

entsteht durch Abspaltung von NSN aus (1) und kann als sechsgliedriges Ringsystem aufgefaßt werden. Erfahrungsgemäß tritt bei massenspektrometrischen Untersuchungen an Schwefel-Stickstoff-Ringen eine SN-Eliminierung auf^[3]. Weitere charakteristische Fragmente sind $m/e=161$ $S_2N_2PF_2$ (48.4%), 129 $NSNPF_2$ (5.1%), 115 $SNPF_2$ (23.7%), 92 S_2N_2 (4%), 78 SNS (9.6%), 69 PF_2 (38.5%), 64 NPF (3.5%), 50 PF (3.7%), 46 SN (100%), 45 NP (1.3%), 32 S (21.8%), 28 N_2 (6.2%).

Im IR-Spektrum (cm^{-1}) werden Absorptionen bei 1185 sst, 1138 sst, 1020 s, 1002 m, 960 st, 935 st, 835 st, 728 st, 707 st und 662 st beobachtet.

Arbeitsvorschrift:

In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und nachgeschalteter Kondensationsfalle (Aceton/Trockeneis) wird zu 5 g (0.025 mol) $[(CH_3)_3SiN]_2S$ bei 0°C unter Rühren PF_5 in schwachem Strom geleitet; dabei taucht das Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit ein. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 4 Std.) beobachtet man am Ausgang der Falle unumgesetztes PF_5 . Anschließend wird der Kolben mit dem Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. $(CH_3)_3SiF$ sammelt sich in der Kondensationsfalle, und aus dem dunkelbraunen Rückstand sublimiert im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur (1), Ausbeute: 1–5%.

Eingegangen am 7. Dezember 1972, ergänzt am 22. Februar 1973
[Z 805]

[1] U. Wannagat u. H. Kuckertz, *Angew. Chem.* 74, 117 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 113 (1962); O. J. Scherer u. R. Wies, *Z. Naturforsch.* 25b, 1486 (1970).

[2] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 77, 530 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 496 (1965).

[3] H. W. Roesky u. O. Petersen, *Angew. Chem.* 84, 946 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 918 (1972).

π -Ionisationspotentiale von Alkyfulvenen, oder die Grenzen des Koopmans-Theorems^[**]

Von Franz Brogli, Patricia A. Clark, Edgar Heilbronner und Markus Neuenschwander^[*]

Der Inhalt des sogenannten Koopmans-Theorems ist, daß vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,j}$, negativ genommen, den Hartree-Fock-SCF-Orbitalenergien ϵ_j gleichgesetzt werden dürfen:

$$\epsilon_j = -I_{v,j} \quad (1)$$

Hierin bedeutet ϵ_j die SCF-Orbitalenergie desjenigen Orbitals ψ_j im neutralen Singulett-Molekül M, das beim (Photo-)Ionisationsprozeß



[*] Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. F. Brogli
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Prof. Dr. P. A. Clark
Department of Chemistry, Vassar College
Poughkeepsie, N. Y. (USA)

Prof. Dr. M. Neuenschwander
Institut für allgemeine und spezielle Organische Chemie
der Universität
CH-3000 Bern, Erlachstraße 9a (Schweiz)

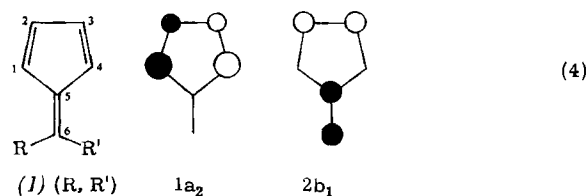
[**] 52. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds.

das Elektron e^- verliert. Daß das Theorem (1) in vielen Fällen versagen muß, ist bereits von Koopmans selbst in seiner grundlegenden Arbeit^[1] eingehend diskutiert worden (vgl. auch^[2]). In letzter Zeit hat die Photoelektronen-Spektroskopie zahlreiche Beispiele geliefert, welche zeigen, daß vor allem die Reorganisation der im Radikalkation $M^+(\psi_j)$ verbleibenden Elektronen zu erheblichen Korrekturen Anlaß gibt. Als extremes Beispiel sei Bis(π -allyl)nickel erwähnt, dessen erstes Ionisationspotential $I_v = 7.85$ eV^[3] der Entfernung eines Elektrons aus dem $9a_g$ -Orbital des neutralen Moleküls entspricht. Es ist dies praktisch das reine Ni-3d-Orbital^[4], welches aber keineswegs das oberste besetzte Molekülorbital, sondern vielmehr das 13. Orbital (!) ist – vom obersten besetzten Orbital $7a_u$ aus gezählt. Rohmer und Veillard^[5] berechneten nach einem ab-initio-Verfahren $\epsilon(9a_g) = -18.3$ eV, während sie als Energie für $M^+(9a_g)$, nach Relaxation der Elektronen, nur $\Delta E(M^+(9a_g)) = 7.9$ eV erhielten, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Im Gegensatz zum bekannten und auch wohlverstandenen Versagen von Gl. (1) wird aber oft implizit angenommen, daß das Koopmans-Theorem zumindest in der abgeschwächten Form

$$\delta\epsilon_j = -\delta I_{v,j} \quad (3)$$

gilt, d. h., daß z. B. substitutionsbedingte Änderungen $\delta I_{v,j}$ des Ionisationspotentials eines Grundkörpers M anhand störungstheoretisch berechneter Orbitalenergie-Verschiebungen $\delta\epsilon_j$ vorausgesagt werden können (vgl. z. B. ^[6]). Am Beispiel der alkylsubstituierten Fulvene (1) (R, R') soll gezeigt werden, daß auch dies nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen zutrifft.



Das PE-Spektrum des Fulvens (1) (H,H) weist zwei Banden bei $I_{v,1} = 8.55$ und $I_{v,2} = 9.54$ eV auf, die entsprechend Gl. (2) mit den π -Orbitalen $1a_2$ und $2b_1$ zu korrelieren sind^[7]. Die in (4) angegebenen π -Orbital-Diagramme für $1a_2$ und $2b_1$ sind jene, die beispielsweise aus dem HMO-Modell hervorgehen.

Da $1a_2$ eine Knotenebene besitzt, welche die Zentren 5 und 6 enthält, würde man erwarten, daß der Einfluß von Substituenten R, R' keine Verschiebung $\delta I_{v,1}$ verursacht, während $\delta I_{v,2}$ – wegen des endlichen Wertes des π -Orbitals $2b_1$ an den Stellen 5 und 6 – deutlich von Null verschieden und negativ sein sollte. Diese Erwartung wird von theoretischer Seite durch Berechnungen der Orbitalenergien des Fulvens (1) (H,H) und seiner Substitutionsprodukte nach EHT^[8], MINDO/2^[9], SPINDO^[10] und INDO^[11]-Verfahren gestützt^[12], wenn man Gültigkeit von Gl. (1) bzw. (3) voraussetzt. Im schroffen Gegensatz dazu zeigt aber das Experiment (s. Tabelle 1), daß $\delta I_{v,1}$ von gleicher Größenordnung ist wie $\delta I_{v,2}$.

Aus den Werten von Tabelle 1 berechnet man (in eV)

$$\delta I_{v,2} = (-0.0694 \pm 0.0297) + (1.503 \pm 0.071) \delta I_{v,1} \quad (5)$$

Tabelle 1. π -Ionisationspotentiale alkylsubstituierter Fulvene (1) (R,R') in eV.

(1) (R,R')	R	R'	$I_{v,1}$	$I_{v,2}$	$-\delta I_{v,1}$	$-\delta I_{v,2}$
H	H	H	8.55	9.54	0.00	0.00
H	H	Me	8.31	9.09	0.24	0.45
H	H	Et	8.27	9.03	0.28	0.51
H	H	n-Pr	8.23	8.95	0.32	0.59
H	H	i-Pr	8.25	8.97	0.30	0.57
H	H	n-Bu	8.24	8.96	0.31	0.58
H	H	i-Bu	8.17	8.91	0.38	0.63
H	H	t-Bu	8.11	8.88	0.44	0.66
Me	Me	Me	8.08	8.75	0.47	0.79
Et	Et	Et	7.99	8.63	0.56	0.91
n-Pr	n-Pr	n-Pr	7.92	8.53	0.63	1.01
$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$			7.93	8.57	0.62	0.97

Der Korrelationskoeffizient $r=0.989$ zeigt, daß $\delta I_{v,1}$ und $\delta I_{v,2}$ streng linear voneinander abhängen. Die Standardabweichung von der Regressionsgeraden (5) beträgt nur 0.042 eV. Da die Gerade (5), bei 95% Sicherheit, nicht signifikant am Nullpunkt vorbeigeht, gilt für alle Derivate (1) (R,R')

$$\delta I_{v,2}/\delta I_{v,1} = 1.5 \quad (6)$$

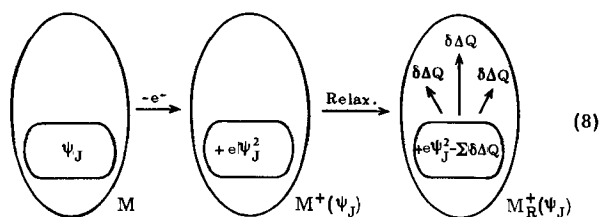
Der Grund dafür, daß $\delta I_{v,1} \neq 0$ ist, wird sofort offenbar, wenn man für das aus (1) (H,H) entsprechend Prozeß (2) erzeugte Radikalkation und für die beiden Zustände 2A_2 (Grundzustand bei einfacher Besetzung von $1a_2$) und 2B_1 (erster angeregter Zustand bei einfacher Besetzung von $2b_1$) eine SCF-Berechnung durchführt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die nach dem INDO-Verfahren^[11] erhalten wurden^[12]. Wie ersichtlich, ergibt der „Koopmans-Prozeß“ für den Grundzustand 2A_2 positive Ladungsänderung $\Delta Q(1a_1)$ in den Stellungen 1, 2, 3 und 4 (vgl. Orbitaldiagramm (4)) und Null in den Stellungen 5 und 6. Die Relaxation der Elektronen im Radikalkation führt nun dazu, daß die positiven „Löcher“ durch eine Drift von π - und σ -Elektronen aufgefüllt werden, so daß durch die Abwanderung der Elektronen aus der exocyclischen Doppelbindung eine positive Ladung von $Q_6^+(1a_2)=0.234$ Elementarladungen an der Position 6 erzeugt wird. Unter Berücksichtigung der Relaxation findet man beim Vergleich von $Q_6^+(2b_1)$ mit $Q_6^+(1a_2)$

$$Q_6^+(2b_1)/Q_6^+(1a_2) = 1.61 \quad (7)$$

– ein Wert, der praktisch mit dem in (6) angegebenen Verhältnis der beobachteten Verschiebungen übereinstimmt.

Aus diesem Ergebnis läßt sich die allgemeine Schlußfolgerung ziehen, daß das Koopmans-Theorem auch in der

Fassung (3) nicht in allen Fällen als Grundlage für störungstheoretische Betrachtungen gültig ist. Es muß insbesondere dann versagen, wenn z. B. aus Symmetriegründen das Orbital ψ_j , welches vom Elektron e^- beim Prozeß (2) verlassen wird, nur in einem Teil des Moleküls M lokalisiert ist (vgl. (8)). Unter den Voraussetzungen, unter denen das Koopmans-Theorem abgeleitet wurde (gleiche Orbitale ψ_j für M und $M^+(\psi_j)$) wird zunächst ein durch ψ_j^2 beschriebener positiver Ladungszuwachs erzeugt, der notwendigerweise ebenfalls lokalisiert ist ($M^+(\psi_j)$). Der sich anschließende Relaxationsprozeß verteilt die positive Ladung auch



in Bereiche des Systems, in denen $\psi_j^2=0$ ist ($M_R^+(\psi_j)$). Der so erzielte Ladungsausgleich stabilisiert das Radikalkation (Elektroneutralitäts-Regel nach Pauling). Substituiert man M in einem Bereich mit $\psi_j^2=0$, so müssen offensichtlich die durch die Relaxation verursachten Ladungsänderungen $\delta\Delta Q_\pi$ und $\delta\Delta Q_\sigma$ berücksichtigt werden, da sie zu Störungen 1. Ordnung Anlaß geben. Ähnliche Überlegungen gelten auch für nicht symmetriebedingt „lokalisierte“ Orbitale, wie z. B. die der einsamen Elektronenpaare. Hingegen ist zu erwarten, daß das übliche Vorgehen im Rahmen des Koopmans-Theorems vernünftige Resultate ergibt, wenn sich ψ_j mehr oder weniger gleichmäßig über das gesamte Molekül M erstreckt.

Eingegangen am 23. Februar 1973 [Z 807]

[1] T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1934).

[2] W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 2, 149 (1969).

[3] D. R. Lloyd u. N. Lynaugh in D. E. Shirley: *Electron Spectroscopy*. North Holland, Amsterdam 1972, S. 445.

[4] A. Veillard, *Chem. Commun.* 1969, 1022, 1427.

[5] M.-M. Rohmer u. A. Veillard, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 250; persönliche Mitteilung.

[6] E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton u. S. F. Thames, *Helv. Chim. Acta* 55, 289 (1972); M. Klessinger, *Angew. Chem.* 84, 544 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 525 (1972); R. Sustmann u. R. Schubert, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2739; P. A. Clark, *Theor. Chim. Acta* 28, 75 (1972), sowie zit. Lit.

[7] E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung u. A. deMeijere, *Helv. Chim. Acta* 54, 783 (1971).

[8] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, *ibid.* 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2872 (1962).

Tabelle 2. Theoretische Berechnung der Elektronenrelaxation im Fulven-Radikalkation. Alle Ladungen und Ladungsveränderungen sind in e/1000 angegeben (e=Elementarladung) und auf eine Einheit gerundet. Rechenverfahren: INDO [11]. Q=Ladung im neutralen Fulven (1) (H,H). $Q^+(1a_2)$, $Q^+(2b_1)$ =Ladung im Fulven-Radikalkation unter Berücksichtigung der Relaxation. $\Delta Q(1a_2)$, $\Delta Q(2b_1)$ =Änderung der Ladung durch Entnahme eines Elektrons aus den Orbitalen $1a_2$ bzw. $2b_1$ („Koopmans-Ionisationsprozeß“). $\delta\Delta Q$ =Änderung der Ladung infolge der Relaxation der π - bzw. der σ -Elektronen. Beachte: $Q^+(\psi)=Q(\psi)+\Delta Q(\psi)+\delta\Delta Q_\pi+\delta\Delta Q_\sigma$, innerhalb der Rundungsfehler.

Stellung	Q	Grundzustand 2A_2				1. Angeregter Zustand 2B_1			
		Ionisation aus $1a_2$; 1. Bande				Ionisation aus $2b_1$; 2. Bande			
		$\Delta Q(1a_2)$	$\delta\Delta Q_\pi$	$\delta\Delta Q_\sigma$	$Q^+(1a_2)$	$\Delta Q(2b_1)$	$\delta\Delta Q_\pi$	$\delta\Delta Q_\sigma$	$Q^+(2b_1)$
2,3	-3	168	-34	16	147	164	31	-4	188
1,4	-35	332	3	-63	237	12	-42	74	9
5	50	0	-104	49	-5	262	48	-131	229
6	25	0	164	45	234	386	-26	-9	376

- [9] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *ibid.* 92, 3854 (1970); M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. S. D. Worley, Proc. Roy. Soc. London A 315, 431 (1970).
- [10] C. Fridh, L. Åsbrink u. E. Lindholm, Chem. Physics Lett. 15, 282 (1972); L. Åsbrink, C. Fridh u. E. Lindholm, *ibid.* 15, 567 (1972); J. Amer. Chem. Soc. 94, 5501 (1972).
- [11] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).
- [12] Unveröffentlichte Ergebnisse.

Polysulfid-Radikationen^[**]

Von Fritz Seel und Hans-Joachim Güttler^[*]

Einfach geladene Polysulfid(–1)-Radikationen, S_2^- (gelbgrün), S_3^- (blau), S_4^- (rot) erregen als Farbträger der Lösungen von Polysulfiden(–2) in überhitztem Wasser, Elektronenpärardonor-(„EPD“-)-Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphoroxidtriamid, Schmelzen von Kaliumthiocyanat und Boratgläsern sowie von schwefeldotierten Alkalimetallhalogeniden und als Farbträger der Ultramarine zur Zeit das Interesse vieler Arbeitsgruppen^[1]. Den meisten ist es jedoch nicht gelungen, Farbe und Ladung der Teilchen richtig zuzuordnen^[1]. Wir haben nun gefunden, daß man diese Aufgabe durch eine quantitative spektralphotometrische Titration 1 bis $4 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösungen von Dinatriumtetrasulfid in DMF^[2] mit Schwefel in Milligramm-Portionen bei *absolutem* Ausschluß von Sauerstoff überzeugend lösen kann.

Jeweils 100 ml Polysulfidlösung befanden sich in einer „Zweikugelapparatur“ mit Vakuumanschluß, an die eine Quarzküvette mit 1 mm Schichtdicke (d) und ein Glasrohr mit Magnetverschluß angeschmolzen war. Dieses enthielt 20 Glasbecherchen mit je 1 mg Schwefel (vgl. Abb. 1).

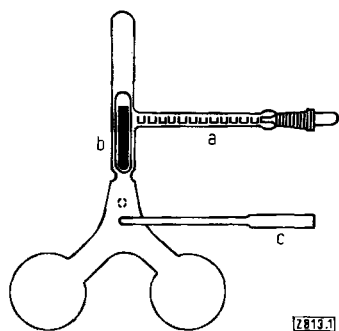


Abb. 1. Apparatur zur Titration von Lösungen mit festen Substanzen unter Luftausschluß. a: Bechergläschen, b: Magnetverschluß, c: Küvette.

Die Extinktionskurven im Bereich von 12000 bis 30000 cm^{-1} demonstrieren durch die zeitlich aufeinanderfolgende Ausbildung dreier Absorptionsmaxima bei 25300, 16200 und 19500 cm^{-1} und zweier isosbestischer Punkte bei 23300 und 18100 cm^{-1} eindrucksvoll die Umwandlung $S_2^- \rightarrow S_3^- \rightarrow S_4^-$. Durch ein Disproportionierungsgleichgewicht $4S_2^- \rightleftharpoons 2S_3^- + S_2^{2-}$ erklärt sich, daß *blaugrüne* Lösungen reinen Natriumtetrasulfids bereits die Bande bei 16200 cm^{-1} zeigen. Lösungen mit $S:Na = 1.9$ enthalten neben Polysulfid(–2) nur *grünes* S_2^- . *Blaues* S_3^- wird bei $S:Na = 3$ fast quantitativ gebildet. (Vgl. Abb. 2.) Der

Betrag des Quotienten $E_{16200}/d \cdot c_{Na}$ (≈ 4800) ist hierbei nahezu unabhängig vom Konzentrationswert c_{Na} der Natrium-Ionen, wenn $c_{Na} < 10^{-3}\text{ g-Atom/l}$ ist. Das bedeutet, daß S_3^- in sehr verdünnten Lösungen nur in geringem Maße zu S_6^{2-} assoziiert ist. Auf die Assoziation der S_n^- - zu S_{2n}^{2-} -Ionen deutet auch die Beobachtung, daß die beiden isosbestischen Punkte in konzentrierten Lösungen nicht mehr so gut ausgebildet sind.

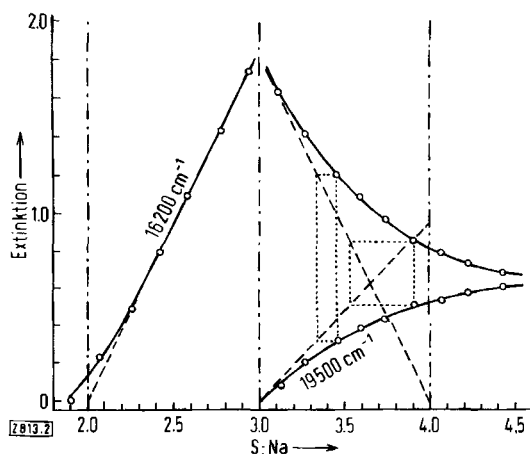


Abb. 2. Änderung der maximalen Extinktion von S_3^- und S_4^- im sichtbaren Gebiet bei der Titration einer $2.05 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ Lösung von Dinatriumtetrasulfid in Dimethylformamid bei 25°C (Schichtdicke 1 mm).

Ein Argument für die Richtigkeit der Zuordnung ist, daß die Bande von S_3^- bei 16200 cm^{-1} in einer Lösung ebenso wie die Bande von S_3 bei 24400 cm^{-1} in einer Matrix^[3] eine Schwingungsstruktur zeigt. Daß S_3^- bei noch stärkerer Schwefeldotierung tatsächlich durch *rotes* S_4^- abgelöst wird, ergibt die in Abbildung 2 nahe am Maximum von der Kurve für E_{16200} angelegte, zum Abszissenpunkt $S/Na = 4$ führende Tangente. Auch ein Zusatz von Schwefel über $S/Na = 4$ hinaus führt jedoch nicht annähernd zur quantitativen Bildung von S_4^- ($E_{19500}/d \cdot c_{Na} \approx 2200$). Offensichtlich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen S_4^- sowie S_3^- und freiem Schwefel ein. Bei sehr großen Schwefelkonzentrationen nimmt S_3^- rascher ab als S_4^- zunimmt. Es ist anzunehmen, daß sich unter diesen Bedingungen in höherer Konzentration Polysulfid(–2)-Ionen, S_n^{2-} ($n > 8$), bilden, die nicht in Radikationen $S_{>4}^-$ dissoziieren. Die Erklärung hierfür ist, daß die normalen Polysulfid(–2)-Ionen strukturell eine homologe Reihe kettenförmiger Moleküle bilden, nicht aber die Radikationen S_2^- , S_3^- , S_4^- , wie bereits die verschiedenen Farben zeigen. Offenbar entstehen nur diejenigen radikalischen Spaltstücke, die durch Elektronendelokalisierungseffekte stabilisiert sind. (Das ESR-Signal von S_4^- deutet darauf hin, daß die vier Schwefelatome einen Ring bilden^[4].)

Erwartungsgemäß ist das Gleichgewicht $nS_4^- \rightleftharpoons nS_3^- + S_n$ konzentrationsabhängig. Daß es auch stark temperaturabhängig ist, folgt daraus, daß violette Lösungen, die gleichzeitig S_3^- und S_4^- enthalten, beim Erwärmen auf 100°C rein blau und beim Abkühlen auf 0°C rot werden. Abkühlen bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Dimethylformamids (-61.0°C) führt zu *gelben* Polysulfid(–2)-Lösungen, die durch ein erstes Extinktionsmaximum bei 21000 cm^{-1} charakterisiert sind. Das Quadrat des Quotienten der Extinktionswerte von S_4^- und S_3^- ist von $Na:S = 3$ bis 3.5 in sehr guter Näherung proportional der Konzentration des überschüssigen Schwefels. Es ist dies ein Hinweis darauf, daß S_8 -Schwefel in EPD-Lösungsmitteln durch den nucleophilen Angriff von Sulfid katalysiert in S_2 -Moleküle aufgespalten wird.

[*] Prof. Dr. F. Seel und Dipl.-Chem. H.-J. Güttler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
des Saarlandes
66 Saarbrücken

[**] Über die Ergebnisse dieser Untersuchung wurde erstmalig in einer Vortragsveranstaltung des GDCh-Ortsverbandes Nordbayern in Erlangen am 12. 1. 1973 berichtet.