

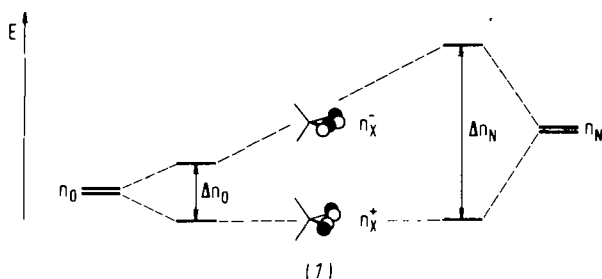
- ## ZUSCHRIFTEN

Angew. Chem. / 84. Jahrg. 1972 / Nr. 19

ten Ionisierungsenergien isoelektronischer Verbindungsreihen sowie durch die zusätzliche „transannuläre π -Wechselwirkung“ in einem ungesättigten Fünfring-Sulfon gestützt werden.

In den Photoelektronen-(PE)-Spektren der isoelektronischen Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{SX}_2$ ($\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{NH}$) zeigen die ersten vier Banden unterschiedliche Verschiebungen zu niedrigeren Ionisierungsenergien (Abb. 2 und Tab. 1).

Die Unterschiede in den PE-Spektren beim Austausch von Sauerstoff gegen eine NH-Gruppe können – anhand von Koopmans Theorem^[6] – mit dem qualitativen MO-Schema (Abb. 1) diskutiert werden. Zu beachten sind dabei die strukturellen Änderungen im Molekülgerüst wie der vergrößerte π -Bindungsabstand ($d_{\text{SO}} = 1.45 \text{ \AA}$, $d_{\text{SN}} = 1.53 \text{ \AA}$ ^[7]) und der aufgespreizte Winkel XSX ($\angle \text{OSO} = 117.9^\circ$, $\angle \text{NSN} = 122.2^\circ$ ^[7]), die eine größere räumliche Wechselwirkung zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren vermuten lassen. Liegt nach (1) n_{N} über n_{O} und ist die



Aufspaltung Δn_{N} größer als Δn_{O} , so sollte n_{X}^- stärker angehoben werden als n_{X}^+ . Ein Vergleich der PE-Ionisierungsenergien (Tab. 1) zeigt, daß IE_4 etwa konstant bleibt und IE_2 – wie bei gemeinsamem Schwerpunkt zu erwarten – additiv ansteigt. Nach dem qualitativen MO-Schema ist daher die PE-Bande 4 dem Molekülorbital $6a_1$ und die PE-Bande 2 dem Molekülorbital $4b_2$ zuzuordnen. Die Aufspaltung der Banden 1 und 3 ist – bei ebenfalls gleichbleibendem Schwerpunkt – im unsymmetrischen Dimethylsulfonimid am größten, was sich mit einem größeren N-Anteil im oberen Molekülorbital $4b_1$ und einem größeren O-Anteil im Molekülorbital $2a_2$ verstehen läßt.

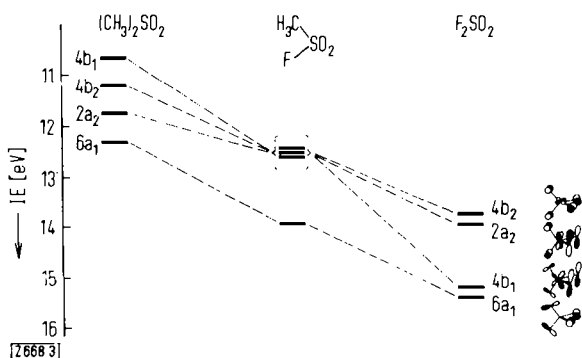


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der PE-Ionisierungsenergien in der isoelektronischen Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{SO}_2$.

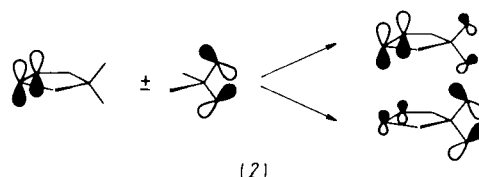
Die qualitative Orbitalsequenz für Dimethylsulfon (Abb. 1) ist mit den Substituenteneffekten in den isoelektronischen Reihen X_2SO_2 ($\text{X} = \text{CH}_3 \rightarrow \text{F}$ oder $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$) ebenfalls im Einklang. So wird beim Austausch von Methylgruppen

gegen Fluor eine Absenkung aller Orbitale durch den „Perfluoreffekt“^[6] erwartet. Besonders stark sollte das $4b_1$ -Orbital abgesenkt werden, da hier zusätzlich der antibindende σ_{sc}^- -Anteil entfällt (Abb. 1). Die Orbitale $4b_2$ und $2a_2$ sollten dagegen wegen der wirksameren antibindenden Zumischung von Fluororbitalen weniger stark abgesenkt werden. Diese Argumente werden durch ab-initio-^[4] sowie CNDO/2-Rechnungen^[5] für F_2SO_2 bestätigt und erläutern das Korrelationsdiagramm der PE-Ionisierungsenergien (Abb. 3 und Tab. 1).

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n (eV) von Dimethylsulfon und Derivaten.

Verbindung	IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	10.65	11.18	11.65	12.0	
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})\text{O}$	9.5	10.29	10.94	12.0	
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$	8.87	9.4	10.0	12.06	
$(\text{CH}_3)\text{FSO}_2$	12.53	12.53	12.53	13.91	15.57
F_2SO_2	13.75	13.92	15.16	15.29	16.68
$(\text{CH}_3)\text{ClSO}_2$	11.6	11.94	12.36	12.6	13.32
Cl_2SO_2	12.41	12.41	13.17	13.67	14.06
2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid	10.44	10.66	11.25	11.63	11.99

Als abschließendes Argument für das entwickelte Dialkylsulfon-MO-Schema (Abb. 1) möchten wir die transannuläre Wechselwirkung im 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid anführen. Das besetzte π_{CC} -Orbital hat in C_{2v} die Symmetrierasse b_2 und kann daher gemäß (2) nur mit dem $4b_2$ -



Orbital der Sulfongruppe mischen. Die erste PE-Bande des Fünfring-Sulfons (Tab. 1: IE_1) ist aufgrund der beobachteten Schwingungsfeinstruktur ($1200 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \cong \tilde{\nu}_2$ und $560 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \cong \tilde{\nu}_3$) dem π -Niveau zuzuordnen. Ein Vergleich der Ionisierungsenergien IE_n des ungesättigten Fünfrings (Tab. 1) zeigt, daß für $n = 1, 3, 4$ erwartungsgemäß gleiche Beträge gefunden werden. Die Absenkung für $n = 2$ bestätigt, daß das zweitoberste besetzte Molekülorbital in Dialkylsulfonen b_2 -Symmetrie aufweist.

Eingegangen am 16. Juni 1972 [Z 668]

[1] 13. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. 12. Mitteilung: H. Bock, S. Elbel, W. Enßlin, W. Fuß, P. Mollère u. G. Wagner, *Chimia* 26, 249 (1972).

[2] H. Bock u. B. Solouki, *Angew. Chem.* 84, 436 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 436 (1972).

[3] H. H. Szmant: "The Sulfur-Oxygen Bond" in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Dekker, New York 1971, und dort zitierte Literatur.

[4] R. L. DeKock u. D. R. Lloyd, *Proc. Roy. Soc. A*, im Druck.

[5] B. Solouki, Dissertation, Universität Frankfurt.

[6] Vgl. C. R. Brundle u. M. B. Robin in F. C. Nachod u. J. J. Zuckermann: *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York 1971, Bd. III.

[7] N. S. Webb u. R. A. Gloss, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1043; H. Oberhammer u. W. Zeil, *Z. Naturforsch.* 24a, 1612 (1969).