

- [94] A. Kurosky, J. E. S. Graham, J. W. Dixon u. T. Hofmann, Can. J. Biochem. 49, 529 (1971).
- [95] C. H. Cherenka, J. Amer. Chem. Soc. 83, 473 (1961).
- [96] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 1 (1964).
- [97] M. Ladežinski, M. Delaage, J. P. Abita u. J. P. Vincent: Structure-Function Relationships in Proteolytic Enzymes. Munksgaard, Copenhagen 1969.
- [98] J. J. Christensen, J. L. Oscarson u. R. M. Izatt, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5949 (1968).
- [99] P. v. Hippel u. T. Schleich in S. Timasheff u. G. Fasman: Structure and Stability of Biological Macromolecules. Dekker, New York 1969, S. 417.
- [100] E. Lehr, M. Wenzel u. G. Werner, Naturwissenschaften 57, 521 (1970).
- [101] G. Nemethy u. H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 41, 680 (1964).
- [102] A. Ben-Naim u. S. Baer, Trans. Faraday Soc. 89, 4826 (1962).
- [103] R. Cerf, C. R. Acad. Sci. Paris 271, 60 (1970).
- [104] R. B. Merrifield, Advan. Enzymol. 32, 221 (1969).
- [105] L. A. Cohen, Annu. Rev. Biochem. 37, 695 (1968).
- [106] L. Stryer, Science 165, 526 (1968).
- [107] D. J. Birkett, R. A. Dwek, G. K. Radda, R. E. Richards u. A. G. Salmon, Eur. J. Biochem. 20, 494 (1971).
- [108] T. Y. Tsong, R. L. Baldwin, P. McPhie u. E. L. Elson, J. Mol. Biol. 63, 453 (1972).
- [109] A. N. Schechter, R. F. Chen u. C. B. Anfinsen, Science 167, 886 (1970).
- [110] M. Brunori, E. Antonini, P. Fasella, J. Wyman u. A. Rossi Fanelli, J. Mol. Biol. 34, 497 (1968).
- [111] C. Frieden, J. Biol. Chem. 245, 5788 (1970).
- [112] R. P. Hearn, F. M. Richards, J. M. Sturtevant u. G. D. Watt, Biochemistry 10, 806 (1971).
- [113] K. C. Aune, L. C. Goldsmith u. S. N. Timasheff, Biochemistry 10, 1617 (1971).

## ZUSCHRIFTEN

### Orbitalreihenfolge in Sulfonen und Sulfodiimiden<sup>[1]</sup>

Von Bahman Solouki<sup>[\*]</sup>, Hans Bock<sup>[\*]</sup> und Rolf Appel<sup>[\*\*]</sup>

Gegenüber Dialkylsulfoxiden  $R_2SO^{[2]}$  ist in Dialkylsulfonen  $R_2SO_2$  die Zahl der „Schwefel-Valenzelektronen“ auf insgesamt 12 erhöht. Zur Beschreibung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen ( $d_{SO}^{R_2SO} = 1.47 \text{ \AA}$ ,  $c_{SO}^{R_2SO_2} = 1.45 \text{ \AA}^{[3]}$ ) müssen daher auch hier 3d-Schwefel-Atomorbitale herangezogen werden<sup>[3,4]</sup>. Ein qualitatives MO-Schema für die  $\geq SO_2$ -Gruppe kann man durch symmetriegerechte Kombination von vier Sauerstoff-2p-, zwei  $\sigma$ -Bindungs- und zwei Schwefel-3d-Orbitalen ableiten (Abb. 1).

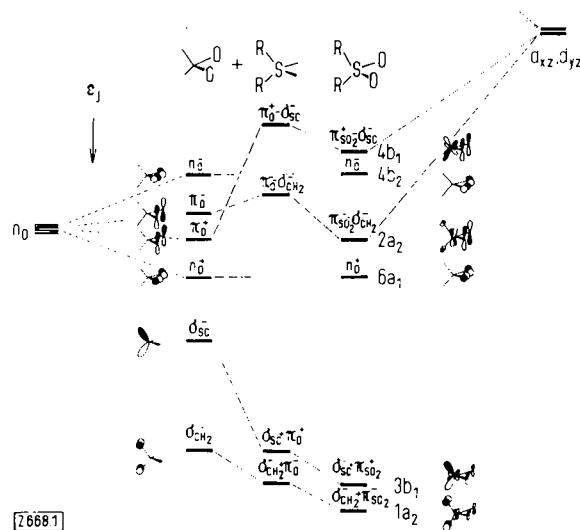


Abb. 1. Qualitatives MO-Schema für Dialkylsulfone.

[\*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. B. Solouki  
Chemische Institute der Universität  
6 Frankfurt 70, Ludwig-Rehn-Str. 14

[\*\*] Prof. Dr. R. Appel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Die qualitativ abgeleitete Reihenfolge der vier obersten besetzten Molekülorbitale, die sich auch durch CNDO/2-Rechnungen<sup>[5]</sup> reproduzieren lässt, soll hier durch den Vergleich der photoelektronenspektroskopisch bestimm-

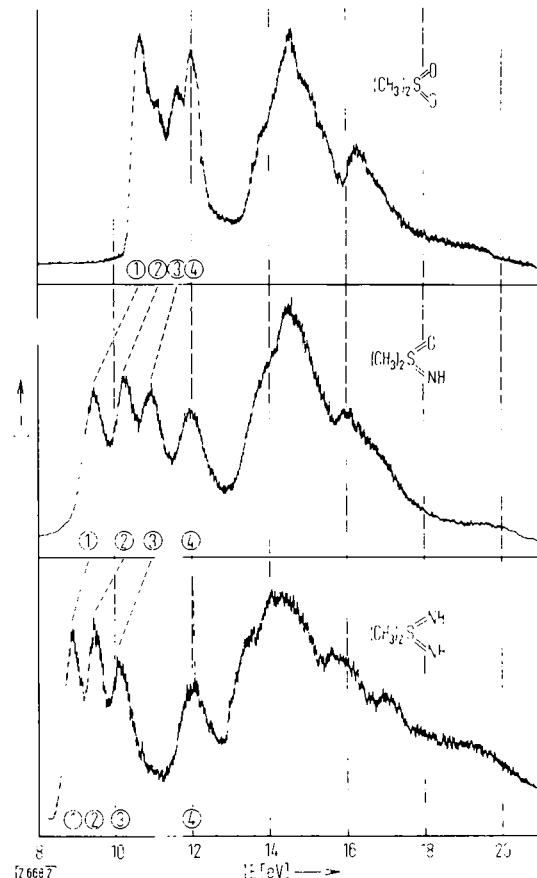
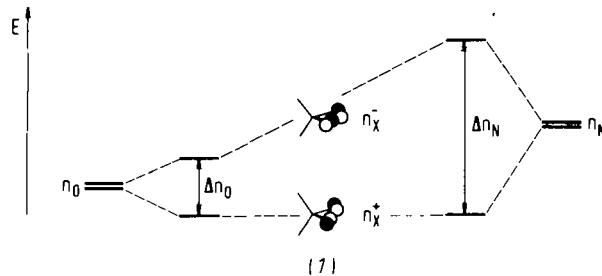


Abb. 2. PE-Spektren von Dimethylsulfon, Dimethylsulfonimid und Dimethylsulfodiimid.

ten Ionisierungsenergien isoelektronischer Verbindungsreihen sowie durch die zusätzliche „transannulare  $\pi$ -Wechselwirkung“ in einem ungesättigten Fünfring-Sulfon gestützt werden.

In den Photoelektronen-(PE)-Spektren der isoelektronischen Reihe  $(CH_3)_2SX_2$  ( $X = O \rightarrow NH$ ) zeigen die ersten vier Banden unterschiedliche Verschiebungen zu niedrigen 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<sup>[6]</sup> – mit dem qualitativen MO-Schema (Abb. 1) diskutiert werden. Zu beachten sind dabei die strukturellen Änderungen im Molekülgerüst wie der vergrößerte  $\pi$ -Bindungsabstand ( $d_{SO} = 1.45 \text{ \AA}$ ,  $d_{SN} = 1.53 \text{ \AA}$ <sup>[7]</sup>) und der aufgespreizte Winkel XSX ( $\angle OSO = 117.9^\circ$ ,  $\angle NSN = 122.2^\circ$ <sup>[7]</sup>), die eine größere räumliche Wechselwirkung zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren vermuten lassen. Liegt nach (1)  $n_s$  über  $n_0$  und ist die



Aufspaltung  $\Delta n_N$  größer als  $\Delta n_O$ , so sollte  $n_N^-$  stärker angehoben werden als  $n_O^+$ . 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  $2a_1$  verstehen läßt.

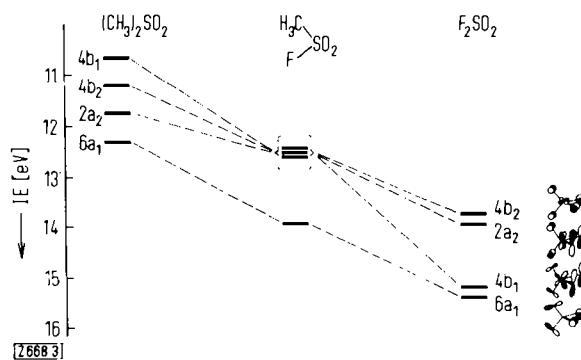


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der PE-Ionisierungsenergien in der isoelektronischen Reihe  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{SO}_2$ .

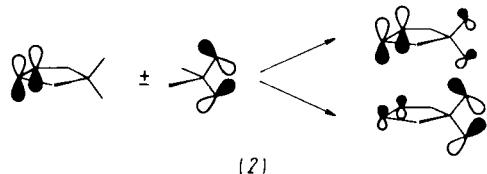
Die qualitative Orbitalsequenz für Dimethylsulfon (Abb. 1) ist mit den Substituenteneffekten in den isoelektronischen Reihen  $X_2SO_2$  ( $X = CH_3 \rightarrow F$  oder  $CH_3 \rightarrow Cl$ ) ebenfalls im Einklang. So wird beim Austausch von Methylgruppen

gegen Fluor eine Absenkung aller Orbitale durch den „Perfluoreffekt“<sup>[6]</sup> erwartet. Besonders stark sollte das  $4b_1$ -Orbital abgesenkt werden, da hier zusätzlich der antibindende  $\sigma_{sc}^-$ -Anteil entfällt (Abb. 1). Die Orbitale  $4b_2$  und  $2a_2$  sollten dagegen wegen der wirksameren antibindenden Zummischung von Fluororbitalen weniger stark abgesenkt werden. Diese Argumente werden durch ab-initio-<sup>[4]</sup> sowie CNDO/2-Rechnungen<sup>[5]</sup> für  $\text{F}_2\text{SO}_2$  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 <sub>1</sub>	IE <sub>2</sub>	IE <sub>3</sub>	IE <sub>4</sub>	IE <sub>5</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	10.65	11.18	11.65	12.0	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH)O	9.5	10.29	10.94	12.0	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(NH) <sub>2</sub>	8.87	9.4	10.0	12.06	
(CH <sub>3</sub> )FSO <sub>2</sub>	12.53	12.53	12.53	13.91	15.57
F <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	13.75	13.92	15.16	15.29	16.68
(CH <sub>3</sub> )CISO <sub>2</sub>	11.6	11.94	12.36	12.6	13.32
Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	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 transannulare Wechselwirkung im 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid anführen. Das besetzte  $\pi_{CC}$ -Orbital hat in  $C_2$ , die Symmetrierasse  $b$ , und kann daher gemäß (2) nur mit dem  $4b_1$ -



Orbital der Sulfongruppe mischen. Die erste PE-Bande des Fünfring-Sulfons (Tab. 1:  $IE_1$ ) ist aufgrund der beobachteten Schwingungsfeinstruktur ( $1200 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \pm \tilde{v}_2$  und  $560 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \pm \tilde{v}_3$ ) dem  $\pi$ -Niveau zuzuordnen. Ein Vergleich der Ionisierungsenergien  $IE_n$  des Dialkylsulfons mit den Ionisierungsenergien  $IE_{n+1}$  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 Molekül orbital 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).*