion $P(1)$ ganz allgemein und unabhängig vom jeweiligen quantenchemischen Näherungsverfahren definiert ist. Auch die Ergebnisse der kompliziertesten quantenchemischen Rechnungen lassen sich deshalb durch Dichtediagramme anschaulich darstellen, die sehr viel weiterreichende, für die Chemie wichtige Informationen enthalten, als man anhand zu stark vereinfachter Modelle durch die Zahlenwerte einiger Parameter ausdrücken kann.

Eingegangen am 3. Oktober 1969 [A 776]

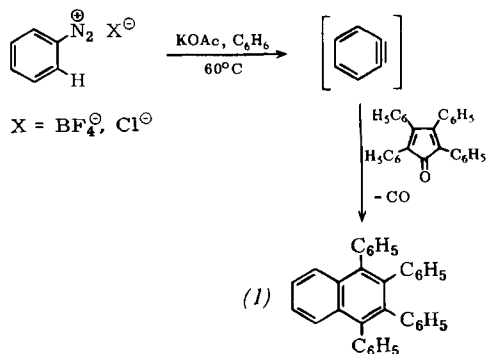
ZUSCHRIFTEN

Dehydrobenzol aus aromatischen Diazoniumsalzen^[1]

Von Christoph Rüchardt und C. C. Tan^[*]

Kürzlich zeigten wir, daß kristallines Benzol-diazonium-*p*-chlorbenzoat, das durch Isomerisierung aus *p*-Chlor-*N*-nitrosobenzanilid in CCl_4 dargestellt wurde, bei der Umsetzung mit Tetracyclon in CCl_4 bei 70 °C 46 % Tetraphenyl-naphthalin (**1**) lieferte^[2].

Einfacher und präparativ günstiger gestaltete sich die Synthese von (**1**) durch portionsweises Eintragen von 10 mmol kristallinem Benzol-diazonium-tetrafluoroborat bzw. -chlorid in eine Mischung von 1.92 g (5.0 mmol) Tetracyclon, 0.1 g Eisessig und 1.0 g wasserfreiem Kaliumacetat in Benzol bei 60 °C unter kräftigem Rühren. Innerhalb 2.5 Std. war die Stickstoffentwicklung beendet. Nach Neutralwaschen und Chromatographie an saurem Al_2O_3 analysierte man gaschromatographisch 1.52 g (3.52 mmol, 70 %) bzw. 1.60 g (3.70 mmol, 74 %) Tetraphenyl-naphthalin (**1**). Die Isolierung gelang in hoher Ausbeute durch Einengen und Umlösen aus Dioxan/Äthanol. Fp: [197 °C (³); 197 °C] bzw. 202 °C (⁴); 204 °C] und IR-Vergleich sicherten die Konstitution.



Bei analogen Umsetzungen mit Anthracen analysierte man 9 % bzw. 41 % (Isolierung 36 %) Triptycen [Fp = 249–251 °C (³); 254 °C].

Wir deuten diese Synthesen durch Bildung von Dehydrobenzol als E_2 -Eliminierung, die wegen der gut austretenden Gruppe N_2 bereits von der schwachen Base Acetat ausgelöst wird.

Der Erfolg dieser Synthesen läßt vermuten, daß die von Cadogan et al. beschriebenen Synthesen von (**1**) (17–34 %) bzw. Triptycen (1–3 %) aus *N*-Nitroso-acetanilid nicht, wie ursprünglich vermutet, einer „Arinoid-Zwischenstufe“ zuzuschreiben sind, sondern Dehydrobenzol^[5]. Dessen Vorstufe, Benzol-diazonium-acetat, zerfällt jedoch in Anwesenheit von *N*-Nitroso-acetanilid^[6] rasch konkurrierend zu Phenylradikalen in einer Kettenreaktion^[2b]. Unterdrückte man diese Zersetzung durch langsames Eintropfen einer eiskalten benzolischen *N*-Nitroso-acetanilid-Lösung (10 mmol/30 ml bzw. 15 ml) zu einer 60 °C warmen Lösung von Tetracyclon (5 mmol/30 ml) bzw. Anthracen (5 mmol/15 ml) unter Zusatz von festem Kaliumacetat innerhalb 20 min, so isolierte man 88 % (**1**) (gaschromatographische Analyse 96 %) bzw. 14–18 % Triptycen (gaschromatographisch bestimmt).

Eingegangen am 16. April 1970 [Z 209]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. Ch. Rüchardt u. Dipl.-Chem. C. C. Tan
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt

[2] a) Ch. Rüchardt, C. C. Tan u. B. Freudenberg, Tetrahedron Letters 1968, 4019; b) Ch. Rüchardt u. C. C. Tan, Chem. Ber., im Druck.

[3] L. Friedmann u. F. M. Logullo, J. org. Chemistry 34, 3089 (1969).

[4] H. Herwig, W. Metlesics u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 (1959).

[5] D. L. Brydon, J. I. G. Cadogan, D. M. Smith u. J. B. Thomson, Chem. Commun. 1967, 727; s. a. R. W. Franck u. K. Yanagi, J. Amer. chem. Soc. 90, 5814 (1968); siehe jedoch J. I. G. Cadogan, J. Cook, M. J. P. Harger u. J. T. Sharp, Chem. Commun. 1970, 299.

[6] G. R. Chalfont u. M. J. Perkins, J. Amer. chem. Soc. 89, 3054 (1967).