

DIE UV-S-ABSORPTIONEN DER 2H-THIOPYRAN-THIONE-(2)¹

J. FABIAN und G. LABAN

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

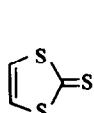
(Received in Germany 10 October 1968; Received in the UK for publication 21 October 1968)

Zusammenfassung—Die Elektronenspektren von 17 2H-Thiopyran-thionen-(2) (III) wurden zwischen 220 und 500 m μ gemessen und charakteristische Absorptionen gefunden. Die Spektren von 2H-Thiopyran-thion-(2) (III) und des isomeren 4H-Thiopyran-thion-(4) (IV) wurden mit einer einfachen SCF-CI-PPP-Methode berechnet, wobei 9 einfach angeregte Singulett-Konfigurationen Berücksichtigung fanden. Die intensiven Banden werden ausgezeichnet mit Parametern wiedergegeben, die früher an S-Heterocyclen und Thioketonen abgeleitet wurden. Die Berechnungen konnten auf einige Derivate von III ausgedehnt werden.

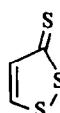
Abstract—The electronic absorption spectra of 17 2H-thiopyran-2-thiones have been recorded in the region of 220–500 m μ . Characteristic absorptions were found. The spectra of 2H-thiopyran-2-thione (III) and of the isomeric 4H-thiopyran-4-thione (IV) have been calculated by a simple SCF-CI-PPP method, taking into account 9 singlet monoexcited configurations. Excellent agreement with the experimental data of the intense bands were obtained with parameters former derived by S-heterocycles and thioketones. The calculations were extended to some derivates of III.

EINLEITUNG

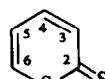
SCHWEFELHETEROCYCLEN können wegen ihrer langwelligen und bandenreichen Absorptionen im UV und Sichtbaren leicht charakterisiert und nachgewiesen werden. So unterscheiden sich beispielsweise die Spektren der isomeren und iso- π -elektronischen Dithiol-thione I und II so stark, dass deren Nachweis durch die UV-S-Spektroskopie in der Regel mit Sicherheit möglich ist.^{2,3} Erste Messungen an den Thiopyran-thionen III und IV durch Zahradník *et al.*⁴ zeigten, dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen können. Darüberhinaus soll nach⁴ 2H-Thiopyran-thion-(2) in seinem spektralen Verhalten eine Sonderstellung unter den Thiopyronen einnehmen.



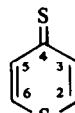
I



II



III



IV

2H-Thiopyran-thione-(2) sind in den letzten Jahren allgemein und leicht zugänglich geworden,^{5–8} so dass jetzt eine umfassendere Darstellung ihrer spektralen Charakteristika gegeben werden kann. Auch hat heute die Theorie der Elektronenspektren durch die verallgemeinerte Anwendung von halbempirischen SCF-CI-Verfahren beträchtliche Fortschritte erzielt. Obwohl durch HMO-Berechnungen bereits erklärt werden konnte, dass die Thiocarbonylvorbande^{9,10} und die erste intensive Bande⁹ von 2H-Thiopyran-thion-(2) längerwellig als bei Dithiol-thionen absorbiert und auch

Beziehungen innerhalb der Thiopyran-thione richtig wiedergegeben werden,¹⁰ fehlt bisher die quantenchemische Interpretation des Spektrums von III.

In dieser Arbeit sollen deshalb nicht nur experimentelle Daten zusammengestellt und verglichen, sondern auch theoretisch abgeleitet werden. SCF-LCI-PPP-Untersuchungen an acyclischen Thiocarbonylverbindungen^{11, 12} und an heterocyclischen Schwefelverbindungen¹³ haben dazu die Voraussetzungen geschaffen. Verfahren und Parameter werden bei der Berechnung der Thiopyran-thione beibehalten.

TABELLE 1. CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN UND LÖSUNGSMITTELEFFEKT VON 2H-TIOPYRAN-THION-(2) SOWIE ALKYL- UND PHENYLSUBSTITUIERTEN DERIVATEN

R_3	R_4	R_5	R_6	$\lambda [m\mu] (\lg \epsilon)^a$ in	
				Cyclohexan	Äthanol
H	H	H	H ^b	240 (4.07)	240 (4.02)
				304S (3.77)	—
				312S (3.98)	—
				318 (4.05)	315 (3.95)
				326 (4.04)	—
				335 (3.85)	—
				433 (3.73)	433 (3.74)
				587S (1.97)	—
CH ₃	H	CH ₃	H	247 (4.09)	247 (4.11)
				317 (3.97)	311 (3.93)
				438 (3.81)	437 (3.86)
				248 (4.11)	248 (4.13)
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	321 (3.98)	314 (3.98)
				437 (3.83)	438 (3.89)
				233 (4.36)	231 (4.30)
C ₆ H ₅	H	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂	H	324 (3.85)	319 (3.84)
				449 (3.83)	452 (3.87)
				251 (4.48)	251 (4.44)
				336 (3.93)	330 (3.99)
C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	472 (3.86)	472 (3.91)
				245 (4.36)	235 (4.40)
				340 (4.17)	338 (4.13)
				454 (3.86)	454 (3.94)
H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	245 (4.35)	243 (4.27)
				302 (4.46)	311 (4.49)
				336S (3.96)	—
				474 (3.88)	474 (3.87)
CH ₃	CH ₃	H	H	241 (4.07)	241 (4.10)
				313 (3.92)	307 (3.88)
				437 (3.84)	437 (3.90)
CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	244 (4.48)	244 (4.49)
				301 (3.95)	—
				329 (4.02)	318 (4.06)
				456 (4.03)	457 (4.07)

^a Absorptionsmaxima. Absorptionen, die nur als Schultern registriert wurden, sind oft nicht angegeben. Lediglich für den Grundkörper sind Details angegeben.

^b vgl. dagegen frühere Angaben in.⁴

ERGEBNISSE

Bei allen hier untersuchten 2H-Thiopyran-thionen-(2) (III) traten Absorptionen bei etwa 450 m μ ("A-Bande") und bei etwa 300 m μ ("B-Bande") auf (Tabellen 1 und 2). Die A-Bande ist, wenn man von den 6-Amino-III absieht, von geringerer Intensität als die B-Bande und in ihrer Lage kaum vom Lösungsmittel abhängig. Die Bande

TABELLE 2. CHARAKTERISTISCHE ABSORPTIONEN UND LÖSUNGSMITTELEFFEKT VON 6-AMINO-2H-THIOPYRAN-THONEN-(2)

R_3	Substituenten R_4	R_5	λ [m μ] ($\log \varepsilon$) ^a in	
			Cyclohexan ^b	Äthanol
CH ₃	C ₂ H ₅	CN	241	244 (4.31)
			332	325 (4.06)
			342S	—
			456	464 (4.23)
CH ₃	C ₂ H ₅	CN ^c	245	248 (4.43)
			288	302S (3.53)
			352	347 (4.17)
			460	458 (3.82)
CH ₂ —CH ₂ —CH ₂		CN	240	245 (4.35)
			299	—
			345S	325 (4.07)
			447	457 (4.33)
CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂		CN	241	245 (4.35)
			328	322 (4.10)
			340S	—
			446	459 (4.22)
H	C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅	237	227 (4.24)
			296	303 (4.16)
			337	330S (4.07)
			456	468 (4.23)
H	C ₆ H ₅	CN	236S	248 (4.24)
			330	299 (4.25)
			—	325S (4.19)
			452	469 (4.27)
C ₆ H ₅	CH ₃	COOC ₂ H ₅	235	232 (4.35)
			339	326 (4.08)
			446	461 (4.30)

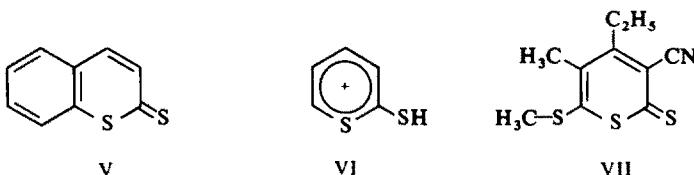
^a Absorptionsmaxima und stark ausgeprägte Schultern.

^b wenig löslich in Cyclohexan.

^c am Stickstoff acetyliert.

ist bisweilen strukturiert und erleidet beim Wechsel vom Cyclohexan zum Äthanol eine hypsochrome Verschiebung. Eine weitere Bande ("C-Bande") tritt bei III und alkylsubstituierten Derivaten bei 240–250 m μ auf. Bei anderen Substituenten ist sie von wechselnder Intensität und Struktur und deshalb diagnostisch weniger wertvoll als die A- und B-Bande. III und alkylsubstituierte III zeigen darüberhinaus bei 580

μ eine Schulter, die nur in dem unpolaren Cyclohexan beobachtet wird und sich bei Arylsubstitution über 600 μ verschiebt (stark überlagerte "Vorbande").



Bandenreicher ist das Spektrum des Benz [b] 2H-Thiopyran-thions-(2) (Dithiocumarin) (V) (Abb. 2). Die längstwellige Absorption ist gegenüber III hypsochrom verschoben ("natürliche hypsochrome Verschiebung" nach Pullman¹⁴).

Der Grundkörper III liegt offenbar heute in grösserer Reinheit vor, so dass frühere Angaben⁴ korrigiert bzw. ergänzt werden können: Eine Schulter bei 587 μ ist wahrscheinlich auf die bisher vermisste Thiocarbonylvorbande zurückzuführen, die wegen negativer Solvatochromie in Äthanol von der ersten intensiven Absorption überlagert werden kann. Für die A-Bande war weder eine Aufspaltung noch eine negative Solvatochromie⁴ nachweisbar. Die Unterschiede zu den früheren Messungen deuten daraufhin, dass eine Verbindung von der Struktur II als Beimengung enthalten war. Die B-Bande zeigt in Cyclohexan eine ausgeprägte Feinstruktur mit Teilbanden im Abstand von etwa 750 cm⁻¹. In Äthanol verschwindet diese Strukturierung unter der schon früher beobachteten Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen.

2H-Thiopyran-thion-(2) unterscheidet sich damit hinsichtlich der Anzahl, der Lage und der Solvatochromie seiner intensiven Absorptionen von dem Isomeren IV.

Zur weiteren Charakterisierung von III sind Aufnahmen in 60%iger Perchlorsäure geeignet. Unter diesen Bedingungen tritt S-Protonierung unter Bildung des Mercaptothiopyryliumions VI ein.^{15, 16} Alkylsubstituierte III zeigen auch in Perchlorsäure 3 Absorptionsbereiche, die gegenüber den Messungen in Cyclohexan und Äthanol hypsochrom verschoben und von veränderter Intensität sind: \approx 240 μ ($\lg \epsilon \approx 4.3$), \approx 270 (≈ 3.7) und \approx 370 (≈ 4.0). Bei den Verbindungen, die zusätzlich amino- und cyansubstituiert sind, treten die Absorptionen bei längeren Wellenlängen auf: 233 μ ($\lg \epsilon \approx 4.3$), 255 (≈ 4.2), 290 (≈ 3.8), 410 (≈ 4.2). Die spektralen Absorptionen der arylsubstituierten III in Perchlorsäure sind weniger einheitlich und werden deshalb hier nicht besprochen.

DISKUSSION

Die Absorptionen der Thiopyran-thione sind charakteristisch und unter Heranziehung des Lösungsmitteleffektes zum Nachweis dieser Verbindungsklasse geeignet.

Die Schulter im Langwelligen bei etwa 600 μ dürfte im Einklang mit HMO-Berechnungen¹⁷ einem $n-\pi^*$ -Übergang zuzuordnen sein. Für die kurzwellig folgenden intensiven Absorptionen (Bande A bis C) kommen hingegen $\pi-\pi^*$ -Übergänge in Betracht.⁴ Diese Zuordnung kann durch PPP-Berechnungen glaubhaft gemacht werden, die zugleich überzeugend den Unterschied in den spektralen Absorptionen von III und IV erklären (Abb. 1). Beide Isomere besitzen nach diesen Berechnungen über 200 μ fünf $\pi-\pi^*$ -Übergänge, die sich in ihren Energien und Intensitäten signifikant unterscheiden: Während die beiden energieärmsten Übergänge 1-1' und

1-2' bei IV von nahezu gleicher Energie sind und offenbar zur ersten intensiven Absorption führen, sind bei III diese Übergangsenergien verschieden. So erklärt sich, dass bei III gegenüber IV diese beiden Übergänge zu zwei Absorptionsbanden führen. Die Wiedergabe des experimentellen Spektrums ist sowohl hinsichtlich der Lage der Banden als auch der relativen Intensitäten sehr gut, obwohl keine problemspezifische Anpassung der Schwefelparameter erfolgte. In Abb. 1 sind die berechneten Übergangsenergien in das experimentelle Spektrum als senkrechte Linien eingetragen. Ihre Höhen wurden nach den Logarithmen der Oszillatorenstärke bemessen, die bei gleicher Bandenbreite den Logarithmen der Extinktionskoeffizienten näherungsweise direkt proportional sind. Die Berechnungen erklären auch, dass die ersten intensiven Übergänge von III und IV annähernd den HMO-Übergangsenergien

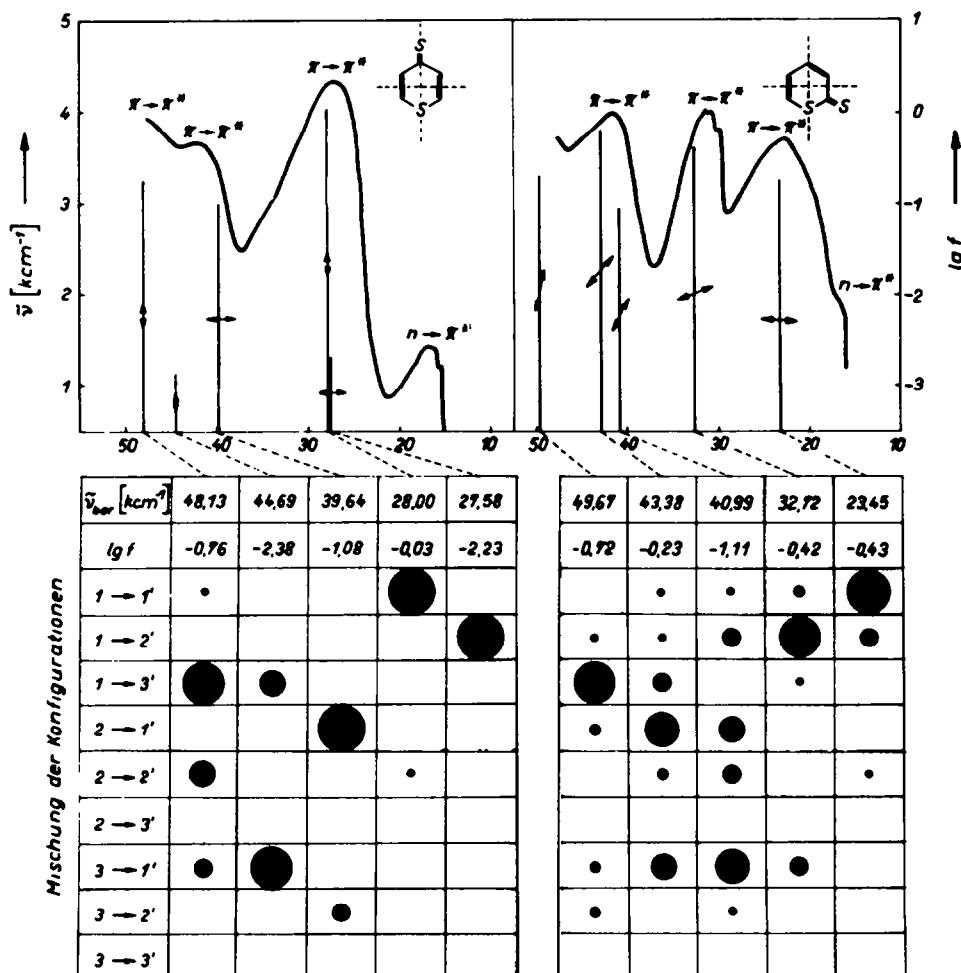


ABB. 1 Absorptionsspektren (in Cyclohexan), Bandenzuordnungen und berechnete $\pi-\pi^*$ -Übergänge (Übergangsenergie, Logarithmen der Oszillatorenstärken, Anteile der Konfigurationen, soweit über 10%, Richtung der Übergangsmomente) von 4H-Thiopyran-thione (4) und 2H-Thiopyran-thione (2).

proportional sind. Die ersten intensiven Übergänge werden nach den SCF-CI-Rechnungen in guter Näherung durch 1-1'-Übergänge (Abb. 1) charakterisiert, deren Übergangsenergien ähnlich wie die HMO-Übergangsenergien abgestuft sind. Frühere HMO-Berechnungen konnten jedoch weitere experimentelle Unterschiede

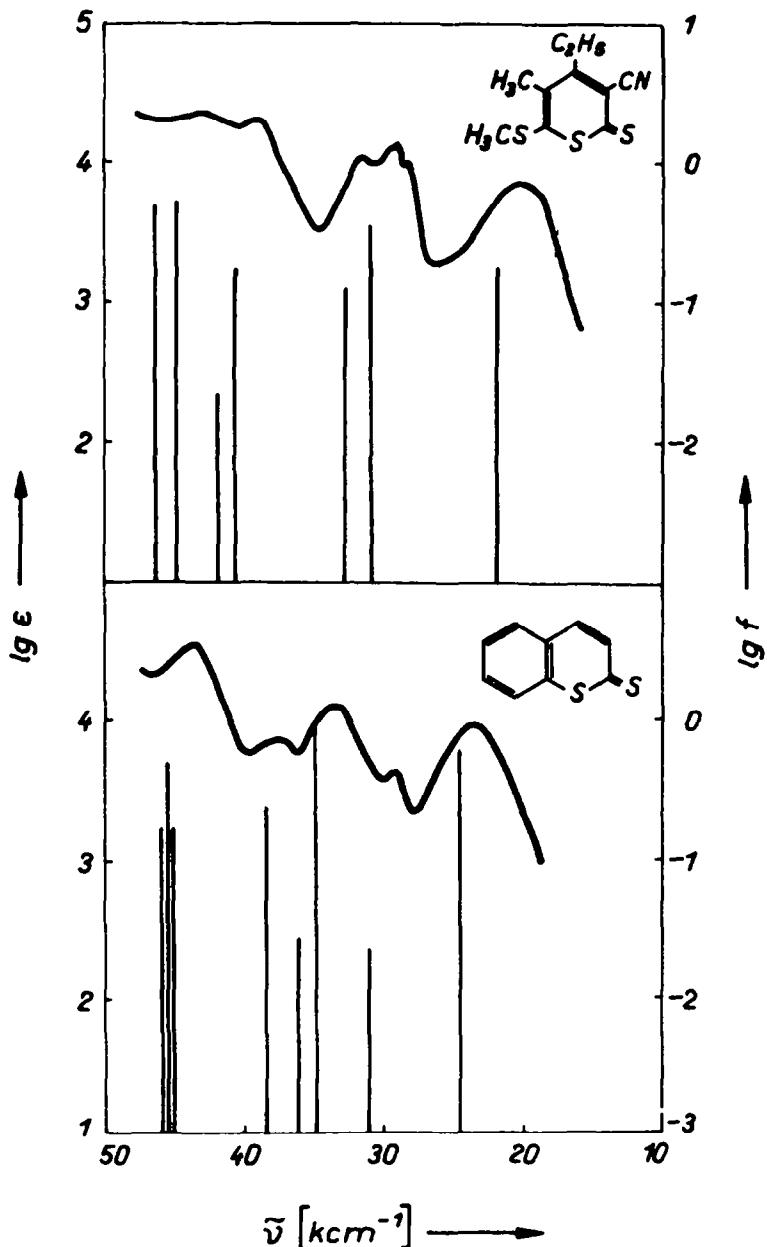


ABB. 2 Absorptionsspektren (V in Cyclohexan, VII in Methanol) und berechnete $\pi-\pi^*$ -Übergänge (SCF-CI-PPP-Berechnungen mit 16 einfach angeregten Zuständen) von Derivaten des 2H-Thiopyran-thion-(2).

zwischen III und IV nicht erklären. Auch führen HMO-CI-Berechnungen nur zu einer schlechten numerischen Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Daten.

Funktionell substituierte III zeigen nach SCF-LCI-Berechnungen mehr $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge über 200 m μ als III. Die B-Bande enthält 2 Übergänge, was in den experimentellen Spektren teilweise durch ausgeprägte Schultern zum Ausdruck kommt (Tabelle 2).

In die spektrale Charakteristik der 2H-Thiopyran-thione-(2) fügt sich das Spektrum einer Substanz ein, die Gewald in Folgereaktionen aus einem 6-Amino-III erhielt und als 3-Cyan-4-äthyl-5-methyl-6-methylmercapto-III (VII) ansprach.⁵

λ_{max} [m μ] ($\lg \epsilon$): in Cyclohexan: 236 (4·30), 260 (4·26), 317 (3·98), 347 (4·09) und 490 (3·90); in Äthanol: 264 (4·34), 325 (3·77), 347 (3·85) und 500 (4·03).

Die theoretischen Werte für VII (CN-Parameter nach¹⁸) sind in das experimentelle Spektrum eingetragen (Abb. 2). Die befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie spricht für die angenommene Struktur, die in⁵ durch den Syntheseweg wahrscheinlich gemacht, aber nicht chemisch bewiesen werden konnte.

Die Brauchbarkeit des PPP-Verfahrens wird mit der Berechnung des Spektrums von V unterstrichen (Abb. 2). Der "natürliche hypsochrome Effekt" wird im Gegensatz zu früheren HMO-Berechnungen¹⁰ durch die PPP-Methode richtig wiedergegeben.

Danksagung—Diese Untersuchung wurde in der Schwefelarbeitsgruppe des Institutes für Organische Chemie der TU Dresden (Leiter: Prof. Dr. R. Mayer) durchgeführt. Einige Substanzproben wurden von Dr. K. Gewald und Dr. S. Scheithauer zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung von 4H-Thiopyran-thion-(4) danken wir Fr. Dipl.-Chem. E. Schinke. Die Spektren wurden unter fleissiger Mithilfe von Frau B. Fribe aufgenommen.

LITERATUR

- ¹ 18. Mitteil.: *LCAO-MO-Berechnungen an schwefelhaltigen -Systemen*. 17. Mitteil.: nicht als solch gekennzeichnet: J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradník, *Theoret. Chim. Acta* im Druck.
- ² R. Mayer, P. Rosmus und J. Fabian, *J. Chromat.* **15**, 153 (1964).
- ³ J. Fabian und E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **4**, 36, 287 (1967).
- ⁴ R. Zahradník, C. Párkányi und J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 1242 (1962).
- ⁵ K. Gewald, *J. Prakt. Chem.* **4**, 31, 205 (1966).
- ⁶ R. Mayer, G. Laban und M. Wirth, *Liebigs Ann.* **703**, 140 (1967).
- ⁷ G. Laban und R. Mayers, *Z. Chem.* **7**, 227 (1967).
- ⁸ S. Scheithauer und R. Mayer, *Z. Chem.*, im Druck.
- ⁹ R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.* **7**, 209 (1967).
- ¹⁰ R. Zahradník und C. Parkányi, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **30**, 3016 (1965).
- ¹¹ J. Fabian und A. Mehlhorn, *Tetrahedron Letters* No. 22, 2049 (1967).
- ¹² J. Fabian, *Theoret. Chim. Acta* **12**, 200 (1968).
- ¹³ J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradník, *J. phys. Chem.* **72**, 3975 (1968).
- ¹⁴ B. Pullmann und A. Pullman, *Les Théories Électroniques de la Chimie Organique*. Masson et Cie, Paris (1952).
- ¹⁵ R. Bohnensack, J. Fabian und R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **4**, 37, 41 (1968).
- ¹⁶ J. Fabian, K. Fabian und H. Hartmann, *Theoret. Chim. Acta*.
- ¹⁷ J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.* **7**, 192 (1967).
- ¹⁸ H. E. Popkie und J. B. Moffat, *Canad. J. Chem.* **43**, 624 (1965).
- ¹⁹ A. Mangini und D. Dal Monte, *Atti Accad. Sci. Ist. Bologna, Cl. Sci. Fis., Rend.* **11**, 5, 20 (1958).