

„Einsame“ Elektronenpaare in organischen Sulfiden und Disulfiden^[1]

Von Hans Bock und Gerhard Wagner^[*]

Herrn Professor O. Glemser zum 60. Geburtstag gewidmet

Schwefelwasserstoff wird leichter ionisiert als Wasser; die Differenz der ersten Ionisierungsenergien ($IE_1(\text{H}_2\text{S}) = 10.48 \text{ eV}$; $IE_1(\text{H}_2\text{O}) = 12.61 \text{ eV}$)^[2] spiegelt die stärkere Abschirmung der 3p-Elektronen von der positiven Kernladung wider. Das nächstfolgende σ -Molekülorbital ($C_{2v}: 3a_1$) ist bei H_2S ($\angle \text{HSH } 92.2^\circ$) stärker bindend als bei H_2O ($\angle \text{HOH } 104.5^\circ$)^[3]. Im Photoelektronen(PE)-Spektrum von Schwefelwasserstoff^[2] ist daher die dem freien Elektronenpaar n_s zuzuordnende Bande deutlich abgesetzt und gut geeignet, intramolekulare Wechselwirkungen in organischen Sulfiden zu studieren: Jede Substitution am H_2S -Molekül muß zur Delokalisation des einsamen Elektronenpaares n_s und damit zu erniedrigten Ionisierungsenergien IE_1 führen. Als Effekte lassen sich formal diskutieren (Abb. 1): die antibindende Zumischung von σ -Anteilen (1), die n_-/n_+ -Kombination mit weiteren Elektronenpaaren (2) und die π -Konjugation (3).

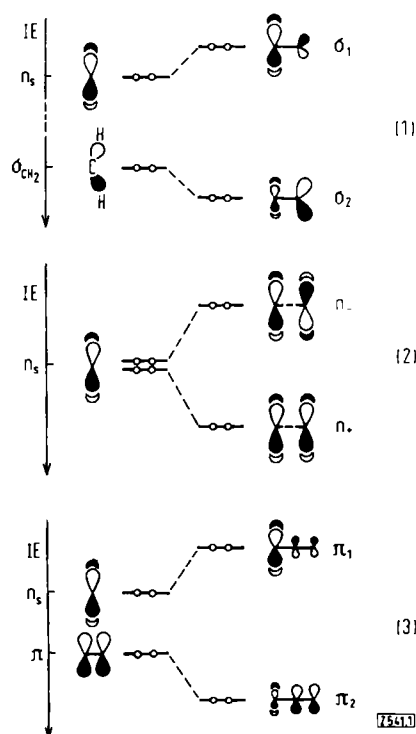


Abb. 1. Qualitative MO-Schemata für n_s/σ_{CH_2} -, n_s/n_s - und n_s/π -Aufspaltungen.

Tabelle 1. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_1 (eV) von Sulfiden.

| | R | IE_1 |
|-----|----------------------------|-----------|
| HSR | | 10.48 [2] |
| RSH | CH_3 | 9.44 |
| RSR | CH_3 | 8.67 |
| | C_2H_5 | 8.44 |
| | C_3H_7 | 8.34 |
| | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 8.26 |
| | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 8.07 |

[*] Prof. Dr. H. Bock und Dr. G. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt 70, Ludwig-Rehn-Straße 14

(1) Alkylgruppen senken die n_s -Ionisierungsenergie (Tabelle 1) durch ihre induktive Donorwirkung und durch antibindende Zumischung von σ_{CH} -Anteilen im nunmehr dreidimensionalen Molekülskelett (Abb. 1, (1)).

Wachsende Kettenlänge sowie zunehmender Verzweigungsgrad der Substituenten R heben das oberste Molekülorbital mit dominierendem n_s -Anteil weiter an. Diese Energieänderungen lassen sich für Dialkylsulfide nach^[4]

$$IE_s(\text{eV}) = 3.209 + 2.661 \cdot 10^{-4} \bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{CT}}(\text{cm}^{-1}); \quad SE = 0.011 \text{ eV} \quad (1)$$

auch aus den Charge-transfer(CT)-Anregungsenergien ihrer σ -Komplexe mit Tetracyanäthylen (TCNE)^[5] ablesen.

(2) Räumliche Wechselwirkung von Schwefel-Elektronenpaaren in Dithiaalkanen (Tabelle 2) führt zur Aufspaltung in eine n_- - und eine n_+ -Kombination (Abb. 1, (2)).

Tabelle 2. Vertikale PE-Ionisierungsenergien $IE_{1,2}$ (eV) von Dithiaalkanen [11].

| | R | IE_1 | IE_2 | ΔIE |
|--|----------------------------|--------|--------|-------------|
| RSSR | CH_3 | 8.97 | 9.21 | 0.24 |
| | C_2H_5 | 8.70 | 8.92 | 0.22 |
| | C_3H_7 | 8.62 | 8.87 | 0.25 |
| | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 8.54 | 8.76 | 0.22 |
| | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 8.17 | 8.82 | 0.65 |
| | | 8.36 | 9.31 | 0.95 |
| RS-CH ₂ -SR | CH_3 | 8.65 | 8.90 | 0.25 |
| | | 8.33 | 8.76 | 0.43 |
| | | 9.69 | 10.16 | 0.47 |
| RS-(CH ₂) ₂ -SR | CH_3 | 8.64 | 8.90 | 0.26 |
| | | 8.46 | 8.95 | 0.49 |

Bei konstantem S...S-Abstand ist die Aufspaltung vom Diederwinkel ω abhängig. Bei Koplanarität ($\omega = 0^\circ, 180^\circ$) würde die Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien ΔIE , jedoch auch die im Eielektronen-MO-Schema (Abb. 1, (2)) vernachlässigte Elektronenabstoßung ihr Maximum erreichen. In Dimethyldisulfid beträgt der Diederwinkel $\omega = 84.7^\circ$ ^[6], die n_-/n_+ -Aufspaltung (mit σ_{CH} -Zumischung) daher nur $\Delta IE = 0.24 \text{ eV}$. Größere Beträge ΔIE (Tabelle 2) werden beobachtet bei Winkel aufweitung ($\omega \approx 110^\circ$) durch voluminöse tert.-Butylreste oder bei Winkelverengung ($\omega = 60^\circ$ ^[7]) durch Fixierung im sechsgliedrigen Ring. Für $\omega = 0^\circ$ läßt sich $\Delta IE > 2 \text{ eV}$ abschätzen.

Vergrößerung des S...S-Abstandes durch Einschieben einer CH_2 -Gruppe verringert die "through space"-Wechselwirkung^[8] zwischen den Schwefel-Elektronenpaaren (Abb. 1, (2)); zugleich sind "through bond"-Wechselwirkungen^[8] mit σ -Orbitalen gleicher Symmetrierasse (Abb. 1, (1)) zu diskutieren. So können die unterschiedlichen ΔIE -Werte der 1,3-Dithia-Verbindungen (Tabelle 2) qualitativ anhand von Abbildung 2 erklärt werden.

Im offenkettigen 2,4-Dithiapentan liegt nach EHT-Rechnungen bei C_{2v} -Konformation das n_+ - über dem n_- -Molekülorbital, dessen Symmetrieverhalten (bezüglich beider Spiegelebenen) eine Zumischung von σ_{CH_2} -Orbitalen ausschließt. Demgegenüber sind im 1,3-Dithian (C_s) und im Bis(thiophosgen) (D_{2h}) sowohl für n_+ als auch

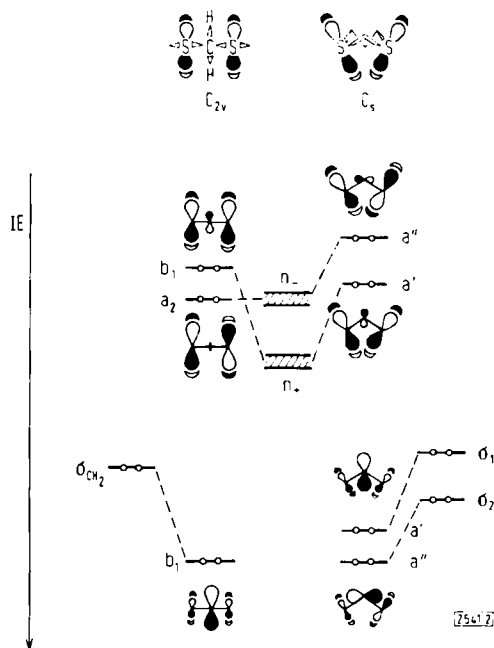


Abb. 2. Qualitative MO-Schemata für n_s/n_σ - und n_σ/σ -Wechselwirkungen in 1,3-Dithia-Verbindungen.

für n_- jeweils Kombinationen mit σ -Molekülorbitalen symmetrierlaubt, so daß die Sequenz $IE(n_-) < IE(n_+)$ erhalten bleibt. Bei 1,4-Dithia-Verbindungen werden trotz des großen S...S-Abstandes ($d_{S...S} \geq 3.5 \text{ \AA}^{(9)}$) ähnliche Differenzen ΔIE der beiden niedrigsten PE-Ionisierungsenergien beobachtet (Tabelle 2), welche sich mit der hier überwiegenden „through bond“-Wechselwirkung^[8] interpretieren lassen.

(3) Die Delokalisation der „einsamen“ Schwefel-Elektronenpaare wird an thiosubstituierten π -Systemen besonders deutlich^[1,4]. Die n_s/π -Konjugation (Abb. 1, (3)) läßt sich quantitativ durch SCF-Rechnungen^[10] erfassen und qualitativ als Störung der π -Systeme diskutieren. Ein Vergleich der ersten Ionisierungsenergien von Dimethylsulfid (Tabelle 1: 8.67 eV) und von unsubstituierten sowie thiosubstituierten π -Systemen (Tabelle 3) zeigt z.B., daß die

Tabelle 3. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_1 (eV) von π -Systemen und ihren Methylthio-Derivaten.

| | IE_π (X = H) | IE_1 (X = SCH ₃) |
|--|------------------|--------------------------------|
| | 10.51 [2] | 8.45 |
| | 10.51 [2] | 7.96 |
| | 9.24 | 8.07 |
| | 9.08 [2] | 7.48 |
| | 8.55 | 8.75 |
| | 8.15 | 7.71 |

Störung mit der Zahl der substituierten Zentren und abnehmender Energiedifferenz $|IE_\pi - IE_{n_s}|$ zunimmt.

Die PE-Ionisierungsenergien IE_1 können mit den CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe nur über die an

anderen π -Systemen geeichte, von (1) verschiedene Regression

$$IE_1 (\text{eV}) = 5.769 + 1.335 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{CT}} (\text{cm}^{-1}); \quad SE = 0.017 \text{ eV} \quad (2)$$

korreliert werden. Noch überzeugender wird die π -Delokalisation der Schwefel-Elektronenpaare durch die höheren Ionisierungsenergien aus den PE-Spektren belegt, die z.B. für *trans*-1,2-Bis(methylthio)äthylen das durch symmetriegerechte Kombination von π - und n -Orbitalen abgeleitete Aufspaltungsschema (Abb. 3) voll bestätigen.

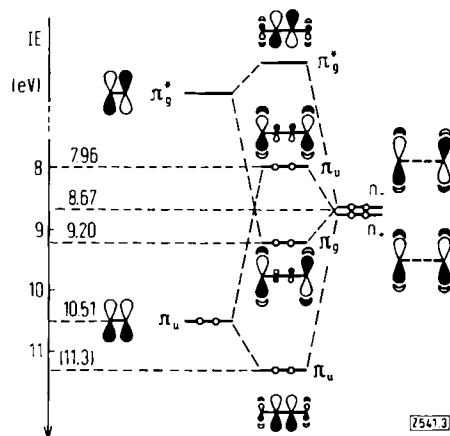


Abb. 3. Qualitatives MO-Schema für die n_s/π -Wechselwirkung in *trans*-1,2-Bis(methylthio)äthylen.

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 541]

- [1] 7. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 5. Mitteilung: H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3713 (6. Mitteilung: *Tetrahedron*, im Druck).
- [2] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, London 1970.
- [3] B. M. Gimarc, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 593 (1971).
- [4] G. Wagner, Dissertation, Universität Frankfurt 1971.
- [5] W. M. Moreau u. K. Weiss, *Nature* 208, 1203 (1965).
- [6] D. Sutter, H. Dreizler u. H. D. Rudolph, *Z. Naturforsch.* 20a, 1676 (1965).
- [7] O. Foss, K. Johnsen u. T. Reistad, *Acta Chem. Scand.* 18, 2345 (1964).
- [8] R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* 4, 1 (1971).
- [9] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 8, 91 (1955).
- [10] J. Kroner, unveröffentlicht.
- [11] Herr Dr. S. Kabuß, Universität Freiburg, überließ uns freundlicherweise 1,2- und 1,4-Dithian, Prof. Dr. W. Walter, Universität Hamburg, dimeres Thiophosgen.

Reaktion eines L_2Ni^0 -Systems mit Allenen

Von M. Englert^[**], P. W. Jolly und Günther Wilke^[*]

Nickel(0)-Komplexe mit Phosphan- oder Phosphit-Liganden ($Ni:P=1:1$) katalysieren die Dimerisation von Butadien zu 1,5-Cyclooctadien^[1]. An ähnlichen Ni^0 -Komplexen kann Allen zu Dimeren bis Pentameren oligomerisiert werden^[2–4]. Über eine Zwischenstufe mit einem Ligandensystem aus drei Allenmolekülen wurde kürzlich berichtet^[5]. Im folgenden teilen wir unter anderem Befunde mit, die bei einem derartigen Zwischenprodukt zur

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. M. Englert und Dr. P. W. Jolly
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

[**] Auszug aus der Dissertation, Universität Bochum 1971.