

- [7] A. VAN VLIET, M. E. KRONENBERG & E. HAVINGA, *Tetrahedron Letters* 1966, 5957.  
 [8] a) E. HAVINGA, *Kon. Ned. Akad. Wetenschap., Afdeling Nat.* 70, 52 (1961); b) E. HAVINGA & R. O. DE JONGH, *Bull. Soc. chim. belges* 71, 803 (1962); c) R. O. DE JONGH, Thesis Leiden 1965; d) D. F. NIJHOFF & E. HAVINGA, *Tetrahedron Letters* 1965, 4199; e) R. O. DE JONGH & E. HAVINGA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 85, 275 (1966); f) M. E. KRONENBERG, A. VAN DER HEYDEN & E. HAVINGA, *ibid.* 86, 254 (1967); g) D. F. NIJHOFF, Thesis Leiden 1967; h) G. H. D. VAN DER STEGEN, E. J. POZIOMEK, M. E. KRONENBERG & E. HAVINGA, *Tetrahedron Letters* 1966, 6371.  
 [9] J. L. STRATENUS, Thesis Leiden 1966.  
 [10] D. A. DE BIE & E. HAVINGA, *Tetrahedron* 21, 2359 (1965).  
 [11] H. E. ZIMMERMAN & S. SOMASEKHARA, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 922 (1963); H. E. ZIMMERMAN & V. R. SANDEL, *ibid.* 85, 915 (1963).  
 [12] Cf. P. E. SEILER, Thesis ETH Zürich 1967.  
 [13] V. GOLD & C. H. ROCHESTER, *Proc. chem. Soc.* 1960, 403; *J. chem. Soc.* 1964, 1687-1735; R. L. LETSINGER & O. B. RAMSAY, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1447 (1964); R. M. JOHNSON & C. W. REES, *Proc. chem. Soc.* 1964, 213; S. DE VRIES & E. HAVINGA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 84, 601 (1965).  
 [14] R. L. LETSINGER & J. H. MCCAIN, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2884 (1966); C. M. LOK & M. E. KRONENBERG, 1967, unpublished.  
 [15] J. CORNELISSE & E. HAVINGA, *Tetrahedron Letters* 1966, 1609; D. F. NIJHOFF, Thesis Leiden 1967.

## 268. Une fonction d'onde autocohérente (self-consistent) sans restriction de symétrie pour l'état $X^3\Pi$ de la molécule BN

par J. L. Masse et M. Masse-Bärlocher

(13 XI 67)

1° *Introduction.* Dans un travail antérieur [1] nous avons calculé les orbitales moléculaires, combinaisons linéaires autocohérentes (self-consistent) d'orbitales atomiques (SCF-LCAO-MO) pour la molécule BN dans l'état  $a^1\Sigma^+$ . Nous avons pris la distance internucléaire à l'équilibre: 1,281 Å, et calculé les énergies électroniques et le moment dipolaire en utilisant comme orbitales atomiques de base celles de SLATER [2] des atomes B et N.

Dans cet article nous présentons les résultats obtenus dans la même approximation pour l'état

$$(1 \sigma)^2 (2 \sigma)^2 (3 \sigma)^2 (4 \sigma)^2 (5 \sigma) (1 \pi^+)^2 (1 \pi^-): X^3\Pi.$$

Nous prenons la même distance B-N: 1,281 Å. La numérotation des fonctions de base  $X_\mu$  est celle de [1]:

$X_\mu$	1 s	2 s	2 $p_\sigma$	2 $p_{\pi^+}$	2 $p_{\pi^-}$
B	1	2	3	7	9
N	4	5	6	8	10.

La solution des équations de HARTREE-FOCK pour cet état à «couches ouvertes» a été obtenue par une méthode développée par l'un de nous [3]. Les coefficients de  $(1 \pi^+)$  et  $(1 \pi^-)$  ne sont pas contraints à être identiques.

2° *Orbitales moléculaires de l'état X<sup>3</sup> II. Données et résultats.* Les orbitales SCF-LCAO sont définies comme:

$$(1\sigma) = \sum_{\mu=1}^6 x_{i\mu} X_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (1\pi^+) = \sum_{\mu=7}^8 x_{7\mu} X_{\mu} \quad (1\pi^-) = \sum_{\mu=9}^{10} x_{9\mu} X_{\mu} \quad (1)$$

avec:

$$x_{77} \neq x_{99} \quad \text{et} \quad x_{78} \neq x_{9,10}.$$

Les  $X_{\mu}$  sont les fonctions de base définies précédemment.

Nous mentionnons que dans ce travail la définition des niveaux électroniques  $\varepsilon_i$  est celle donnée dans [3]:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_i &= (\varphi_i | \mathcal{H} 1 | \varphi_i) && \text{pour les niveaux bioccupés,} \\ \varepsilon_i &= (\varphi_i | \mathcal{H} 2 | \varphi_i) && \text{pour les niveaux monooccupés,} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

où  $\varphi_i, \varphi_j$  désignent les orbitales moléculaires correspondantes et où:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^4 (2 J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2 J_{\pi^+} - K_{\pi^+} \\ &\quad + J_{5\sigma} - 1/2 K_{5\sigma} + J_{\pi^-} - 1/2 K_{\pi^-}, \\ \mathcal{H}_2 &= \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^4 (2 J_{i\sigma} - K_{i\sigma}) + 2 J_{\pi^+} - K_{\pi^+} + J_{5\sigma} - K_{5\sigma} + J_{\pi^-} - K_{\pi^-}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Les résultats sont donnés dans une table (p. 2562).

Nous voyons que les coefficients de  $1\pi^+$  et  $1\pi^-$  sont assez différents. Le fait de laisser  $1\pi^+$  et  $1\pi^-$  varier indépendamment a donc un effet assez important, au moins dans ce cas. Le moment dipolaire obtenu: 1,228 D(N-B<sup>+</sup>) est de signe contraire de celui obtenu en [1] avec les orbitales de l'état  $a^1\Sigma^+$ : 1,430 D(B-N<sup>+</sup>). Les moments dipolaires des plus bas états  $X^3II, a^1\Sigma^+$  de BN n'ont pas été mesurés, à notre connaissance. Nos valeurs d'autre part ne sont pas sûres, étant donné le nombre trop restreint des fonctions de base.

Nous avons cherché d'autres travaux sur BN avec lesquels nous puissions comparer nos résultats. Une étude de BN  $^1\Sigma^+$  avec un grand nombre de fonctions de base a été publiée par LEFEBVRE & MOSER [4]. Mais ces auteurs ne donnent pas la valeur du moment dipolaire ni celle de l'énergie totale. De plus leurs résultats sont très douteux. Par exemple, pour les orbitales  $1\sigma$  et  $2\sigma$  qui sont quasiatomiques et doivent avoir des  $\varepsilon$  respectivement voisins de  $\varepsilon_{1sN} \cong -15,2$  u.a. et  $\varepsilon_{1sB} \cong -7,4$  u.a., ils donnent  $\varepsilon_{1\sigma} = -19,6$  u.a. et  $\varepsilon_{2\sigma} = -0,77$  u.a. D'autre part leur  $\varepsilon_{3\sigma} = -0,106$  u.a. doit être environ 10 fois trop petit.

3° *Conclusion.* Ce travail donne un exemple d'une fonction d'onde SCF sans restriction de symétrie. Bien que nous n'ayons utilisé qu'un groupe «minimal» d'orbitales de base, l'écart obtenu entre les coefficients de  $(1\pi^+)$  et  $(1\pi^-)$  semble montrer que dans un état à couches ouvertes il pourrait être avantageux de laisser varier indépendamment des orbitales appartenant à une même «espèce de symétrie», ou représentation d'ordre 2, telle que  $\pi$ , mais à des sous-espèces différentes et ayant des nombres d'occupation différents, telles que  $(1\pi^+)^2$  et  $(1\pi^-)$ .

Orbitales moléculaires de l'état  $X^3 \Pi$  de BN

$R_e = 1,281 \text{ \AA} = 2,421 \text{ u. a.}$					
Exposants $\zeta$ des orbitales de base de type SLATER:					
	B	N		B	N
1 s	4,70	6,70	$2 p_{\pi^+}$	1,30	1,95
2 s	1,30	1,95	$2 p_{\pi^-}$	1,30	1,95
2 $p_{\sigma}$	1,30	1,95			
Coefficients $x_{i\mu}$ des orbitales					Energie d'orbitales $\epsilon_i$ (u. a.)
1 $\sigma$	$x_{11}$	0,00001;	$x_{14}$	0,99599	- 15,60401
	$x_{12}$	- 0,00809;	$x_{15}$	0,02195	
	$x_{13}$	- 0,00753;	$x_{16}$	0,00635	
2 $\sigma$	$x_{21}$	0,99643;	$x_{24}$	- 0,00065	- 7,68030
	$x_{22}$	0,01666;	$x_{25}$	- 0,00377	
	$x_{23}$	0,00379;	$x_{26}$	0,00167	
3 $\sigma$	$x_{31}$	- 0,11707;	$x_{34}$	- 0,21532	- 1,08454
	$x_{32}$	0,21306;	$x_{35}$	0,77785	
	$x_{33}$	0,15850;	$x_{36}$	0,21478	
4 $\sigma$	$x_{41}$	- 0,12592;	$x_{44}$	0,11215	- 0,49732
	$x_{42}$	0,40459;	$x_{45}$	- 0,62593	
	$x_{43}$	0,15297;	$x_{46}$	0,72802	
5 $\sigma$	$x_{51}$	- 0,14569;	$x_{54}$	0,01590	- 0,47343
	$x_{52}$	0,77797;	$x_{55}$	- 0,00054	
	$x_{53}$	- 0,61892;	$x_{56}$	- 0,27695	
1 $\pi^+$	$x_{77}$	0,51182;	$x_{78}$	0,72613	- 0,42881
1 $\pi^-$	$x_{99}$	0,56468;	$x_{9,10}$	0,68058	- 0,45218
Energie moléculaire totale = - 78,76138 u. a.					
Moment dipolaire = 0,483 u. a. = 1,228 D ( $N^- B^+$ )					

Nous remercions Monsieur R. CAMY, de la programmation du calcul des moments dipolaires, la COMPAGNIE DES MACHINES BULL-GENERAL ELECTRICS, de l'usage de leur calculateur GAMMA 60, et le Dr B. J. RANSIL qui nous a communiqué les intégrales moléculaires.

## SUMMARY

We give the self-consistent wave functions for the BN molecule in the ...  $(5 \sigma) (1 \pi^+)^2 (1 \pi^-)$ ,  $X^3 \Pi$  state. These wave functions are obtained as linear combinations of SLATER orbitals of the atoms. In this openshell case the  $\pi^+$  and  $\pi^-$  orbitals belonging to the same symmetry species but to different subspecies are allowed to vary independently. Their coefficients are found rather different from one another; this seems to mean that the effect of the usual symmetry restriction could be relatively important in such cases.

L'Yveline, 78 Grosrouvre, France, et  
Laboratoire de physique M.G.P. de la faculté des sciences de Lyon,  
43, bd. de l'Hippodrome, 69 Villeurbanne, France

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. L. MASSE & M. BÄRLOCHER, *Helv.* 47, 314 (1964).  
 [2] C. A. COULSON, «Valence», Clarendon Press; Oxford, 1956.  
 [3] J. L. MASSE, «Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent», *Cah. physique* 135, 453 (1961).  
 [4] R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci.* 262, 901 (1966).

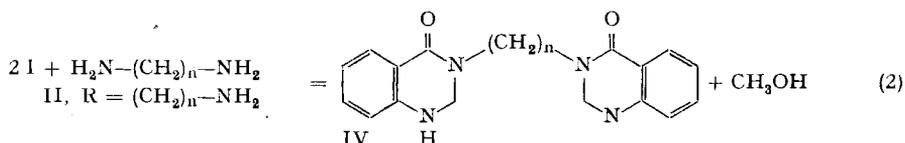
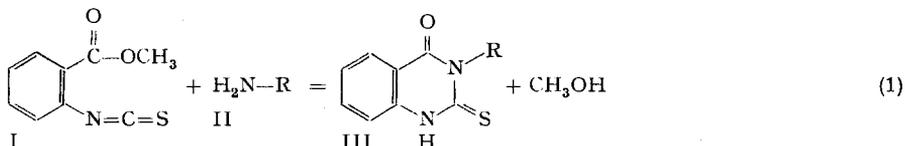
## 269. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXXVIII [1]

### Sur la réaction de l'isothiocyanate d'*o*-méthoxycarbonyl-phényle avec des diamines et l'hydrazine, et sur la cyclisation de quelques N-phényl-N'-hydroxyalcoyl-thio-urées

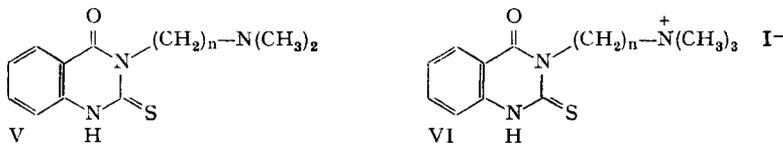
par Emile Cherbuliez, B. Willhalm<sup>1)</sup>, S. Jaccard et J. Rabinowitz<sup>2)</sup>

(8 IX 67)

a) Nous avons déjà signalé [2] que l'isothiocyanate d'*o*-méthoxycarbonyl-phényle (I) peut réagir avec des amines primaires II par addition suivie de cyclisation, pour donner des thiono-tétrahydroquinazolines III, selon l'équation (1). Lorsqu'on fait réagir I avec des diamines diprimaires symétriques (II avec R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>), la réaction d'addition et de cyclisation se fait deux fois avec production des dérivés bis-tétrahydroquinazoliques IV, selon l'équation (2) [2].



1. Si on remplace la diamine diprimaire II (R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>) par une diamine dont une fonction amino est tertiaire (II, R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), on obtient – toujours selon (1) – la tétrahydroquinazolone V (c'est-à-dire III avec R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). La fonction amino tertiaire des dérivés V est facilement quaternisable par l'iodure de méthyle, avec production de VI (= III avec R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> I<sup>-</sup>):



<sup>1)</sup> Adresse: FIRMENICH & CIE, 1211 Genève 8.

<sup>2)</sup> Nouvelle adresse: Chemical Evolution Branch, Ames Research Center, National Aeronautics and Space Administration, Moffett Field, California 94035.