

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

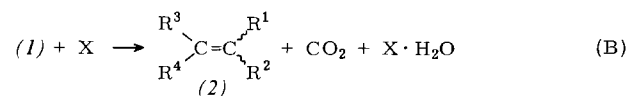
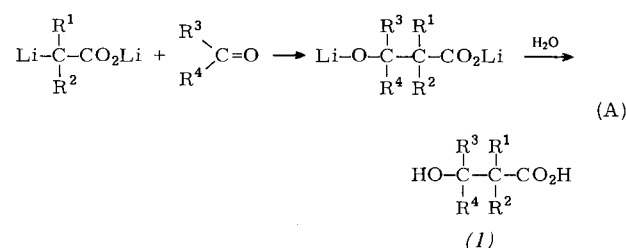
- [1] H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Angew. Chem.* 89, 263 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 4 (1977).
[2] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).
[3] A. D. McLean, M. Yoshimine, *Tables of Linear Molecule Wave Functions*, IBM 1967; F. L. Hirshfeld, *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^[*]

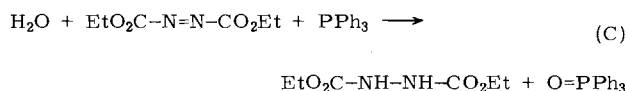
β -Hydroxycarbonsäuren (1) sind nach Gl. (A) durch Addition von Carbonylverbindungen an Dilithiumsalze von Carbonsäuren in großer Variationsbreite und guten Ausbeuten

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 der 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 Azodicarbonsäure-diethylester^[5], das die Elemente des nach Gl. (B) freierwerden H_2O im Redoxprozeß (C) exergonisch bindet.



Von besonderem Vorteil hierbei sind die schonenden Reaktionsbedingungen (alle in Tabelle 1 angegebenen Umwandlungen (1) \rightarrow (2) sind schon bei 0°C in wenigen Sekunden beendet), die mühelose Aufarbeitung (es entstehen nur nichtflüchtige und somit leicht abtrennbare Begleitprodukte) und die wohlfeilen Reagentien (Azodicarbonsäureester 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.

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

		(1)		(2)	
		Fp [°C]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
(a):	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$	90–91	70	60–70/10	70
(b):	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	92–94	70	60–70/10	65
(c):	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	94–95	75	60–70/10	70
(d):	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{trans-CH=CHC}_6\text{H}_5$	77–78	80	80–90/10	65
(e):	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	90–91	30	65–75/10	60
(f):	$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{R}^4 = 2,2\text{-Diphenylcyclopropyl}$	Öl	50 [a]	110–120/5·10 ⁻⁴	75 [b]
(g):	<div><div></div><div></div></div>	Öl	[a, c]		55 [d]
	(1)	(2)			

[a] Diastereomergemisch. [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

Arbeitsvorschrift:

Zu 3.0 mmol (1a) in 3 ml getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) unter Inertgas gibt man bei Raumtemperatur unter

Rühren 3.0 mmol $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 2 ml THF und tropft 3.0 mmol Azodicarbonsäure-diethylester in 2 ml THF zu. Die Reaktion setzt unter CO_2 -Entwicklung und schwacher Erwärmung sofort ein und kann an der Entfärbung des Azoesters verfolgt werden. Man rührt 10 min nach, zieht das Solvens ab, reibt den Rückstand mit Ether/Pentan an und saugt vom auskristallisierten Triphenylphosphanoxid-Hydrazoester-Gemisch ab. Aus dem im Vakuum eingegengten Filtrat wird durch Kurzwegdestillation bei 10 Torr spektroskopisch und verbrennungsanalytisch reines (2a) erhalten; Ausbeute 70 %.

Eingegangen am 12. Januar 1977 [Z 657]

CAS-Registry-Nummern:

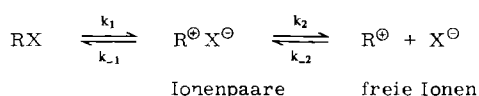
(1a): 156-05-8 / (1b): 25209-46-5 / (1c): 61752-37-2 / (1d): 61752-38-3 / (1e): 6828-41-7 / (1f): 61752-39-4 / (1g): 61752-40-7 / (2a): 100-42-5 / (2b): 1073-67-2 / (2c): 622-97-9 / (2d): 16939-57-4 / (2e): 300-57-2 / Z-(2f): 61752-41-8 / E-(2f): 61752-42-9 / (2g): 61752-43-0 / $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: 603-35-0 / Azodicarbonsäure-diethylester: 1972-28-7 / 1-Acetoxybutadien: 1515-76-0 / Methacrylsäure: 79-41-4

- [1] G. W. Moersch, A. R. Burkett, J. Org. Chem. 36, 1149 (1971); A. P. Krapcho, E. G. E. Jahngen Jr., ibid. 39, 1650 (1974).
- [2] S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1975, 1545; A. Rüttimann, A. Wick, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 58, 1450 (1975).
- [3] W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu, J. Am. Chem. Soc. 94, 2000 (1972).
- [4] T. Mukaiyama, Angew. Chem. 88, 111 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 94 (1976).
- [5] E. Brunn, R. Huisgen, Angew. Chem. 81, 534 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 513 (1969); O. Mitsunobu, M. Eguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 3427 (1971); A. K. Bose, B. Lal, W. A. Hoffman, M. S. Manhas, Tetrahedron Lett. 1973, 1619.
- [6] N. Rabjohn, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 375 (1955); J. C. Kauer, ibid. 4, 411 (1963).

Die Barriere der Ionisierung von Tritylchlorid in Schwefeldioxid^[1]

Von Martin Feigl und Horst Kessler^[*]

Zur Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten, die bei der Ionisierung einer Verbindung RX über Ionenpaare bis zur Dissoziation in freie Ionen nach dem hier vereinfachten Winstein-Schema



zu erwarten sind, wurden bisher zwei Wege eingeschlagen: einerseits wurde das Solvolysverhalten von RX ^[2], andererseits die Kinetik der Rekombination von R^\oplus und X^\ominus mit Strömungs-^[3a] oder Relaxationsmethoden^[3b] bestimmt. Alle diese Verfahren benutzen zeitabhängige Änderungen von Konzentrationen, um kinetische Parameter zu ermitteln. Wir berichten über die NMR-spektroskopische Bestimmung der Ionisierungskinetik von Triphenylmethylchlorid in SO_2 unter Gleichgewichtsbedingungen.

Beim Abkühlen einer Tritylchloridlösung in SO_2 beobachtet man aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtes zu ionischen Formen eine Wanderung des ^1H -NMR-Signalschwerpunktes zu tiefem Feld. Außerdem verbreitern sich die Signale unterhalb ca. -40°C und werden schließlich zu einem Spektrum von ionischem und kovalentem Tritylchlorid aufgespalten. Um die ^1H -NMR-Spektren einer quantitativen Auswertung zugänglich zu machen, verwendeten wir ein in den *ortho*- und *para*-Stellungen deuteriertes Tritylchlorid^[4], das bei tiefer Temperatur in SO_2 nur noch Singuletts bei $\delta = 7.37$ (kovalentes

Tritylchlorid) und 7.93 ppm (alle ionischen Formen) zeigt. Die Linienformanalyse der Koaleszenz dieser beiden Signale (Abb. 1) ergibt temperaturabhängige Wertepaare für die mittlere Lebensdauer aller Ionen (τ_{ion}) und der kovalenten Form (τ_{cov}). Da gemäß

$$k_1 = \frac{1}{\tau_{\text{cov}}}; \quad k_{-1} = \frac{1}{\tau_{\text{ion}}} \left(1 + \frac{k_2}{k_{-2} a_{\text{Cl}^\ominus}} \right)$$

a_{Cl^\ominus} : Aktivität von freien Chloridionen

aus τ_{cov} die Geschwindigkeitskonstante k_1 leicht errechnet werden kann, während für die Berechnung von k_{-1} die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation bekannt sein muß, wurde in der Zusammenstellung der kinetischen Daten (Tabelle 1) für die Rekombination nur die Temperaturabhängigkeit von $k'_{-1} = 1/\tau_{\text{ion}}$ (die reziproke Lebensdauer aller ionischen Formen) herangezogen.

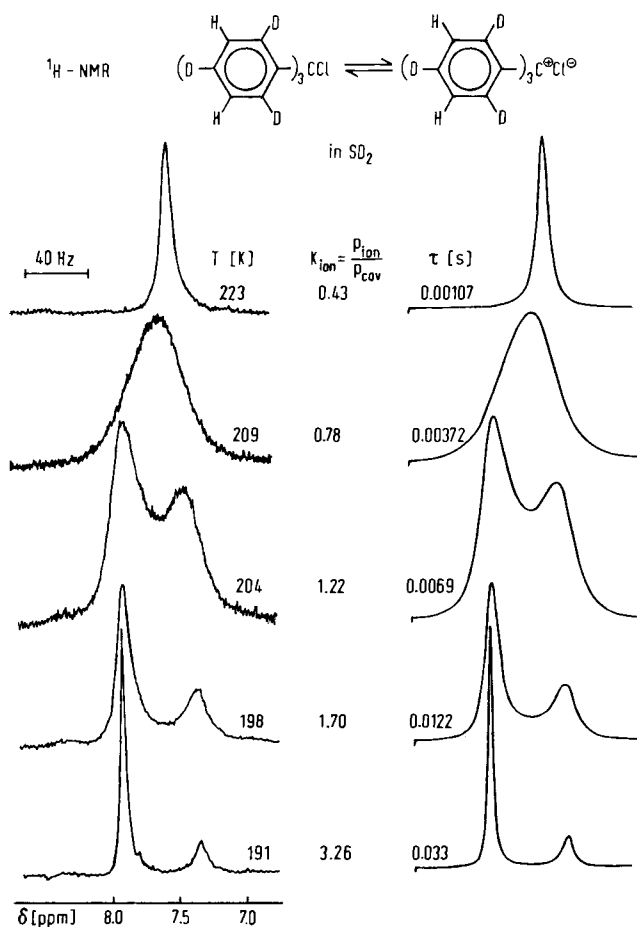


Abb. 1. Linienformanalyse (rechts) der FT- ^1H -NMR-Spektren (links) von Nonadeuteriotritylchlorid in SO_2 (0.1 M). Die individuellen mittleren Lebensdauern der ionischen und kovalenten Spezies ergeben sich aus $\tau_{\text{ion}} = \tau/p_{\text{cov}}$ und $\tau_{\text{cov}} = \tau/p_{\text{ion}}$; p_s = Population der Spezies S.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter für Tritylchlorid in SO_2 (0.1 M).

	Ionisation (k_1)	Rekombination (k'_{-1}) [a]
ΔG_{209}^\ddagger [kcal/mol]	10.12 ± 0.05	10.06 ± 0.05
ΔH^\ddagger [kcal/mol]	5.34 ± 0.5	10.6 ± 0.5
ΔS^\ddagger [cal/mol · K]	-22.9 ± 3	$+ 2.6 \pm 3$

[a] Rekombination pseudo-erster Ordnung, siehe Text.

Während für die Rekombinationsbarriere vor allem Enthalpieanteile maßgebend sind, wird die Ionisationsbarriere erheblich von der stark negativen Aktivierungsentropie bestimmt

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. M. Feigl
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70