

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die maximalen „4–31 G“-Bindungsdifferenzdichten der Tabelle 1 in den kritischen Bindungen C≡N und C—C um nicht mehr als 0.2 e/Å³ verfälscht sind. Demnach sind aber die entsprechenden experimentellen Dichten sehr wahrscheinlich fehlerhafter als angenommen (0.07 e/Å³). Die zu großen experimentellen Werte können möglicherweise mit fehlerhafter Skalierung erklärt werden^[8].

Unsere Befunde fordern dazu heraus, berechnete und experimentelle Differenzelektronendichten noch an einer Reihe weiterer Beispiele zu vergleichen, um ihre Genauigkeit besser auszuloten. Ein ermutigender Schritt in diese Richtung ist der hier erbrachte Nachweis der recht guten (wenn auch noch nicht optimalen) Qualität der mit vertretbarem Aufwand berechneten „4–31 G“-Differenzdichten. In Abbildung 2 sind diese Dichten (statisch und dynamisch) für TCNE perspektivisch^[9] wiedergegeben. Entsprechende Darstellungen von experimentellen Differenzdichten sind bisher in keinem Fall verwendet worden.

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z. 655a]

CAS-Registry-Nummern:
Tetracyanethylen: 670-54-2

- [1] P. Coppens, Acta Crystallogr. A 31, S218 (1975).
- [2] Die Differenzelektronendichte eines Moleküls ist definiert als Differenz zwischen der gesamten molekularen Elektronendichte und den überlagernden atomaren Dichten der Atome, die das betrachtete Molekül aufbauen.
- [3] Standardabweichung der Differenzelektronendichten infolge statistischer Meßehler (in den Struktur faktoren, den Orts- und Temperaturfaktoren der Atome und im Maßstabsfaktor). Systematische Fehler (durch Näherungskorrekturen der experimentellen Meßwerte oder durch Kristallkräfte) bleiben unberücksichtigt.
- [4] Für TCNE wurde eine etwas größere Standardabweichung (0.07 e/Å³) abgeschätzt [5].
- [5] P. Becker, P. Coppens, F. K. Ross, J. Am. Chem. Soc. 95, 7604 (1973).
- [6] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971). Die gesamte statische Elektronendichte wurde mit dem POLYATOM-Programmsystem (QCPE, Nr. 199) unter Zugrundelegen der experimentellen Geometrie [5] berechnet. Die atomaren Dichten wurden mit dem RHF-Programmteil bei gleicher Basis bestimmt. Zur Ermittlung der dynamischen Differenzelektronendichte nach H.-L. Hase, H. Reitz und A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 39, 157 (1976), wurde eine orthorhombische Elementarzelle mit den Dimensionen a=8, b=9, c=5 Å konstruiert, in die gerade ein Molekül TCNE paßt, und es wurden die durch Neutronenbeugung erhaltenen Temperaturfaktoren [5] eingesetzt.
- [7] A. D. McLean, M. Yoshimine: Tables of Linear Molecule Wave Functions, IBM 1967; F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr. B 27, 769 (1971).
- [8] P. Coppens, Acta Crystallogr. B 30, 255 (1974). Nach dieser Methode werden die maximalen Bindungsdichten in NCCN senkrecht zu den Bindungen durch eine Gaußfunktion $\rho = A \exp(-\alpha r^2)$ dargestellt und anschließend in einfacher Weise „verschmiert“. Unsere „4–31 G“-Differenzdichten ergeben $A=0.8$, 0.4 und 1.1 e/Å³ und $\alpha=6.365$, 7.354 und 12.237 Å⁻² für C≡N, C—C und das einsame Elektronenpaar.
- [9] J. Radloff, Elektron. Rechenanl. 16, 18 (1974).

Eine ökonomische Basis für Differenzelektronendichte-berechnungen^[**]

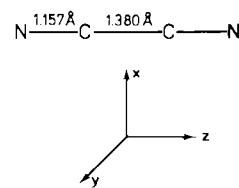
Von Hans-Lothar Hase und Armin Schweig^[*]

Experimentelle Differenzelektronendichten liegen schon für große, vielatomige Moleküle vor. Für solche Systeme sind RHF(Restricted Hartree-Fock)-Rechnungen bisher nicht möglich. Rechnungen mit drastisch beschränkten Basissätzen sind deshalb unvermeidbar. Wir schlagen hier eine solche Basis

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dr. H.-L. Hase
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

[**] 4. Mitteilung der Reihe „Vergleich gemessener und berechneter Elektronendichten“, Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“) der Deutschen Forschungsgemeinschaft. - 3. Mitteilung: [1].

vor, die für Dicyan zu Ergebnissen von „nahezu RHF“-Qualität führt und daher auch für Differenzdichterechnungen an großen Molekülen vielversprechend erscheint.



Wie ein Vergleich zeigte^[1], sind die „4–31 G“^[2]-Differenzdichten von Dicyan (NCCN) gemessen an den „nahezu RHF“-Dichten^[3] von überraschend guter Qualität. Es treten aber Abweichungen in den maximalen Bindungsdifferenzdichten (0.2 e/Å³) und in der detaillierten Form der Dichten (vgl. Abb. 1) auf. Zur Korrektur haben wir versuchsweise die „4–31 G“-Basis durch Zufügen von beschränkten Sätzen von Atom- oder Bindungspolarisationsfunktionen (im folgenden als AP bzw. BP abgekürzt) erweitert. Explizit wurden vier Basissätze getestet: STO-3G^[4] (A), 4–31 G (B), 4–31 G+AP [AP: sechs d-Funktionen an jedem Atom^[5]] (C) und 4–31 G+BP [BP: je eine s- und zwei p-Funktionen in der Mitte jeder Bindung^[5]] (D).

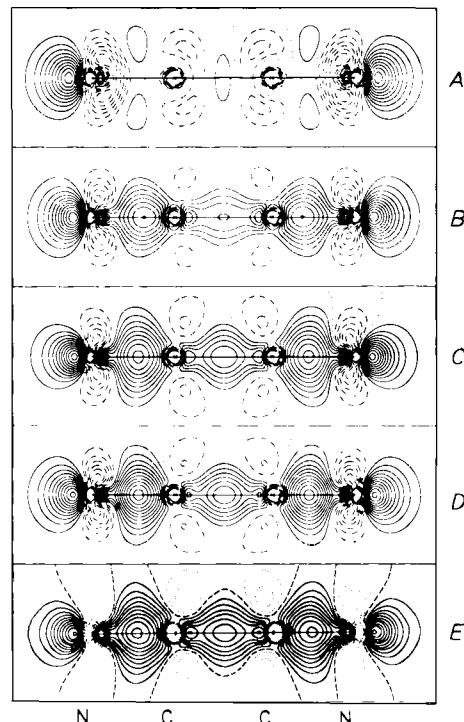


Abb. 1. Berechnete Differenzelektronendichten des Dicyans (NCCN) für fünf verschiedene Basissätze: STO-3G (A), 4–31G (B), 4–31G+AP (C), 4–31G+BP (D) und DZ+AP (E) [3]. Höhenlinien im Abstand von 0.1 e/Å³; positive Linien (+), negative Linien (- für A bis D und für E), Nulllinie (--- für A bis D und für E).

Tabelle 1. Maxima in den Differenzdichten von Dicyan (NCCN).

Basissätze	Maxima in den Differenzdichten [e/Å ³]		
	C≡N	C—C	Einsames Elektronenpaar
A	STO-3G	0.1	0.1
B	4–31G	0.8	0.4
C	4–31G+AP	0.9	0.5
D	4–31G+BP	1.1	0.6
E	DZ+AP	1.0	0.6

In Abbildung 1 sind Schnitte durch die damit erhaltenen statischen Differenzelektronendichten A–D gelegt und zum

Vergleich auch durch die entsprechende „nahezu RHF“-Dichte (*E*). Tabelle 1 enthält die maximalen Differenzdichtewerte in den Bindungs- und Elektronenpaarbereichen. Danach sind die „4-31 G + BP“- und „nahezu RHF“-Ergebnisse praktisch identisch. Es ist besonders beachtenswert, daß die hier berechneten Differenzdichten hoher Qualität mit nur 45 Basisfunktionen anstatt 60 wie für die „4-31 G + AP“-Basis (*C*)^[6] erhalten worden sind. Aufgrund dieser Befunde dürfte es viel ökonomischer und nützlicher sein, für Differenzdichterechnungen Polarisationsfunktionen vom Bindungstyp (BP) anstatt vom Atomtyp (AP) zu verwenden, wenn Dichten hoher Qualität für große Moleküle ermittelt werden sollen.

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z 655 b]

CAS-Registry-Nummern:
Dicyan: 460-19-5

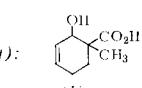
- [1] H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, Angew. Chem. 89, 263 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 4 (1977).
- [2] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
- [3] A. D. McLean, M. Yoshimine: Tables of Linear Molecule Wave Functions, IBM 1967; F. L. Hirshfelder, Acta Crystallogr. B 27, 769 (1971).
- [4] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- [5] Der Satz von sechs d-Funktionen (d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} , d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) enthält nur fünf „echte“ d-Funktionen, die sechste ($d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}$) ist eine zusätzliche s-Funktion. Die Exponenten wurden einer Arbeit von B. Roos und P. Siegbahn, Theor. Chim. Acta 17, 199 (1970), entnommen. – Die beiden verwendeten p-Bindungsfunktionen sind die p_x - und die p_y -Funktion. Die Exponenten der CC-Bindungsfunktionen stammen aus einer Arbeit von R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. 9, 75 (1975). Die Exponenten der CN-Bindungsfunktionen wurden anhand der CC-Exponenten und der mittleren 2s- oder 2p-Kohlenstoff- $\alpha(C)$ und -Stickstoff-Exponenten $\alpha(N)$ nach $\alpha(CN) = [\alpha(CC) + \alpha(NN)]/2$ und $\alpha(NN) = [\alpha(N)/\alpha(C)] \cdot \alpha(CC)$ abgeschätzt. – Alle Rechnungen wurden mit dem POLYATOM-Programmsystem (QCPE, Nr. 199) für die experimentelle Geometrie [C. K. Moller, J. P. Stoicheff, Can. J. Phys. 32, 635 (1954)] durchgeführt. Ein Hinweis von Prof. W. H. E. Schwarz, Bonn, auf die Nützlichkeit von Bindungspolarisationsfunktionen sei mit Dank erwähnt.
- [6] Die Basissätze *A*, *B*, *C* bzw. *D* enthalten 60 (20), 80 (36), 104 (60) bzw. 89 Gaussfunktionen (kontrahiert zu 45 Basisfunktionen).

Decarboxylative Dehydratisierung von β -Hydroxycarbonsäuren nach dem Schema der Redox-Kondensation: Eine neue Olefinsynthese

Von Johann Mulzer und Gisela Brüntrup^[*]

β -Hydroxycarbonsäuren (*1*) sind nach Gl. (A) durch Addition von Carbonylverbindungen an Dilithiumsalze von Carbonsäuren in großer Variationsbreite und guten Ausbeuten

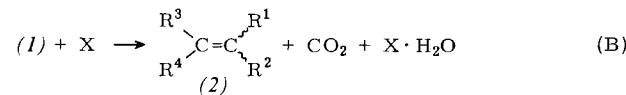
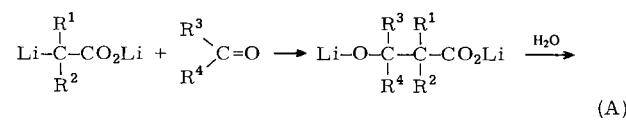
Tabelle 1. Beispiele für die Darstellung von β -Hydroxycarbonsäuren (*1*) nach Gl. (A) bzw. von Olefinen (*2*) nach Gl. (B/C).

	Fp [°C]	(1) Ausb. [%]	(2) Kp [°C/Torr] Ausb. [%]
(a): $R^1=R^2=R^3=H, R^4=C_6H_5$	90–91	70	60–70/10 70
(b): $R^1=R^2=R^3=H, R^4=p-C_6H_4Cl$	92–94	70	60–70/10 65
(c): $R^1=R^2=R^3=H, R^4=p-C_6H_4CH_3$	94–95	75	60–70/10 70
(d): $R^1=R^2=R^3=H, R^4=trans-CH=CHC_6H_5$	77–78	80	80–90/10 65
(e): $R^1=R^2=R^3=H, R^4=CH_2C_6H_5$	90–91	30	65–75/10 60
(f): $R^1=R^3=H, R^2=CH_3, R^4=2,2-Diphenylcyclopropyl$	Öl	50 [a]	110–120/5·10 ⁻⁴ 75 [b]
(g):  	Öl	[a, c]	55 [d]

[a] Diastereomerengemisch. [b] *cis-trans*-Gemisch. [c] (*1g*) wurde durch Diels-Alder-Addition von 1-Acetoxybutadien an Methacrylsäure und basekatalysierte Hydrolyse in 40% Gesamtausbeute erhalten. [d] Als TCNE-Addukt (Zers. > 200°C) isoliert und charakterisiert (NMR, IR).

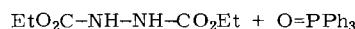
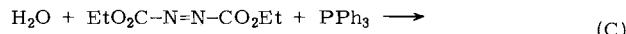
[*] Dr. J. Mulzer, G. Brüntrup
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

zugänglich^[1]. Die decarboxylative Dehydratisierung von (*1*) nach Gl. (B) führt zu den Olefinen (*2*), so daß die Kombination von (A) und (B) eine attraktive Alternative zur Wittig-Reaktion eröffnet.



Je nach Art des wasserentziehenden Agens X kann Gl. (B) in zwei Varianten I und II realisiert werden. So läßt sich z. B. mit X = Dimethylformamid-acetal die H_2O - und CO_2 -Abspaltung in *einem* Reaktionsschritt erreichen (Variante I^[2]); X = Arensulfonylchlorid überführt (*1*) hingegen zunächst in sein β -Lacton, aus dem erst in der Hitze unter CO_2 -Eliminierung (*2*) erhalten wird (Variante II^[3]).

Wir berichten über ein neues Verfahren für Variante I nach dem Schema der Redox-Kondensation^[4]. Als Agens X verwenden wir das Addukt aus Triphenylphosphan und Azodicarbon-säure-diethylester^[5], das die Elemente des nach Gl. (B) freiwerdenden H_2O im Redoxprozeß (C) exogenisch bindet.



Von besonderem Vorteil hierbei sind die schonenden Reaktionsbedingungen (alle in Tabelle 1 angegebenen Umwandlungen (*1*) → (*2*) sind schon bei 0°C in wenigen Sekunden beendet), die mühselose Aufarbeitung (es entstehen nur nicht-flüchtige und somit leicht abtrennbare Begleitprodukte) und die wohlfeilen Reagentien (Azodicarbon-säureester kann aus Hydrazin, Chlorameisensäureester und einem Oxidationsmittel einfach in großen Mengen hergestellt werden^[6]). Die volle Anwendungsbreite, die Stereochemie und der Mechanismus der Reaktion werden noch untersucht.