

ESCA-UNTERSUCHUNGEN ZUR LADUNGSVERTEILUNG IN ALKYLIIERTEN THIOHARNSTOFFDERIVATEN UND VERWANDTEN THIOCARBONYLVERBINDUNGEN

R. SZARGAN,* R. SCHEIBE und L. BEYER
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

und

YA. V. SALYN und V. I. NEFEDOV
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau,
U.S.S.R.

(Received in Germany 27 February 1978)

Zusammenfassung—Die S 2p-, N 1s- und C 1s-Elektronenbindungsenergien einiger substituierter Thioharnstoffe, Isothiouroniumsalze, Thiazolthione, 4,6-disubstituierter 1,3,5-Thiadiazin-2-thione und 1,3,5-Thiadiaziniumsalze wurden mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ESCA) gemessen. Aus den Verschiebungen gegenüber geeigneten Vergleichsverbindungen wurden Aussagen zur Ladungsverteilung abgeleitet. Hiernach konzentriert sich die positive Ladung der Isothiouroniumsalze an C- und N-Atomen, während in 1,3,5-Thiadiaziniumkationen ein heteroaromatisches Ringsystem mit delokalisierte Ladung nachweisbar ist.

Abstract—The S 2p, N 1s and C 1s electron binding energies of some substituted thiourea derivatives, isothiouronium salts, thiazolthiones, 1,3,5-thiadiazin-2-thiones and 1,3,5-thiadiazinium salts have been measured using the X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). From binding energy shifts information concerning the charge distribution on the atoms in the molecules was obtained. The positive charge of the isothiouronium salts was found to concentrate on carbon and nitrogen atoms. The charge of the 1,3,5-thiadiazinium cations was found to be delocalized demonstrating the pseudoaromatic character of the electronic system.

Die chemische Verschiebung der Bindungsenergie innerer Elektronen lässt sich in erster Näherung durch Veränderung der Valenzelektronenverteilung im Grundzustand erklären. Berücksichtigt man in speziellen Fällen mesomere Elektronenverschiebungen, so kann man die Bindungsenergien bei gegebenen nächsten Nachbarn eines betrachteten Atoms aus geeigneten Messreihen abschätzen und charakteristische Werte zur Identifizierung bestimmter Strukturen und zur Bestimmung der Ladungsverteilung in einem Molekül verwenden.

An Hand der vorliegenden Ergebnisse sollen Substituenteneinfluss auf die Elektronenbindungsenergien des Schwefels und Stickstoffs in Thioharnstoffderivaten und einigen heterocyclischen Schwefelverbindungen gezeigt und neue Gesichtspunkte zur Ladungsverteilung in Alkylierungsprodukten des Thioharnstoff und von 1,3,5-Thiadiazin-2-thionen dargestellt werden.

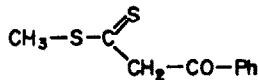
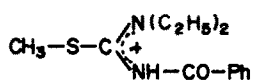
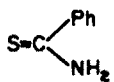
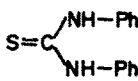
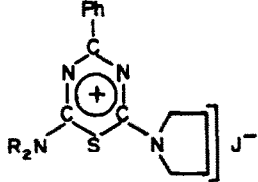
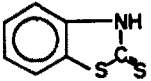
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die in Tabelle 1 aufgeführten Bindungsenergiedifferenzen lassen sich auf folgende Weise deuten. Durch mesomere Elektronenverschiebung zum Schwefelatom in den >C-S -Gruppen verringert sich die S2p-Bindungsenergie gegenüber dem Wert im R-S-R um etwa 2 eV. Die N 1s-Bindungsenergie in Thioharnstoffen ist durch diese Ladungsverschiebung gegenüber dem Wert in aliphatischen Aminen leicht erhöht.¹ Die Zuordnung der S 2p Bindungsenergie ist in Übereinstimmung mit einer Vielzahl von Messergebnissen an R-S-R und >C=S -Verbindungen^{3,4,6} und daher zweifelsfrei, so dass

die aus semiempirischen Berechnungen erhaltenen gegensätzlichen Zuordnungen⁷ fragwürdig sind. Eine Acylgruppe am Stickstoff (siehe 6) verursacht eine mesomere Elektronenverschiebung zum Sauerstoff der Acylgruppe, wobei durch die entstehende positive Partialladung am Stickstoff eine Erhöhung der N 1s-Bindungsenergie in 6a und 6b gegenüber 4b und 5 um 0.5 bzw. 0.4 eV auftritt. Es ist bemerkenswert, dass hiermit auch eine beträchtliche Erhöhung der N 1s-Bindungsenergie des zweiten Stickstoffatoms im Molekül verbunden ist, da eine Aufspaltung oder eine nennenswerte Verbreiterung der N 1s-Linie nicht festgestellt werden konnte. Während die Alkylierung an einem Stickstoffatom in Thioharnstoff nur einen geringfügigen Einfluss auf die N 1s-Bindungsenergie beider N-Atome hat (4a, b), wirkt sich die Bindung einer Phenylgruppe ähnlich wie eine Acylierung aus (siehe 7).

Die Verbindungen mit mehreren N- und S-Atomen in verschiedenen Bindungszuständen ergeben breite bzw. in mehrere Komponenten zerfallende Elektronenlinien. Aus dem Intensitätsverhältnis ergibt sich die Zuordnung, wobei im Falle des 1,3,5-Thiadiazin-2-thions 8a,b in Übereinstimmung mit früheren Messungen mit >C-N=C< -Gruppen⁴ die niedrigere N 1s-Bindungsenergie dem Ringstickstoff zukommt. Aus dem Vergleich mit den Werten für die Verbindungen 1-7 geht hervor, dass in den Heterocyclen 8, 11 und 12 von den im Intensitätsverhältnis 1:1 gemessenen S 2p-Signalen das mit der grösseren Bindungsenergie dem Ringschwefel entspricht. Der Austausch der Substituenten R in 1, 8 und 9 führt nur zu geringen Verschiebungen. Werden die Verbindungen mit >C=S -Gruppen S-alkyliert, erhöhen sich die Elektronenbindungsenergien der untersuchten Atome

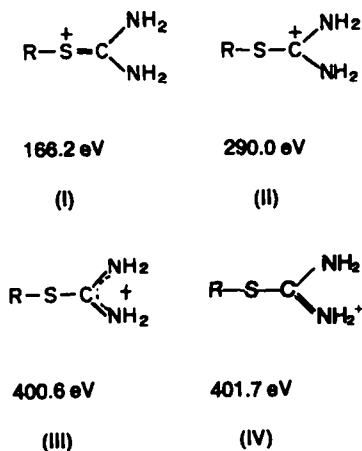
Tabelle I

Nr.	Verbindung	S 2p	N 1s	C 1s†		
1	a	$R = \text{I-C}_6\text{H}_5$ Cl^- Pikrat $R = \text{Ph-CH}_2$ Cl^- Pikrat	164.4	400.2	288.6	
	b		164.1	399.7		
	c		164.7	400.3	288.9	
	d		164.3	399.9		
2		164.0	162.6			
3		164.7	401.6	400.4		
4	a	$R = \text{H}$ $= \text{C}_6\text{H}_5$	161.9	399.5	287.6	
	b		161.6	399.6	287.4	
5			162.4	399.8	287.4	
6	a	$X = \text{N(C}_2\text{H}_5)_2$ $= \text{Ph}$ $= \text{NH-Ph-Cl}$ $= \text{SCH}_3$	162.2	400.1	288.0	
	b		162.3	400.2	288.1	
	c		162.2	400.3		
	d		164.1	162.6	400.4	
7			162.1	400.1		
8	a	$R = \text{I-C}_6\text{H}_7$ $= \text{C}_6\text{H}_{11}$	164.3	162.3	400.5	398.9
	b		164.3	162.3	400.3	398.8
9	a	$R = \text{C}_6\text{H}_{11}$ $= \text{I-C}_6\text{H}_7$ $= \text{I-C}_6\text{H}_7$	164.7	400.5	399.5	
	b		164.8	400.6	399.6	
	c		164.5	400.5	399.3	
10		$R = \text{I-C}_6\text{H}_7$	164.8	400.5	399.4	
11	a		164.3	162.3	400.4	
	b		164.2	162.7	400.6	

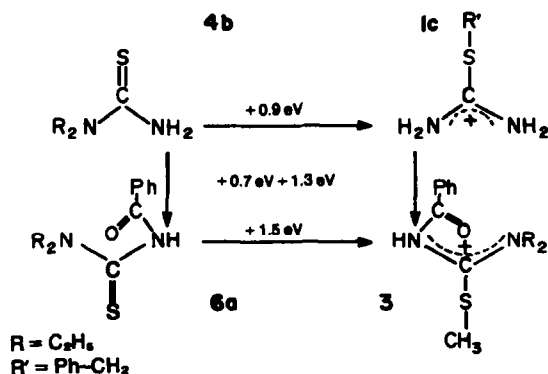
S 2p-, N 1s- und C 1s-Elektronenbindungsenergien (in eV) von Thioharnstoffderivaten und heterocyclischen Thiocarbonylverbindungen

†Wert für >C=S bzw. $-\text{C}^+=\text{S}$.

(siehe 1, 3, 9). In den Isothiuroniumsalzen ist der N 1s-Wert um 0.4...1.0 eV, der S 2p-Wert um 2.2...2.8 eV und der C 1s-Wert um 1...1.3 eV erhöht. Für die Grenzstrukturen



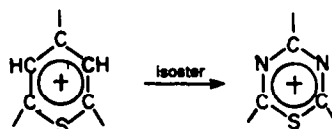
ergeben sich aus einer Analyse vergleichbare Daten¹⁻³ die angegebenen Bindungsenergien. Aus den gemessenen Werten folgt, dass die positive Ladung auf C- und N-Atome verteilt ist und Beiträge der Strukturen (II) und (III) dominieren. Die gegenüber der Bindungsenergie des Schwefels in 2 beobachtete Zunahme der Bindungsenergie wird durch die positive Ladung am benachbarten Kohlenstoff hervorgerufen, da der veränderte Substituent R nur geringen Einfluss haben sollte. Das folgende Schema macht deutlich, dass die durch Einfluss der Acylgruppe und Alkylierung von Thioharnstoff bewirkte N 1s-Bindungsenergieverschiebung nur wenig mehr als die Hälfte der entsprechenden Verschiebung ausmacht, die beim Übergang von unsubstituiertem Isothiuroniumsalz bzw. von N-Acylthioharnstoff zur N-Acylisothiuroniumverbindung auftritt:



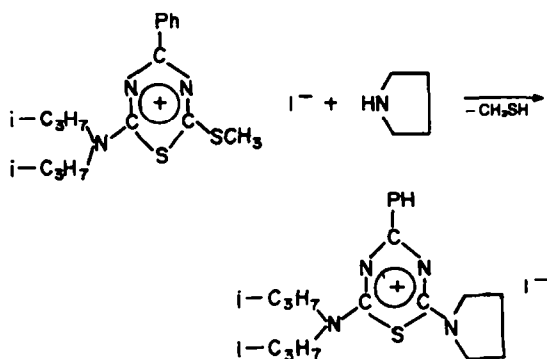
Bei Alkylierung am Thiocarbonylschwefel im N'-disubstituierten N-Benzoylthioharnstoff verstärkt sich offenbar der Elektronenabzug vom acylierten Stickstoffatom so weit, dass das für protonisierte bzw. für quarternäre N-Atome typische Potential und die entsprechende Bindungsenergie von 401.5 eV¹ erreicht wird. Der schwierig zu erfassende Einfluss des Anions wurde bei diesen Überlegungen nicht berücksichtigt. Es zeigte sich jedoch, dass sich die N 1s-Bindungsenergien quarternärer Verbindungen als Chlorid und Jodid in verschiedenen Fällen nur wenig unterscheiden.¹

Die Änderung der Bindungsenergien bei Bildung der 1,3,5-Thiadiaziniumsalze 9 aus 1,3,5-Thiadiazin-2-thionen 8, d.h. die Zunahme der N 1s-Bindungsenergie der Ringatome um 0.7 eV und der S 2p-Bindungsenergie im Ring um 0.5 eV zeigt die Verteilung der positiven Ladung über den Ring im Sinne eines heteroaromatischen Systems an.

Der durch die Ergebnisse der ESCA-Messungen bestätigte pseudoaromatische Charakter des 1,3,5-Thiadiaziniumkations, das sich formal durch Substitution von 2 CH-Gruppen im Thiapyryliumkation durch zwei im Sinne des Grimm'schen Hydridverschiebungssatzes isostere N-Atome ableiten lässt



wird auch durch die leichte Realisierung nucleophiler Substitutionsreaktionen an diesem Kation bewiesen: Bei dem Umsatz der durch Reaktionen von 8a mit Methyljodid erhaltenen Verbindung 9c mit Pyrrolidin wird die Methylmercapto-Gruppe substituiert:



EXPERIMENTELLER TEIL

Die S 2p-, N 1s- und C 1s-Elektronenspektren wurden mit den Photoelektronenspektrometern VIEE-15 und VG ESCA III unter Verwendung von Mg K α -Strahlung aufgenommen. Zur Kalibrierung diente die C 1s-Linie (285 eV). Die Proben wurden teils auf Klebeband präpariert, teils in die Probenhalteroberfläche eingerieben. In beiden Fällen stimmten die Ergebnisse innerhalb des Messfehlers von ± 0.1 eV überein.

Die Verbindungen 2,⁸ 3,⁹ 6a,¹⁰ 6b,¹¹ 6c,¹² 6d,¹³ 8⁵ und 9a,b⁴ wurden in Anlehnung an bekannte Synthesvorschriften dargestellt.

2 - Methylmercapto - 4 - phenyl - 6 - diisopropylamino - 1,3,5 - thiadiaziniumjodid (9c)

6.1 g (0.02 mol) 4 - Phenyl - 6 - diisopropylamino - 1,3,5 - thiadiazin - 2 - thion (8a) werden in 100 ml Aceton gelöst. Dazu werden 4.5 g (0.032 mol) Methyljodid in 30 ml Aceton zugegeben. Die Mischung wird im Rückfluss erhitzt, wobei nach einigen Min. Braungelbfärbung auftritt. Nach ca. 10 Min. fallen aus der heißen Lösung bereits dunkelbraune Kristalle aus. Es wird noch 15 Min. während des langsamen Erkaltes weitergerührt. Nach 2 h Stehen im Kühlschrank wird der Niederschlag abfiltriert, mit ca. 100 ml Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wird aus 40 ml CHCl₃/30 ml Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 6.3 g (71%). Schmp. 142-144°; metallisch glänzende, dunkelweiße Prismen. C₁₆H₂₃N₃S₂J (447.4). Ber.: C, 42.95; H, 4.95; N, 9.39; S, 14.34; J, 28.37; Gef.: C, 42.77; H, 4.75; N, 9.03; S, 14.40; J, 28.53%. λ_{max} nm (lge): 510 (2.95); 387 (3.84); 339 (4.34); 247 (4.26) (Chloroform).

2 - Pyrrolidino - 4 - phenyl - 6 - diisopropylamino - 1,3,5 - thiadiaziniumjodid (10)

2.2 g 9e (0.005 mol) werden in 60 ml Äthanol bei 40° gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 0.5 g (0.007 mol) Pyrrolidin. Die Farbe der Reaktionsmischung verändert sich dabei während der Aminzugabe nach hellgelb. Bei derselben Wasserbadtemp. wurde noch 2 h weitergerührt, wobei gleichzeitig ca. 40 ml Äthanol im schwachen Vak. abgezogen wurden. Aus dem gelben, öligen Rückstand kristallisierte im Kühlschrank nach kurzer Zeit ein hellgelber Niederschlag. Nach Absaugen, Waschen mit wenig kaltem Äthanol und Trocknen über CaCl_2 werden hellgelbe Nadeln erhalten. Ausbeute: 1.5 g (67%). Schmp. 224–227°. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{S}$ (458.4) Ber.: C, 47.17; H, 5.94; N, 12.22; S, 7.00; Γ^- , 27.67; Gef.: C, 47.17; H, 5.96; N, 11.94; S, 7.34; Γ^- , 27.00%. λ_{max} nm (lge): 374 sh (3.93); 360 (4.01); 307 (4.33) (Chloroform).

LITERATUR

- ¹B. J. Lindberg und J. Hedman, *Chem. Scripta* 7, 155 (1975).
- ²G. D. Mateescu und J. L. Riemenschneider, *Electron Spectroscopy. Proc. Internat. Conf.*, S. 661. Asilomar (1971).
- ³B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling und K. Siegbahn, *Phys. Scripta* 1, 286 (1970).
- ⁴Ya. V. Salyn, E. K. Žumadilov, V. I. Nefedov, R. Scheibe, G. Leonhardt, L. Beyer und E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432, 275 (1977).
- ⁵H. Hartmann, L. Beyer und E. Hoyer, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
- ⁶G. Leonhardt, R. Scheibe, W. Schramm, G. Voß, E. Fischer und G. Rembarz, *Z. Chem.* 15, 193 (1975).
- ⁷C. Battistoni, V. Di Castro und G. Mattogno, *Inorg. Chim. Acta* 22, L 15 (1977).
- ⁸R. Gompper und H. Schäfer, *Chem. Ber.* 100, 591 (1967).
- ⁹H. Müller, L. Beyer, Ch. Müller und J. Schröder, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁰L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann und J. Liebacher, *J. Prakt. Chem.* 317, 829 (1975).
- ¹¹J. Goerdeler und H. Portmann, *Chem. Ber.* 94, 2856 (1961).
- ¹²E. Schröpl und R. Pohloudek-Fabini, *Pharmazie* 23, 484 (1968).
- ¹³R. Engel, Diplomarbeit Leipzig (1978).