

## „Einsame“ Elektronenpaare in organischen Sulfiden und Disulfiden<sup>[1]</sup>

Von Hans Bock und Gerhard Wagner<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor O. Glemser zum 60. Geburtstag gewidmet

Schwefelwasserstoff wird leichter ionisiert als Wasser; die Differenz der ersten Ionisierungsenergien ( $\text{IE}_1(\text{H}_2\text{S})=10.48 \text{ eV}$ ;  $\text{IE}_1(\text{H}_2\text{O})=12.61 \text{ eV}$ )<sup>[2]</sup> spiegelt die stärkere Abschirmung der 3p-Elektronen von der positiven Kernladung wider. Das nächstfolgende  $\sigma$ -Molekülorbital ( $\text{C}_{2v} \cdot 3\text{a}_1$ ) ist bei  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\approx \text{HSH } 92.2^\circ$ ) stärker bindend als bei  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\approx \text{HOH } 104.5^\circ$ )<sup>[3]</sup>. Im Photoelektronen(PE)-Spektrum von Schwefelwasserstoff<sup>[2]</sup> 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  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül muß zur Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares  $n_s$  und damit zu erniedrigten Ionisierungsenergien  $\text{IE}_1$  führen. Als Effekte lassen sich formal diskutieren (Abb. 1): die antibindende Zumischung von  $\sigma$ -Anteilen (1), die  $n_-/n_+$ -Kombination mit weiteren Elektronenpaaren (2) und die  $\pi$ -Konjugation (3).

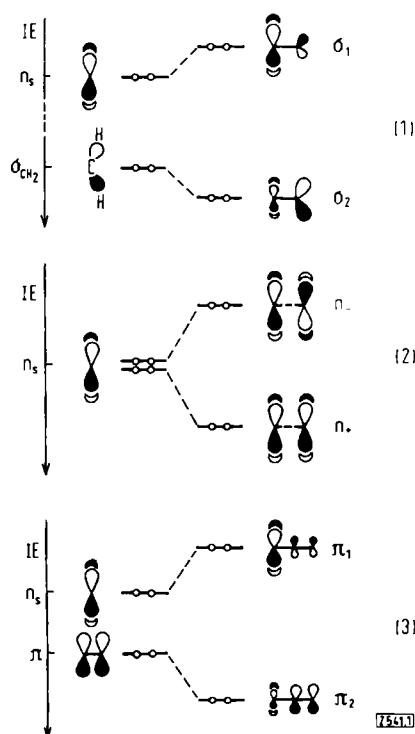


Abb. 1. Qualitative MO-Schemata für  $n_s/\sigma_{\text{CH}_2}$ -,  $n_s/n_s$ - und  $n_s/\pi$ -Aufspaltungen.

Tabelle 1. Vertikale PE-Ionisierungsenergien  $\text{IE}_1$  (eV) von Sulfiden.

R	$\text{IE}_1$
HSH	10.48 [2]
RSH	9.44
RSR	8.67
	8.44
	8.34
	8.26
	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  $\sigma_{\text{CH}}$ -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<sup>[4]</sup>

$$\text{IE}_s (\text{eV}) = 3.209 + 2.661 \cdot 10^{-4} \tilde{v}_{\text{max}}^{\text{CT}} (\text{cm}^{-1}); \quad \Delta \text{IE} = 0.011 \text{ eV} \quad (1)$$

auch aus den Charge-transfer(CT)-Anregungsenergien ihrer  $\sigma$ -Komplexe mit Tetracyanäthylen (TCNE)<sup>[5]</sup> 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  $\text{IE}_{1,2}$  (eV) von Dithiaalkanen [11].

R	$\text{IE}_1$	$\text{IE}_2$	$\Delta \text{IE}$
RSSR	CH <sub>3</sub>	8.97	9.21
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8.70	8.92
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	8.62	8.87
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.54	8.76
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.17	8.82
		8.36	9.31
			0.95
RS-CH <sub>2</sub> -SR	CH <sub>3</sub>	8.65	8.90
		8.33	8.76
	Cl <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.69	10.16
RS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SR	CH <sub>3</sub>	8.64	8.90
		8.46	8.95

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

Vergrößerung des S...S-Abstandes durch Einschieben einer CH<sub>2</sub>-Gruppe verringert die “through space”-Wechselwirkung<sup>[8]</sup> zwischen den Schwefel-Elektronenpaaren (Abb. 1, (2)); zugleich sind “through bond”-Wechselwirkungen<sup>[8]</sup> mit  $\sigma$ -Orbitalen gleicher Symmetrierasse (Abb. 1, (1)) zu diskutieren. So können die unterschiedlichen  $\Delta \text{IE}$ -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<sub>2v</sub>-Konformation das  $n_+$ - über dem  $n_-$ -Molekülorbital, dessen Symmetrieverhalten (bezüglich beider Spiegelebenen) eine Zumischung von  $\sigma_{\text{CH}_2}$ -Orbitalen ausschließt. Demgegenüber sind im 1,3-Dithian (C<sub>s</sub>) und im Bis(thiophosgen) (D<sub>2h</sub>) sowohl für  $n_+$  als auch

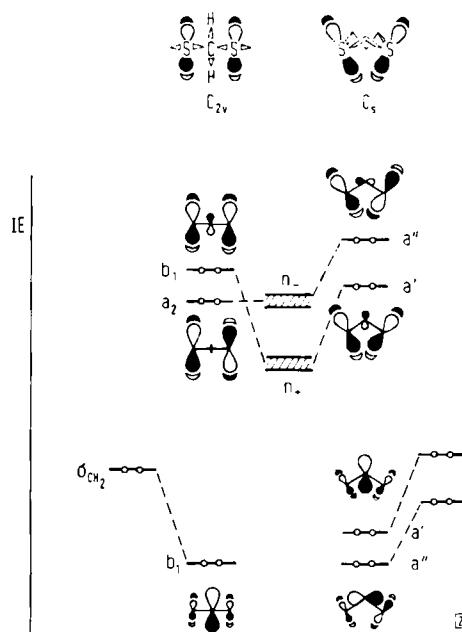


Abb. 2. Qualitative MO-Schemata für  $n_s/n_s$ - und  $n_s/\sigma$ -Wechselwirkungen in 1,3-Dithia-Verbindungen.

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

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

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

	$IE_n$ (X = H)	$IE_1$ (X = SCH <sub>3</sub> )
$=\text{X}$	10.51 [2]	8.45
$\text{X}=\text{X}$	10.51 [2]	7.96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	9.24	8.07
$\text{X}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9.08 [2]	7.48
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	8.55	8.75
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	8.15	7.71

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

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

anderen  $\pi$ -Systemen geeichte, von (1) verschiedene Regression

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

korreliert werden. Noch überzeugender wird die  $\pi$ -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  $\pi$ - und  $n$ -Orbitalen abgeleitete Aufspaltungsschema (Abb. 3) voll bestätigen.

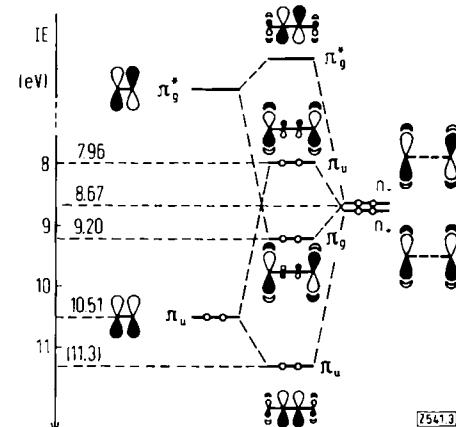


Abb. 3. Qualitatives MO-Schema für die  $n_s/\pi$ -Wechselwirkung in *trans*-1,2-Bis(methylthio)äthylen.

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 541]

[1] 7. Mitteilung über Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften. – 5. Mitteilung: H. Bock, G. Wagner u. J. Kröner, 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. Kröner, 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<sub>2</sub>Ni<sup>0</sup>-Systems mit Allenen

Von M. Englert<sup>[\*\*]</sup>, P. W. Jolly und Günther Wilke<sup>[\*]</sup>

Nickel(0)-Komplexe mit Phosphan- oder Phosphit-Ligan- den (Ni:P = 1:1) katalysieren die Dimerisation von Butadien zu 1,5-Cyclooctadien<sup>[1]</sup>. An ähnlichen Ni<sup>0</sup>-Komplexen kann Allen zu Dimeren bis Pentameren oligomerisiert werden<sup>[2–4]</sup>. Über eine Zwischenstufe mit einem Ligandsystem aus drei Allenmolekülen wurde kürzlich berichtet<sup>[5]</sup>. Im folgenden teilen wir unter anderem Be- funde 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.