

FRANZ FEHÉR und HEINRICH MÜNZNER<sup>1)</sup>Beiträge zur Chemie des Schwefels, 62<sup>2)</sup>**Ultraviolett-Absorptionsspektren kettenförmiger Schwefelverbindungen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 15. Oktober 1962)

Es wurden die Absorptionsspektren folgender Glieder der homologen Reihen:

Sulfane,	$H_2S_n$	(n = 1 bis 8),
Chlorsulfane,	$S_nCl_2$	(n = 1 bis 8),
Bromsulfane,	$S_nBr_2$	(n = 2),
Jodsulfane,	$S_nJ_2$	(n = 2 bis 6),
Cyansulfane,	$S_n(CN)_2$	(n = 1 bis 8),
Dipiperidinosulfane,	$S_n(N\text{---}\text{C}_5\text{H}_{10})_2$	(n = 1 bis 5),
Dimorpholinosulfane,	$S_n(N\text{---}\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_2$	(n = 1 bis 4)

im Ultraviolett und (soweit möglich) im Sichtbaren aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan verwendet. Zur Deutung der Absorptionsspektren kettenförmiger Schwefelverbindungen wurde das von H. KUHN entwickelte Elektronengasmodell organischer Farbstoffe sinngemäß auf Schwefelketten übertragen und damit erstmalig auf rein anorganische homöopolare Verbindungen angewandt. Dabei wurden Grenzstrukturen mit  $\pi$ -Bindungen in Resonanz mit den normalen Strukturen angenommen.

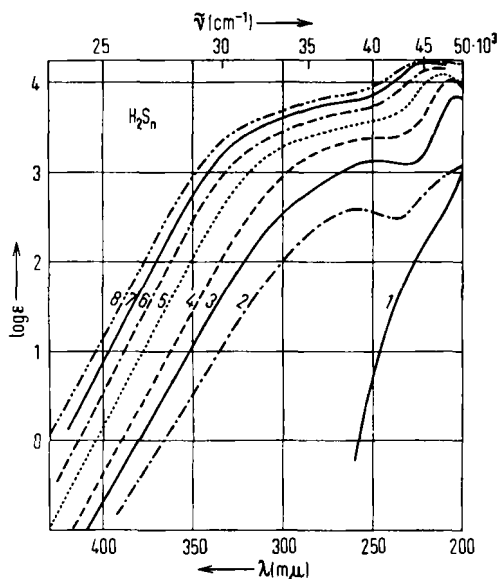
Bei allen unseren bisherigen Arbeiten über kettenförmige Schwefelverbindungen war die Anwendung der Raman-Spektroskopie von entscheidender Bedeutung. Die Raman-Spektren waren einmal zur analytischen Unterscheidung und Charakterisierung der einzelnen Individuen und zum anderen zur Aufklärung von deren Konstitution sehr nützlich. Nun hat aber die Raman-Spektroskopie in der praktischen Anwendung eine natürliche Grenze, wenn es sich um die Untersuchung von sehr stark farbigen Substanzen handelt. Außerdem ergeben die Schwingungsspektren keine Aussage über das Valenzelektronensystem der Schwefelkette. Sie geben keinerlei Anhaltspunkte für das Verständnis des außerordentlich interessanten und mannigfaltigen reaktiven Verhaltens der Schwefelkette. Man kann höchstens durch die Vermittlung der Kraftkonstanten über das Valenzelektronensystem eine pauschale Aussage erhalten. Aus diesen Gründen sollen in der vorliegenden Arbeit die molekülspektroskopischen Untersuchungen in unseren Beiträgen zur Chemie des Schwefels auf die Elektronenspektren im Sichtbaren und Ultraviolett ausgedehnt werden.

<sup>1)</sup> HEINRICH MÜNZNER, Dissertat. Univ. Köln 1961.

<sup>2)</sup> 61. Mitteil.: F. FEHÉR und F. STRÄTER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

## I. ULTRAVIOLETT-ABSORPTIONSSPEKTREN DER SULFANE

Die von uns zuerst aufgenommenen UV-Absorptionsspektren der homologen Reihe der Sulfane zeigen zwei Besonderheiten: 1. Eine regelmäßige Rotverschiebung der Absorptionskante mit zunehmender Kettenlänge, 2. eine außergewöhnlich starke Erhöhung der Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Kettenlänge (Abbild. 1).



Abbild. 1.  
UV-Absorptionsspektren  
der Sulfane

## 1. Die Lage der UV-Absorption der Sulfane

In Kohlenstoffketten mit konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen ist die Rotverschiebung des Hauptabsorptionsmaximums mit zunehmender Zahl der Mehrfachbindungen seit langem bekannt. Für diese Verbindungsklasse, deren wichtigste Vertreter die Polyene, Polyine und Cyaninfarbstoffe sind, ist von H. KUHN eine anschauliche Theorie entwickelt worden, das Elektronengasmodell<sup>3,4)</sup> organischer Farbstoffe. Dieses Modell erlaubt es, die Wellenlängen der Hauptabsorptionsmaxima nach folgender Formel zu berechnen:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = \frac{h}{8mc} \frac{N+1}{L^2} + \frac{V_0}{hc} \left(1 - \frac{1}{N}\right)$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$m$  = Elektronenmasse

$N$  = Zahl der nicht-lokalisierten Elektronen

$L$  = Kettenlänge

Das zweite Glied ist ein Störungsglied, das für  $V_0 = 0$  verschwindet. Der Ausdruck geht dann in die Formel für symmetrische Cyanine mit vollständiger Ladungsresonanz über.

<sup>3)</sup> H. KUHN, Angew. Chem. 71, 93 [1959].

<sup>4)</sup> S. auch die Darstellung des Elektronengasmodells in C. SANDORFY, Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

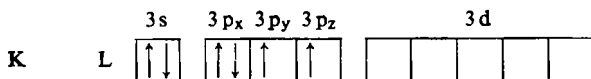
Für unsymmetrische Cyanine werden von H. Kuhn  $V_0$ -Werte zwischen 0 und 1 eVolt, für Polyene 2 eVolt eingesetzt.

Die quantenmechanische Betrachtung zur Ableitung dieser Beziehung geht von stark vereinfachenden Grundannahmen aus und schließt sich an das Sommerfeldsche Elektronengasmodell der Metalle<sup>5)</sup> an. In einer Kohlenstoffkette mit konjugierten Doppelbindungen ist jedes C-Atom ( $sp^2$ -Hybridisierung) mit einem p-Elektron am  $\pi$ -Elektronengas beteiligt. Die Elektronen des  $\pi$ -Elektronengases stehen unter der Wirkung des elektrostatischen Feldes des positiven Molekülgerüsts. Sie sind nicht lokalisiert und können entlang der Molekülkette stehende Elektronenwellen ausbilden. Die Wellenlängen (und damit die Energien) dieser stehenden Wellen sind durch die Länge  $L$  der Zick-Zack-Kette und durch die Zahl der Schwingungsknoten gegeben. Die einzelnen Energiezustände werden der Reihe nach mit je zwei Elektronen besetzt (Pauli-Prinzip). Die Lichtabsorption ist verknüpft mit dem Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten in das nächst höhere unbesetzte Energieniveau.

Das Wesentliche dieses Modells ist das mehr oder weniger frei bewegliche Elektronengas. Die Natur des Molekülgerüsts ist von zweitrangiger Bedeutung. Daher ist das Modell auch auf ähnliche Systeme mit nicht-lokalisierten Elektronen übertragbar.

Nach unserer Ansicht ist zur Deutung der UV-Absorptionsspektren kettenförmiger Schwefelverbindungen die Annahme nicht-lokalisierter Elektronen in Schwefelketten erforderlich. Die Beteiligung der freien Elektronenpaare an zusätzlichen Bindungen wird auch durch die besonderen Reaktionsweisen und die verkürzte Bindungslänge bei den kettenförmigen Schwefelverbindungen nahegelegt.

Die Voraussetzung für das Auftreten delokalierter Elektronen ist beim Schwefel dadurch gegeben, daß die 3d-Zustände verfügbar sind. Es können entweder eigene 3s- bzw. 3p-Elektronen in einen 3d-Zustand gehoben oder fremde Elektronen in die 3d-Zustände aufgenommen werden, denn das Schwefelatom ist imstande, mehr als 8 Elektronen in seine äußere Schale aufzunehmen. Im Grundzustand besitzt Schwefel die Elektronenkonfiguration  $s^2p^4$ :



Beim zweibindigen Schwefel werden die beiden nicht gepaarten p-Elektronen 3p<sub>y</sub> und 3p<sub>z</sub> für die Ausbildung der beiden  $\sigma$ -Bindungen in Anspruch genommen. Die Anregung des 3s-Elektronenpaares bleibt unberücksichtigt ( $3s \rightarrow 3d = \text{ca. } 162 \text{ kcal/Grammatom}^6$ ). Aus dem verbleibenden 3p-Elektronenpaar kann ein Elektron auf eine 3d-Bahn gehoben werden ( $3p \rightarrow 3d = \text{ca. } 49 \text{ kcal/Grammatom}^6$ ). Dann liegt ein neutrales, angeregtes S-Atom vor ( $s^2p^3d$ ). Sind in einem Molekül zwei oder mehr solcher angeregter S-Atome benachbart, so wird die Anregungsenergie der Atome durch die Überlappung der 3d-Elektronen erniedrigt.

Eine Überlappung der p-Zustände wie beim Kohlenstoff fällt beim Schwefel wegen der größeren Bindungslänge und der sterischen Anordnung der S-Kette nicht mehr

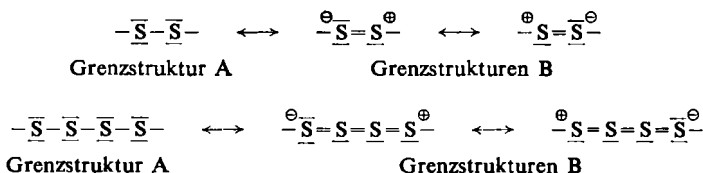
<sup>5)</sup> A. SOMMERFELD und H. BETHE, Handb. d. Physik, 2. Aufl., Band 24, Springer Verlag Berlin 1933.

<sup>6)</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, S. 52, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

ins Gewicht. Wie weit die Überlappung eines 3d-Zustandes mit einem benachbarten 3p-Zustand  $3d_{xy} + 3p_x$  eine Rolle spielt, bleibt offen. Eine weitaus bessere Überlappung wird durch zwei 3d-Elektronen  $3d_{xy} - 3d_{xy}$  mit einer gemeinsamen Knotenebene erzielt<sup>7)</sup>. Die beste Überlappung müßte jedoch durch Kombination der hybridisierten Funktionen  $(3p_x + 3d_{xy})$  und  $(3p_x - 3d_{xy})$  zu erreichen sein<sup>7a)</sup>, wenn sie sterisch möglich wäre.

Wie auch immer die Überlappung im einzelnen zustande kommen mag, der überwiegende d-Charakter der beteiligten Zustände ist der wahrscheinlichste und läßt auf eine zusätzliche  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung zwischen den Atomen einer S-Kette schließen. Diese Bindung besteht neben der normalen  $\sigma$ -Bindung und ist weitgehend delokalisiert (Elektronengas). Bei der  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung ist trotz beträchtlicher Überlappung die dieser Überlappung entsprechende Elektronenverteilung diffus und die Elektronendichte in Gebieten nahe am Kern nicht groß. Die Überlappung führt daher nicht zu einer starken Bindung<sup>7b,8)</sup>. Das stimmt mit dem experimentellen Ergebnis überein, daß aus Länge und Energie der S-S-Bindung nur auf einen schwachen Doppelbindungsanteil geschlossen werden kann<sup>8a)</sup>.

Ein Doppelbindungsanteil läßt sich auch durch Resonanz zwischen der normalen Grenzstruktur A (Einfachbindungsstruktur) und polaren Grenzstrukturen B (Doppelbindungsstruktur) symbolisieren<sup>8b)</sup>:



Während durch die polaren Grenzstrukturen B die Elektronenacceptor- und Elektronendonatoreigenschaften der (endständigen) S-Atome anschaulich zum Ausdruck kommen, werden die Bindungsverhältnisse in diesen Grenzstrukturen B genauer durch das Elektronengasmodell wiedergegeben. Wie jedes C-Atom in konjugierten Kohlenstoffketten ein p-Elektron zum  $p_{\pi}$ -Elektronengas beisteuert, so liefert jedes S-Atom in den Grenzstrukturen B ein d-Elektron zum  $d_{\pi}$ -Elektronengas. Von den beiden  $3p_x$ -Elektronen eines einzelnen S-Atoms geht nur eins in den 3d-Zustand über. Das zweite  $3p_x$ -Elektron bleibt am zugehörigen S-Atom lokalisiert.

Diese Einzelheiten werden durch die Valenzstrichformel mit kumulierten Doppelbindungen nicht genau wiedergegeben, da bei dieser Schreibweise sich beide  $3p$ -Elektronen an der Doppelbindung zu beteiligen scheinen. Auch die Schreibweise mit konjugierten Doppelbindungen gibt den Sachverhalt dementsprechend ungenau wieder. Die Formulierung mit kumulierten Doppelbindungen soll aber im folgenden der einfachen Schreibweise wegen beibehalten werden. Durch die „Doppelbindung“ soll angedeutet werden, welche Atome durch  $\pi$ -Bindungen verbunden sind.

<sup>7)</sup> L. E. SUTTON, Molekülstruktur und chemische Bindung, S. 20, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961; a) ebenda, S. 63; b) ebenda, S. 65.

<sup>8)</sup> Ergänzend zu l. c.<sup>7)</sup>: D. P. CRAIG, A. MACCOLL, L. E. ORGEL, R. S. NYHOLM und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1954, 332.

<sup>8a)</sup> L. PAULING, l. c.<sup>6)</sup>, S. 296,80; <sup>8b)</sup> l. c.<sup>6)</sup>, S. 295.

Die Existenz des  $\pi$ -Elektronengases und damit der Grenzstrukturen B ist Voraussetzung für die Lichtabsorption der Schwefelketten oberhalb von 235  $m\mu$ . Die Grenzstrukturen B, deren Anteil bei den Sulfanen gegenüber der Grenzstruktur A klein ist, sind daher auch die Grundlage für die Anwendung der von H. KUHN angegebenen Gleichung. In der oben angegebenen Gleichung sind drei Größen enthalten, die durch das Molekül gegeben sind: Die Kettenlänge  $L$ , die Zahl der nicht lokalisierten Elektronen  $N$  und das Störungspotential  $V_0$ .

Die Kettenlänge  $L$  ist die Summe der Bindungslängen (die in Wirklichkeit nicht lineare Anordnung in S-Ketten bleibt wie die Zick-Zack-Anordnung in Kohlenstoffketten unberücksichtigt. Es kommt beim Elektronengasmodell allein auf die Überlappung der Elektronenzustände an, beim Schwefel der  $d$ -Zustände). Für die S—S-Bindungslänge wurden 2,05 AE eingesetzt<sup>9)</sup>. Da das Elektronengas wegen der räumlichen Aufteilung der  $3d$ -Elektronen besonders weit über den Mittelpunkt des letzten Atoms der Kette hinausreicht und außerdem das H-Atom eine gewisse Hyperkonjugationswirkung besitzt, wurden für jedes Kettenende 1,85 AE (empirisch bestimmt) zu der Summe der Bindungslängen addiert.

Die Zahl der nicht-lokalisierten Elektronen  $N$  ist gleich der Zahl der Atome, da jedes S-Atom ein Elektron zum  $\pi$ -Elektronengas beisteuert (mit zwei Elektronen pro S-Atom führt die Rechnung zu Wellenlängenwerten, die von den experimentellen völlig abweichen).

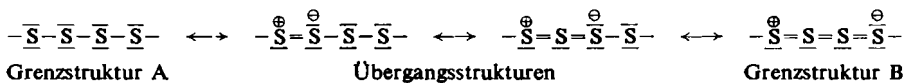
Das Störungspotential  $V_0$  wurde empirisch<sup>9a)</sup> zu 3.06 eVolt ermittelt. In ihm kommt die Behinderung der freien Beweglichkeit des Elektronengases zum Ausdruck. Die Art dieser Behinderung muß offen gelassen werden; wahrscheinlich spielt dabei mehr die räumliche Anordnung der nicht in einer Ebene liegenden S-Kette als die Bindungslänge eine Rolle.

Mit den angegebenen Werten ergab die Berechnung folgende Wellenlängen für die Hauptabsorptionsmaxima der Sulfane:

	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
$\lambda$ ( $m\mu$ )	250	274	293	306	318	327	334

In den Absorptionsspektren der höheren Sulfane findet man an den berechneten Stellen nur Andeutungen der Maxima durch Knickstellen im Verlauf der Kurven (Abbild. 1).

Zur Deutung dieses Sachverhaltes wird angenommen, daß neben den Grenzstrukturen A und B auch Zwischenformen (das sind weitere Grenzstrukturen) möglich sind, über die wahrscheinlich die Umwandlung der Grenzstrukturen A  $\longleftrightarrow$  B verläuft:



Wie schon erwähnt, absorbiert nur der Teil des Moleküls das Licht einer bestimmten Wellenlänge, in dem die S-Atome durch  $\pi$ -Bindungen verbunden sind. Ein höheres Sulfanmolekül mit z. B. einer  $\pi$ -Bindung verhält sich absorptionsspektroskopisch

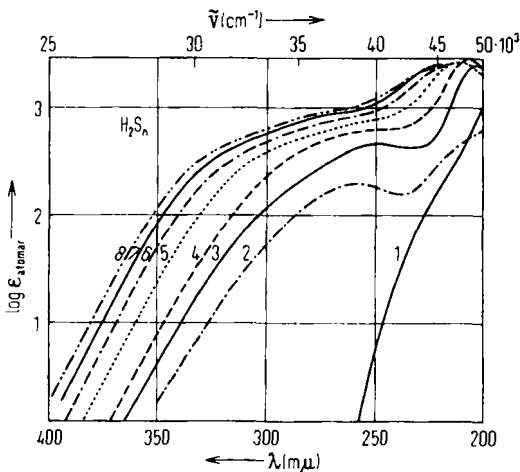
<sup>9)</sup> D. P. STEVENSON und J. Y. BEACH, J. Amer. chem. Soc. 60, 2872 [1938].

<sup>9a)</sup> C. SANDORFY, I. c.<sup>4)</sup>, S. 170.

näherungsweise wie ein Disulfanmolekül der Grenzstruktur  $\overset{\ominus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{S}}-$ . Liegen in einem höheren Sulfane  $\text{H}_2\text{S}_n$  neben den Grenzstrukturen A und B auch Übergangsstrukturen vor, so müßten neben dem berechneten Absorptionsmaximum auch die Absorptionsmaxima der niedrigeren Sulfane  $\text{H}_2\text{S}_{n-1}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_{n-2}$ , . . . . . ,  $\text{H}_2\text{S}_2$  im Spektrum auftreten. Im Verhältnis zu ihrem Abstand voneinander besitzen die einzelnen Absorptionsbanden eine so große Halbwertsbreite<sup>10)</sup>, daß ein Absorptionskontinuum mit nur einer schwachen Andeutung der ursprünglichen Banden zu erwarten ist. Ein solches wird tatsächlich beobachtet.

## 2. Die Intensität der UV-Absorption der Sulfane

Während die Rotverschiebung der Absorptionskante ihre Ursache in der Kettenverlängerung hat, steht die Größe des molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  mit der Übergangswahrscheinlichkeit des Moleküls in den angeregten Zustand in Zusammenhang<sup>11)</sup>. Die naheliegende Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit und damit



Abbild. 2  
Extinktionskoeffizienten  
der Sulfane bezogen  
auf ein S-Atom

$\epsilon$  proportional der Zahl der anregbaren Elektronen (=Zahl  $n$  der S-Atome im Sulfanmolekül) sei, führte zur Berechnung der atomaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon/n$  (Abbild. 2). Dabei stellte sich folgendes heraus:

a) Die atomaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon/n$  und damit die auf ein S-Atom bezogenen Bandenflächen nehmen mit steigender Kettenlänge beträchtlich zu (Abbild. 2). Führt man die sich aus der Größe der Bandenfläche ergebende Übergangswahrschein-

<sup>10)</sup> Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande des Disulfans bei 250  $m\mu$  ist aus Abbild. 1 und Abbild. 2 zu entnehmen. Durch den parallelen Anstieg der Absorptionskurven aller Sulfane wird nahegelegt, daß die Halbwertsbreiten der (überlagerten) Absorptionsbanden gleich sind. Die Sulfane  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_3$  konnten auch im Gaszustand absorptionspektroskopisch untersucht werden. Sie zeigen hier dieselbe Bandenform wie in Lösung, so daß intermolekulare Kräfte nicht für die Bandenverbreiterung verantwortlich sind.

<sup>11)</sup> Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die Bandenfläche  $\int \epsilon dv$ . Bei vergleichbaren Halbwertsbreiten der Banden kann auch der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  näherungsweise als ein solches Maß dienen. Eine Bandenanalyse und die Auswertung der Bandenflächen soll zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden.

lichkeit (unter Annahme konstanter Übergangsmomente) auf die Häufigkeit der  $\pi$ -Bindungen zurück, so ergibt sich, daß, bezogen auf die Gesamtzahl der S-Atome,  $\pi$ -Bindungen bei höheren Sulfanen häufiger sind als bei niederen. Der Doppelbindungscharakter nimmt mit steigender Kettenlänge zu.

b) Die Proportionalität zwischen  $\epsilon$  und  $n$  ist gültig für die Wellenlängen, die nach der Kuhn'schen Gleichung für die langwelligsten Absorptionsmaxima (Grenzstruktur B) berechnet wurden:

$\lambda$ (m $\mu$ )	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
	250	274	293	306	318	327	334
log $\epsilon$	2.57	2.94	3.09	3.22	3.26	3.34	3.36
log ( $\epsilon/n$ )	2.27	2.47	2.49	2.52	2.48	2.49	2.46

In einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen nimmt die Größe des Extinktionskoeffizienten der Maxima mit steigender Kettenlänge ebenfalls zu. Dividiert man diese Extinktionskoeffizienten der Maxima durch die Zahl der  $\pi$ -Elektronen im Molekül, so sind sie trotz verschiedener Kettenlänge annähernd gleich groß<sup>12)</sup>.

Für die Sulfane wird daraus gefolgert, daß die Grenzstrukturen B mit voll ausgebildeten  $\pi$ -Bindungen, die ja die langwelligsten Absorptionsmaxima verursachen, in allen Sulfanen etwa gleich häufig sind.

c) Die Übergangsstrukturen sind neben den Grenzstrukturen B vorhanden. Dadurch verringert sich der Anteil der Grenzstruktur A mit zunehmender Kettenlänge. Der Anteil der verschiedenen Übergangsstrukturen im Verhältnis zum Anteil der Grenzstrukturen B innerhalb eines Sulfans ergibt sich aus den Extinktionskoeffizienten bei den Wellenlängen, die für diejenigen Bandenmaxima berechnet wurden, aus denen sich das Absorptionskontinuum zusammensetzt. In der folgenden Tabelle werden die Extinktionskoeffizienten der Maxima der Übergangsstrukturen auf den Extinktionskoeffizienten des Maximums der Grenzstrukturen B bezogen:

$\lambda$ (m $\mu$ )		250	274	293	306	318	327	334
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	log $\epsilon$	2.57						
	$\epsilon/\epsilon_1$	1						
H <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	log $\epsilon$	3.14	2.94					
	$\epsilon/\epsilon_1$	1.59	1					
H <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	log $\epsilon$	3.40	3.29	3.09				
	$\epsilon/\epsilon_1$	2.04	1.59	1				
H <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	log $\epsilon$	3.59	3.48	3.36	3.12			
	$\epsilon/\epsilon_1$	2.96	2.30	1.74	1			
H <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	log $\epsilon$	3.74	3.65	3.52	3.40	3.26		
	$\epsilon/\epsilon_1$	3.02	2.46	1.82	1.38	1		
H <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	log $\epsilon$	3.86	3.78	3.66	3.56	3.45	3.34	
	$\epsilon/\epsilon_1$	3.31	2.76	2.09	1.66	1.29	1	
H <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	log $\epsilon$	3.96	3.85	3.75	3.66	3.56	3.46	3.36
	$\epsilon/\epsilon_1$	3.98	3.09	2.46	2.00	1.59	1.26	1

Beim Tetrasulfan z. B. ist  $\epsilon$  bei 250 m $\mu$  etwa doppelt so groß wie bei 293 m $\mu$ . Die Übergangsstruktur  $-\text{S}=\text{S}-\text{S}-\text{S}-$ , in der nur die Hälfte der S-Atome durch  $\pi$ -Bindungen verbunden ist, tritt daher etwa doppelt so häufig auf wie die Grenzstruktur

<sup>12)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. III/2, S. 652, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

—S=S=S=S—. Beim  $H_2S_8$  ist —S=S—S—S—S—S—S— viermal so häufig wie —S=S=S=S=S=S=S=S—<sup>13)</sup>.

Die gelbe Farbe sehr langer Schwefelketten<sup>14)</sup> zeigt, daß sich die Absorption durch Kettenverlängerung nicht beliebig langwellig verschieben läßt (wie z. B. bei Methinfarbstoffen). Das sich entlang der S-Kette ausdehnende Elektronengas muß demnach an einzelnen Stellen unterbrochen sein. Hier dominieren also die Übergangsstrukturen. Sie werden offenbar bedingt durch sterische Isomerie in der S-Kette (es ergeben sich Anordnungen, die von der Schraubenform bis zur Verknäuelung reichen) oder durch Unterbrechung der  $3p \rightarrow 3d$ -Anhebung in der Kette. Beide Möglichkeiten können auch kausal miteinander verknüpft sein.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die Zunahme des Doppelbindungscharakters mit steigender Länge der S-Kette auf Übergangsstrukturen zurückgeht.

Während sich bei Kohlenstoffverbindungen der Doppelbindungscharakter durch eine wesentliche Zunahme der Bindungsenergie, durch eine starke Verkürzung der Bindungslänge und durch eine wesentliche Vergrößerung der für Schwingungsspektren maßgebenden Kraftkonstanten gegenüber der Einfachbindung manifestiert, sind analoge Erscheinungen bei den Sulfanen nicht feststellbar.

Nach den thermochemischen Messungen von F. FEHÉR und G. WINKHAUS<sup>15)</sup> ist die Bindungsenergie der S—S-Bindung in der homologen Reihe der Sulfane nahezu konstant. Daß sich eine Überlappung der  $3d$ -Zustände nicht in einer Zunahme der Bindungsenergie äußert, ist nicht überraschend, wenn man annimmt, daß die Überlappungsenergie durch die Anregungsenergie vom  $3p$ -Zustand in den  $3d$ -Zustand verbraucht wird. Die Kraftkonstante der S—S-Bindung ist nach Aussage der Raman-Spektren der Sulfane ebenfalls nahezu konstant. Die Längen der S-Ketten wurden daher mit einer konstanten Bindungslänge berechnet.

## II. ULTRAVIOLETT-ABSORPTIONSSPEKTREN VON SULFANDERIVATEN

Einige allgemeine Bemerkungen und aus der Literatur bekannte Tatsachen seien der Diskussion der UV-Spektren von Sulfanderivaten vorausgeschickt.

Alle Verbindungen, die mindestens ein zweibindiges S-Atom enthalten, besitzen allgemein eine intensive Absorptionsbande an der Grenze des Quarz-UV bei ca.  $200 \mu$ , deren Anstieg etwa bei  $235 \mu$  beginnt<sup>16)</sup>.

Man kann zwei Arten von Substituenten am zweibindigen S-Atom hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Spektrum unterscheiden:

1. Substituenten, die  $\pi$ -Elektronen (a) oder freie Elektronenpaare, aus denen sich  $d$ -Zustände bilden können (b), enthalten. Sie führen zu einem neuen, langwelligen Maximum.

<sup>13)</sup> Eine genauere Diskussion soll nach der beabsichtigten Bandenanalyse und nach Untersuchung einer größeren Zahl von Derivaten erfolgen. Eine vorläufige Deutung befindet sich in: H. MÜNZER, Dissertat., Univ. Köln 1961.

<sup>14)</sup> F. FEHÉR und H. J. BERTHOLD, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 251 [1952].

<sup>15)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **292**, 210 [1957].

<sup>16)</sup> Die Bande steht offenbar in Zusammenhang mit der Anregung von Atomzuständen (A). In der Reihe der Sulfane sind die atomaren Extinktionskoeffizienten dieser Bande annähernd gleich groß (Abbild. 2). Diese Bande soll hier wie bei allen Sulfanderivaten nicht diskutiert werden.



1a)  $\pi$ -Elektronen in ungesättigten Kohlenwasserstoffresten verursachen durch Konjugation ein neues Maximum:

		$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	Lit.
Diallylsulfid	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	221	(3.33)	17)
Divinylsulfid	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$	255	(3.70)	18)
Dicyansulfan	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	247	(2.02)	19)

Beim Diallylsulfid ist das Maximum nur wenig langwellig verschoben (wegen des großen Abstandes der Doppelbindung vom S-Atom sind die „Potentialwälle“ hoch). Beim Divinylsulfid wird fast die Wellenlänge des Maximums der Triene (ca. 268 m $\mu$ )<sup>20)</sup> erreicht. Das S-Atom verhält sich also annähernd wie eine  $-\text{C}=\text{C}-$ Gruppe.

1b) 3p-Elektronen eines zweiten S-Atoms oder eines Cl-Atoms (auch p-Elektronen eines Br- oder J-Atoms) beteiligen sich nach Anhebung in den d-Zustand an einer  $d_{\pi}$ -Bindung mit dem benachbarten S-Atom. Dadurch entsteht ebenfalls ein neues, langwelliges Maximum:

	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	Lit.		$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	Lit.
$\text{H}_2\text{S}_2$	258	(2.60)	21)	$\text{F}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$	333	(1.40)	23)
$\text{SCl}_2$	357	(1.42)	22)	$\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$	322	(1.00)	23)

2. Substituenten, die nur  $\sigma$ -Elektronen (a) oder freie 2p-Elektronenpaare, aus denen sich praktisch keine d-Zustände bilden (b), enthalten. Sie bewirken nur geringe Veränderungen im Spektrum.

2a) Sind zwei gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen an das S-Atom gebunden, so ist nur die Bande bei ca. 200 m $\mu$  vorhanden wie beim  $\text{H}_2\text{S}$  (Beispiele: s. l. c.<sup>17)</sup>).

2b) 2p-Elektronen der Stickstoffatome im Dipiperidino- und Dimorpholinossulfid nehmen nicht an einer  $\pi$ -Bindung mit dem Schwefel teil, denn es erscheint kein neues, langwelliges Maximum neben der Bande bei ca. 200 m $\mu$  (s. weiter unten Abbild. 7 und 8).

Befinden sich die unter 1. und 2. beschriebenen Arten von Substituenten an einer Disulfangruppe  $-\text{S}-\text{S}-$  oder an einer längeren Schwefelkette, so ergeben sich entsprechende Veränderungen im Spektrum. Zunächst seien einige Beispiele und Besonderheiten aus der Literatur angeführt, die sich auf gesättigte Kohlenwasserstoffsubstituenten (Gruppe 2a) beziehen.

Die Disulfangruppe  $-\text{S}-\text{S}-$  ist charakterisiert durch ein breites Absorptionsmaximum bei 250 m $\mu$ , das auf die Grenzstrukturen  $-\overset{\ominus}{\text{S}}=\overset{\oplus}{\text{S}}- \longleftrightarrow -\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{S}}-$  bzw. einen  $\pi$ -Bindungsanteil zwischen den benachbarten S-Atomen zurückgeführt wird:

	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	Lit.		$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	Lit.
$\text{H}_2\text{S}_2$	258	(2.60)	21)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$	250	(2.64)	24)
$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	255.5	(2.55)	24)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$	251.5	(2.62)	24)

<sup>17)</sup> E. A. FEHNL und M. CARMACK, J. Amer. chem. Soc. **71**, 84 [1949].

<sup>18)</sup> H. MOHLER, Helv. chim. Acta **23**, 1200 [1940].

<sup>19)</sup> s. S. 1146 und Abbild. 6 dieser Arbeit.

<sup>20)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. III/2, S. 624, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>21)</sup> s. Abbild. 1 S. 1132 dieser Arbeit.

<sup>22)</sup> s. Abbild. 3 S. 1141 dieser Arbeit.

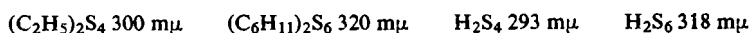
<sup>23)</sup> R. N. HASZELDINE und J. M. KIDD, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3219.

<sup>24)</sup> G. R. A. BRAND, H. J. EMELEUS und R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2549.

Ein sterischer Effekt tritt bei cyclischen Disulfiden, besonders im ebenen, fünfgliedrigen Disulfidring<sup>25,26</sup>, auf. Durch Ringspannung wird die Disulfidgruppe in die *cis*-Form  $\backslash\text{S}-\text{S}/$  gezwungen. Die gegenseitige Annäherung der beiden 3p-Elektronenpaare erniedrigt die Anregungsenergie, das Maximum wird nach längeren Wellen (330 m $\mu$ ) verschoben (kleinerer „Potentialwall“).

Im 2.4-Dithia-pentan,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  235 m $\mu$  (2.73)<sup>17</sup>) bedeutet der größere räumliche Abstand der S-Atome geringere Überlappungsmöglichkeit der 3d-Elektronen (größerer „Potentialwall“) und daher Verschiebung nach kürzeren Wellen. Im 2.5-Dithia-hexan,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ , fehlt das entsprechende Maximum. Es ist keine Überlappung mehr möglich.

Die Spektren von Dimethyltrisulfan,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ <sup>27</sup>), und Dihexadecyltrisulfan,  $(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{S}_3$ <sup>28</sup>), ähneln in ihrem Verlauf und ihrer Intensität in hohem Maße dem des Trisulfans. In den Spektren von Diäthyltetrasulfan<sup>29</sup>) und Dicyclohexylhexasulfan<sup>29</sup>) finden sich ausgeprägtere Knickstellen als in den entsprechenden Sulfanen:



Im Spektrum des Dihexadecyltetrasulfans<sup>28</sup>),  $(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{S}_4$ , tritt sogar ein Maximum auf: 300 m $\mu$ .

Hier besitzen die Grenzstrukturen  $\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{S}}=\overset{\oplus}{\text{S}}- \leftrightarrow -\overset{\ominus}{\text{S}}=\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{S}}-$  erhöhte Wahrscheinlichkeit.

Alle diese in der Literatur angegebenen Beobachtungen wurden ergänzt durch eigene Messungen, deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten 1. bis 5. mitgeteilt und diskutiert werden. Es handelt sich dabei um Spektren von Verbindungen mit Substituenten der Gruppen 1a), 1b) und 2b).

### 1. Chlorsulfane

Die Absorptionsspektren der Chlorsulfane (Abbild. 3) weisen Maxima (M), Schultern (S) und Inflexionen (I) bei folgenden Wellenlängen (m $\mu$ ) auf (in Klammern log e):

	A	1	2	3	4	5
$\text{SCl}_2$	200 (3.54)	—	—	S 357 (1.42)	M 395 (1.53)	I 525 (0.00)
$\text{S}_2\text{Cl}_2$	200 (3.74)	M 265 (3.91)	S 305 (3.06)	I 357 (2.23)	—	—
$\text{S}_3\text{Cl}_2$	M 213 (4.08)	M 261 (3.70)	I 295 (3.09)	M 357 (2.40)	—	—
$\text{S}_4\text{Cl}_2$	S 210 (3.98)	M 261 (3.86)	I 300 (3.56)	I 357 (2.72)	—	—
$\text{S}_5\text{Cl}_2$	S 215 (4.17)	S 261 (3.91)	I 300 (3.69)	I 357 (2.88)	—	—
$\text{S}_6\text{Cl}_2$	S 210 (4.18)	S 261 (3.98)	I 300 (3.78)	I 357 (3.00)	—	—
$\text{S}_7\text{Cl}_2$	M 210 (4.31)	S 261 (4.05)	I 300 (3.86)	I 357 (3.11)	—	—
$\text{S}_8\text{Cl}_2$	M 210 (4.36)	S 261 (4.11)	I 300 (3.91)	I 357 (3.17)	—	—

<sup>25</sup>) G. BERGSON, Ark. Kemi 12, 233 [1958].

<sup>26</sup>) L. SCHOTTE, Ark. Kemi 9, 441 [1956].

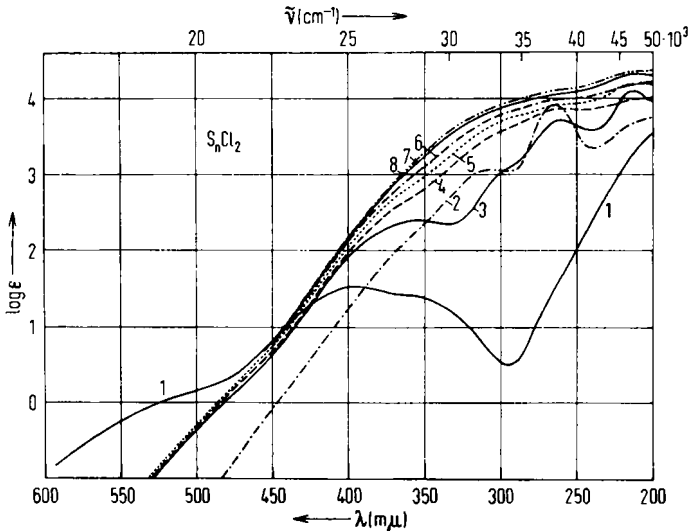
<sup>27</sup>) G. GORIN und G. DOUGHERTY, J. org. Chemistry 21, 241 [1956].

<sup>28</sup>) E. J. BAER und M. CARMACK, J. Amer. chem. Soc. 71, 1215 [1949].

<sup>29</sup>) H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] 1949, 397.

Ein Vergleich der Spektren der homologen Reihe in Abbild. 3 und vorstehender Tabelle<sup>30)</sup> zeigt folgendes:

1. Die langwellige Absorptionskante (3) verschiebt sich mit zunehmender Kettenlänge nur wenig bathochrom.



Abbild. 3. Absorptionsspektren der Chlorsulfane

2. Bei 357 mμ besitzen alle Chlorsulfane eine Inflexion bzw. ein entsprechendes Maximum.

3. Bei 295–305 mμ haben alle Chlorsulfane eine Schulter bzw. Inflexion, mit Ausnahme des SCl<sub>2</sub>.

4. Bei 261–265 mμ weisen alle Chlorsulfane ein Maximum bzw. eine Inflexion auf, mit Ausnahme des SCl<sub>2</sub><sup>31)</sup>.

5. SCl<sub>2</sub> besitzt bei 395 mμ ein Maximum und bei 525 mμ eine Inflexion, die die übrigen Chlorsulfane nicht aufweisen. Gestützt auf die Beobachtung, daß S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, die Jodsulfane sowie Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>25)</sup> ein ausgeprägtes Maximum mit einer langwellig vorgelagerten Schulter und eine noch langwelligere Inflexion zeigen, und damit also denselben Typ des Absorptionsspektrums repräsentieren (während bei entsprechenden Stickstoffverbindungen die vorgelagerten Schultern und Inflexionen fehlen), werden den einzelnen Elektronenübergängen (1 bis 5) folgende Grenz- bzw. Übergangs-

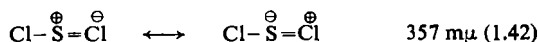
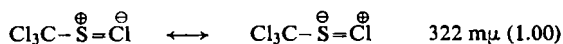
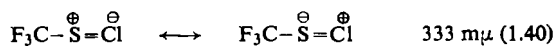
<sup>30)</sup> Zu Spalte A s. Fußnote 16).

<sup>31)</sup> Obwohl schon T. M. LOWRY und G. JESSOP (J. chem. Soc. [London] 1929, 1421) nicht zögern, das Maximum 265 mμ im SCl<sub>2</sub> der Gegenwart von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zuzuschreiben, wird es sowohl von R. K. ASUNDI und R. SAMUEL (Proc. phys. Soc. 48, 28 [1936]; C. 1936 II, 3981) als auch von H. P. KOCH (J. chem. Soc. [London] 1949, 396) dem SCl<sub>2</sub> zugeordnet. Eigene Messungen an stabilisiertem und frisch dest. SCl<sub>2</sub> zeigen, daß SCl<sub>2</sub> bei 265 mμ kein Maximum besitzt (Abbild. 3). Erst nach Stunden bildet sich das Maximum langsam als Folge des Zerfalls von SCl<sub>2</sub> in Cl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

strukturen zugeordnet und bei den einzelnen Gliedern der Chlorsulfanreihe näher begründet:



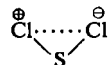
$\text{SCl}_2$ : Die Verbindungen  $\text{F}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$  und  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$  weisen Absorptionsmaxima<sup>23)</sup> auf, die nach Lage und Intensität der Schulter des  $\text{SCl}_2$  bei  $357 \text{ m}\mu$  vergleichbar sind. Diese Maxima sind in eindeutiger Weise nur folgenden Grenzstrukturen zuzuordnen:



Da diese Grenz- bzw. Übergangsstrukturen in allen Chlorsulfanen möglich sind, und da ein Maximum bzw. eine Inflexion in allen Chlorsulfanspektren bei  $357 \text{ m}\mu$  erscheint, kann diese Zuordnung als gesichert gelten.

Das ausgeprägte, breite Maximum  $395 \text{ m}\mu$  (1,53) wird der Grenzstruktur  $\overset{\oplus}{\text{Cl}}=\text{S}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$ , in der alle Atome durch  $\pi$ -Bindungen verbunden sind, zugeschrieben.

Die Inflexion bei  $525 \text{ m}\mu$  (0,00), auf die die tiefrote Farbe des  $\text{SCl}_2$  zurückzuführen ist, steht möglicherweise im Zusammenhang mit einer Wechselwirkung der beiden Chloratome ohne Beteiligung des Schwefels:



$\text{S}_2\text{Cl}_2$ : Das Maximum  $265 \text{ m}\mu$  ist intensiv. Die symmetrische Flankierung der  $-\text{S}-\text{S}-$  Gruppe durch elektronegative Atome wie Cl bewirkt durch Kontraktion der d-Zustände eine Zunahme der Überlappung und der Bindungsstärke<sup>7b)</sup> zwischen den S-Atomen bzw. eine Erhöhung des Anteils der Übergangsstruktur  $\text{Cl}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{Cl}$ .

Der vorgelagerten Schulter  $305 \text{ m}\mu$  (3,06) liegt die Struktur  $\text{Cl}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\text{S}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$  zugrunde.

Die Inflexion  $357 \text{ m}\mu$  (2,23), die Ursache für die rote Farbe der höheren Chlorsulfane, ist beim  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Anstieg zur Schulter ( $305 \text{ m}\mu$ ) nur noch eben zu erkennen. Wegen der geringen Intensität dieser Inflexion (das Maximum  $265 \text{ m}\mu$  hat dadurch an Intensität gewonnen) hat  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  die bekannte gelbe Farbe. Deutung: Der Anteil der Übergangsstrukturen  $\text{Cl}-\text{S}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$  und  $\overset{\ominus}{\text{Cl}}=\overset{\oplus}{\text{S}}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$  ist entsprechend der Nachbarladungsregel<sup>6)</sup> gering.

$\text{S}_3\text{Cl}_2$ : Das Maximum  $261 \text{ m}\mu$  (3,70) ist gegenüber dem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Maximum  $265 \text{ m}\mu$  (3,91) etwas nach kürzeren Wellen verschoben und in seiner Intensität reduziert. Die unsymmetrische Flankierung einer  $-\text{S}=\text{S}-$  Gruppe durch Atome unterschiedlicher Elektronegativität verschiebt das zugehörige Maximum etwas nach kürzeren

Wellen. Die gleiche Erscheinung findet sich auch beim Trisulfan und beim Piperidino- und Morpholinotrisulfan sowie besonders ausgeprägt beim Jodtrisulfan.

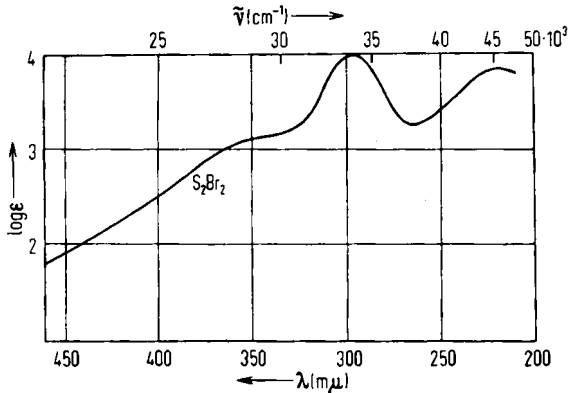
Die vorgelagerte Schulter wird, verglichen mit  $S_2Cl_2$ , nach kürzeren Wellen verschoben und daher zur Inflexion. Die Intensität bleibt erhalten.

Anstelle der Inflexion  $357\text{ m}\mu$  erscheint beim  $S_3Cl_2$  ein deutliches, breites Maximum. Gegenüber  $S_2Cl_2$  nimmt der Anteil der Übergangsstrukturen  $Cl-S-S-\overset{\ominus}{S}=\overset{\oplus}{Cl}$  und  $\overset{\oplus}{Cl}=\overset{\ominus}{S}-S-\overset{\oplus}{S}=\overset{\ominus}{Cl}$  wegen des größeren Abstandes der Endgruppen voneinander zu, offenbar auf Kosten der Struktur  $Cl-S-\overset{\oplus}{S}=\overset{\ominus}{S}-Cl$ .

$S_4Cl_2$ ,  $S_5Cl_2$ ,  $S_6Cl_2$ ,  $S_7Cl_2$ ,  $S_8Cl_2$ : In den Absorptionskurven der höheren Chlorsulfane werden die Maxima und Inflexionen bei zunehmender Kettenlänge immer weniger ausgeprägt. Während bei den niederen Chlorsulfanen die Übergangsstrukturen mit  $\pi$ -Bindungen an den Kettenenden die Spektren bestimmen, gewinnen bei den höheren Chlorsulfanen Strukturen mit  $\pi$ -Bindungen in der S-Kette wegen des zunehmenden Doppelbindungscharakters der S-Kette mehr und mehr an Einfluß, so daß sich die Absorptionskurven immer mehr einem Kontinuum, wie bei den Sulfanen, angleichen.

## 2. Dibromdisulfan

Hier soll nur das Absorptionsspektrum des Dibromdisulfans (Abbild. 4) diskutiert werden, die Absorptionsspektren der höheren Bromsulfane werden in einer späteren Arbeit behandelt.

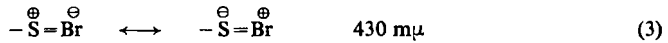
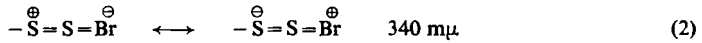


Abbild. 4. Absorptionsspektrum des Dibromdisulfans

	A	1	2	3
$S_2Br_2$	M 220 (3.85)	M 296 (4.00)	S 340 (3.16)	I ca. 430 (2.14)

Bei den angeführten Wellenlängen ( $m\mu$ ) (in Klammern  $\log \epsilon$ ) besitzt die Absorptionskurve des  $S_2Br_2$  Maxima (M), eine vorgelagerte Schulter (S) und eine Inflexion (I) in einem Anstieg von langen Wellen her, ähnlich wie  $S_2Cl_2$ . Das Maximum ist intensiver, der Anstieg ist flacher und beginnt im sichtbaren Gebiet langwelliger als bei den Chlorsulfanen. Dieser flache Anstieg ist die Ursache der dunkelroten Farbe des Bromsulfans (Abbild. 4).

Für diese drei Absorptionsbereiche des Dibromdisulfans werden die entsprechenden Übergangsstrukturen wie bei den Chlorsulfanen angegeben:



Wegen des Maximums bei 220 m $\mu$  sei auf Fußnote<sup>16)</sup> hingewiesen.

### 3. Jodsulfane

Die Absorptionsspektren der Jodsulfane (Abbild. 5) weisen Maxima (M), Schultern (S) und Inflexionen (I) bei folgenden Wellenlängen (m $\mu$ ) auf (in Klammern log  $\epsilon$ ):

	A		1	2	3
S <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	M 250 (3.84)	M 295 (3.66)	M 350 (3.75)	S 425 (3.13)	Kontinuum
S <sub>3</sub> J <sub>2</sub>		M 225 (4.09)	M 300 (3.73)	I 400 (2.96)	Kontinuum
S <sub>4</sub> J <sub>2</sub>		M 220 (4.12)	M 297 (3.86)	I 400 (3.18)	Kontinuum
S <sub>5</sub> J <sub>2</sub>		M 223 (4.16)	M 292 (3.82)	I 400 (3.08)	Kontinuum
S <sub>6</sub> J <sub>2</sub>		M 220 (4.16)	S 290 (3.70)	—	Kontinuum

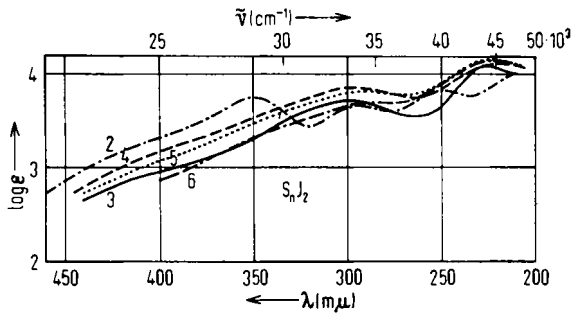
Es sind die gleichen Charakteristika wie in den Spektren der übrigen Halogensulfane vorhanden: Ein Maximum, eine vorgelagerte Schulter und ein Kontinuum, das wahrscheinlich eine Inflexion enthält. Sie sind gegenüber den übrigen Halogensulfanen nach längeren Wellen verschoben. Ein Vergleich der Spektren von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>J<sub>2</sub> läßt diese Analogien erkennen (Abbild. 3 der folgenden Mitteilung, s. S. 1153).

Das Hauptabsorptionsmaximum (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 265 m $\mu$ , S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 296 m $\mu$ , S<sub>2</sub>J<sub>2</sub> 350 m $\mu$ ) wird vom Chlor- über Brom- zum Jodsulfan regelmäßig bathochrom verschoben. Außerdem ist in allen drei Spektren die dem langwelligsten Maximum vorgelagerte Schulter im gleichen Sinne langwellig verschoben. Der Anstieg zu dieser Schulter, beim Chlorsulfan ziemlich steil, wird in der Reihenfolge Bromsulfan  $\rightarrow$  Jodsulfan flacher und intensiver und reicht damit weiter ins sichtbare Gebiet hinein. Ähnliche Parallelen gelten für S<sub>3</sub>J<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> und auch für sich entsprechende höhere Jod- und Chlorsulfane.

Das typische Verhalten einer homologen Reihe kommt auch in den Spektren der Jodsulfanreihe zum Ausdruck (Abbild. 5).

Das erste Glied, S<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, nimmt (wie S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der Chlorsulfanreihe) eine Sonderstellung ein. Es hat drei Maxima im Spektrum gegenüber zwei Maxima bei den höheren Gliedern. (Die kurzwelligen Maxima sollen unter Hinweis auf Fußnote<sup>16)</sup> nicht besprochen werden.) Das Maximum 350 m $\mu$  ist in den Spektren der höheren Jodsulfane bathochrom verschoben. Ähnliche Erscheinungen werden bei dem entsprechenden Chlor- und Piperidinosulfan diskutiert. Die Verflachung dieses Maximums mit zunehmender Kettenlänge zeigt auch hier den Einfluß des Absorptionseffektes der S-Kette. Die Schulter 425 m $\mu$  liegt beim S<sub>2</sub>J<sub>2</sub> ebenfalls langwelliger als bei den Homologen, sie

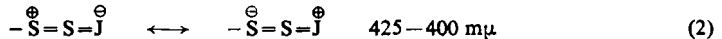
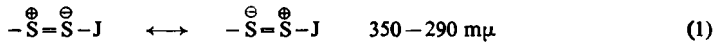
wird bei letzteren zur Inflexion. Das anschließende Kontinuum hat bei allen Jodsulfanen etwa einen parallelen Anstieg. Die rasche und vollständige Zersetzung der Jodsulfane in intensivem, weißem Licht läßt auf einen irreversiblen Photodissoziations-



Abbild. 5. Absorptionsspektren der Jodsulfane

prozeß schließen. Wahrscheinlich hat dieser Prozeß einen Einfluß auf das Zustandekommen des Kontinuums im sichtbaren Gebiet.

Aufgrund dieser Überlegungen ergibt sich folgende Deutung der gefundenen Banden bzw. Absorptionsbereiche:



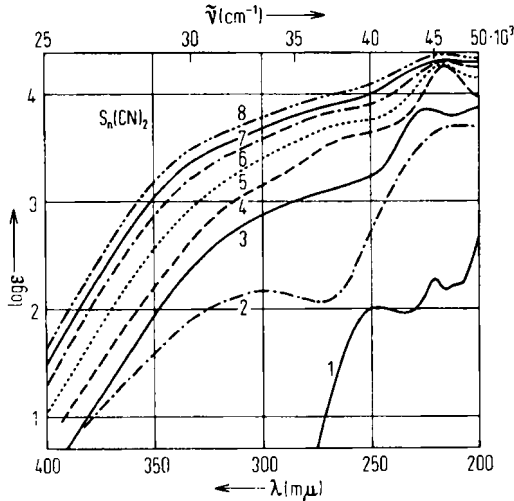
#### 4. Cyansulfane

Die Absorptionsspektren der Cyansulfane (Abbild. 6) zeigen Maxima (M), Schultern (S) und Knickstellen (K) bei folgenden Wellenlängen (mμ) (in Klammern log ε):

S(CN) <sub>2</sub>	M 221 (2.29)	—	M 247 (2.02)
S <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 210 (3.70)	—	M 300 (2.18)
S <sub>3</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 225 (3.86)	—	K 314 (2.73)
S <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 216 (4.26)	S 260 (3.61)	K 320 (2.91)
S <sub>5</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 217 (4.28)	S 260 (3.74)	K 326 (3.07)
S <sub>6</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 215 (4.30)	S 260 (3.86)	K 332 (3.24)
S <sub>7</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 217 (4.32)	S 260 (3.94)	K 336 (3.34)
S <sub>8</sub> (CN) <sub>2</sub>	M 215 (4.37)	S 260 (4.03)	K 340 (3.40)

Die Absorptionsspektren der Cyansulfane lassen die Konjugation zwischen den π-Elektronen der Cyangruppe und den freien Elektronenpaaren der S-Atome erkennen. Beim S(CN)<sub>2</sub> entsteht ein neues Maximum bei 247 mμ (log ε = 2.02), beim

$S_2(CN)_2$  wird das charakteristische Disulfidmaximum bis auf  $300\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 2.18$ ) verschoben. Allerdings liegen die Intensitäten niedriger als üblich, denn die  $\pi$ -Elektronen der Cyangruppe sind fester gebunden als die  $\pi$ -Elektronen in der Äthylen-Gruppe. Auch bei den höheren Cyansulfanen ist die Lage der Knickstelle bzw. die



Abbild. 6. Absorptionsspektren der Cyansulfane

langwellige Absorptionskante gegenüber den entsprechenden Sulfanen bathochrom verschoben. Vom  $S_4(CN)_2$  an machen sich Übergangsstrukturen in der S-Kette durch eine Schulter bei  $260\text{ m}\mu$  bemerkbar.

Während die Spektren der Halogensulfane durch die Endgruppen bestimmt werden, ist bei den Cyansulfanen der Einfluß der S-Kette vorherrschend. Daher sind die Absorptionsspektren der Cyansulfane denen der Sulfane sehr ähnlich.

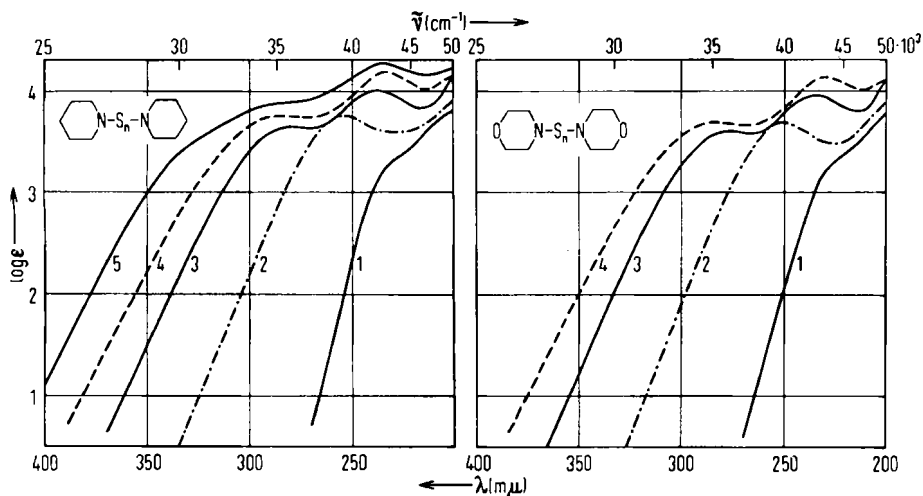
### 5. Piperidino- und Morpholinosulfane

Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen (Abbild. 7 und 8) besitzen Maxima (M), Schultern (S) und Inflexionen (I) bei folgenden Wellenlängen ( $m\mu$ ) (in Klammern  $\log \epsilon$ ):

n	Piperidin			Morpholin	
	1	2	3	1	2
1	I 230 (3.31)	—	—	I 225 (3.35)	—
2	M 253 (3.76)	—	—	M 251 (3.71)	—
3	M 238 (4.01)	M 280 (3.33)	—	M 235 (3.98)	M 277 (3.64)
4	M 234 (4.18)	M 288 (3.76)	—	M 230 (4.16)	M 285 (3.72)
5	M 234 (4.27)	S 288 (3.87)	I 333 (3.40)	—	—



Dipiperidino- und Dimorpholinosulfane tragen an beiden Enden ihrer Schwefelketten ein Stickstoffatom. Ihre Spektren unterscheiden sich von denen der Halogensulfane dadurch, daß sie von großen Wellenlängen her einen steilen, gleichmäßigen Anstieg



Abbild. 7  
Absorptionsspektren der  
Dipiperidinosulfane

Abbild. 8  
Absorptionsspektren der  
Dimorpholinosulfane

ohne vorgelagerte Schultern aufweisen. Das erste Glied jeder Reihe (das Monosulfid) zeigt die übliche Schwefel-Absorption bei ca. 200 m $\mu$  mit einer Inflexion bei 230 bis 225 m $\mu$ , das zweite ein neues, intensives Maximum bei gleichzeitiger hypsochromer Verschiebung des ersten Maximums. Im vierten Glied jeder Reihe ist das langwellige Maximum noch weiter bathochrom, das kurzwellige noch weiter hypsochrom verschoben. Das Spektrum des Dipiperidinopentasulfans unterscheidet sich von dem des Dipiperidinotetrasulfans dadurch, daß es einen weiteren, langwelligen Absorptionsbereich zeigt, nämlich eine Inflexion bei 333 m $\mu$ .

Für die hypsochrome Verschiebung des 1. Maximums mit zunehmender Kettenlänge, die beim Übergang von  $n=2$  nach  $n=3$  besonders deutlich ist, sind ungleiche Substituenten an der Gruppe  $-S=S-$  verantwortlich. Dieser Effekt ist ebenfalls festzustellen bei  $H_2S_2 \rightarrow H_2S_3$ ,  $S_2Cl_2 \rightarrow S_3Cl_2$  und  $S_2J_2 \rightarrow S_3J_2$ .

Das 2. Maximum zeigt die normale Rotverschiebung mit zunehmender Länge der Schwefelkette, ebenso die Inflexion im Dipiperidinopentasulfan (3).

Aus dem Fehlen eines Maximum in Verbindungen mit der Gruppe  $N-S-N$  und aus der Abwesenheit von vorgelagerten Schultern und Inflexionen kann man schließen, daß zwischen Schwefel und Stickstoff in dieser Verbindungsgruppe kein  $\pi$ -Bindungsanteil existiert; eine Erweiterung der Valenzschale des Stickstoffs durch 2d-Zustände ist unmöglich, und die Anhebung eines Elektrons in die nächste (3.) Schale erfordert eine beträchtliche Energie.

Aus diesen Tatsachen und Überlegungen ergibt sich folgende Zuordnung der Grenz- und Übergangsstrukturen:

n	1	2	3
2	$\text{N}-\overset{\ominus}{\underset{\oplus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$		
3	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$	
4	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$	
5	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$	$\text{N}-\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}=\overset{\oplus}{\underset{\ominus}{\text{S}}}-\text{N}$

Das elektronegative N-Atom hat (wie das elektronegative Cl-Atom) durch Kontraktion der 3d-Zustände im Schwefel großen Einfluß auf den Anteil der Grenzstrukturen und Übergangsstrukturen in der S-Kette. Aus der Größe der Extinktionskoeffizienten ist zu schließen, daß dieser Anteil sehr hoch ist. Es liegen also „überhöhte Sulfanspektren“, vor, in denen die einzelnen Banden, die bestimmten Grenz- und Übergangsstrukturen zugeordnet sind, deutlich hervortreten.

Der Intensitätsvergleich der Banden bestätigt grundsätzlich die bei den Sulfanen angestellten Überlegungen. Eine eingehendere Diskussion soll nach Erweiterung des Versuchsmaterials erfolgen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

### EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Sulfane  $\text{H}_2\text{S}_3$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2$ <sup>32)</sup>,  $\text{H}_2\text{S}_4$ <sup>33)</sup>,  $\text{H}_2\text{S}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_7$ ,  $\text{H}_2\text{S}_8$ <sup>34)</sup> erfolgte nach bekannten Verfahren. Die erhaltenen Produkte wurden ramanspektroskopisch sorgfältig auf Reinheit geprüft und durch Rückstandschwefelbestimmung<sup>35)</sup> analysiert.

Aus der Reihe der Chlorsulfane wurde Schwefeldichlorid,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , durch Einleiten von Chlor in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und anschließende Fraktionierung (Sdp.<sub>760</sub> 59.5–60°) gewonnen<sup>36)</sup>.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurde aus einem Handelsprodukt nach Schwefelzusatz durch fraktionierte Vakuumdestillation (Sdp.<sub>12</sub> 29°) erhalten. Die Darstellung der Chlorsulfane  $\text{S}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_6\text{Cl}_2$  erfolgte aus überschüss.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und den entsprechenden Sulfanen<sup>37)</sup>. Dieses Verfahren wurde sinngemäß auch auf die Synthese der Chlorsulfane  $\text{S}_7\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_8\text{Cl}_2$  übertragen. Zur Darstellung von  $\text{S}_3\text{Cl}_2$  wurde ein verbessertes Verfahren angewendet<sup>38)</sup>. Die erhaltenen Verbindungen wurden durch Raman-Spektren und jodometrische Titration des Chlorgehaltes<sup>39)</sup> charakterisiert.

32) F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 [1956].

33) F. FEHÉR und W. KRUSE, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 302 [1957].

34) F. FEHÉR und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 123 [1956].

35) F. FEHÉR, B. TALPAY und E. HEUER, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 316 [1948].

36) H. JONAS und H. STÖHR, vgl. G. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem. Bd. I, S. 336, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

37) F. FEHÉR, K. NAUSED und HE. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 303 [1957].

38) F. FEHÉR und J. GOEBELL, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

39) H. BÖHME und E. SCHNEIDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 483 [1943].

Das *Chlorsulfan*  $S_2Cl_2$  wurde durch Austausch des Chlors gegen Brom mittels  $HBr$  (aus Brom und Tetralin) bei Raumtemperatur in das entsprechende *Bromsulfan* umgewandelt<sup>40)</sup>. Die Gewichtskonstanz des Produktes zeigte das Ende der Reaktion an. Zur genaueren analytischen Charakterisierung wurde die jodometrische Titration des Bromgehaltes, analog der Methode nach BÖHME und SCHNEIDER<sup>39)</sup>, verwendet.

Darstellung und Eigenschaften der *Jodsulfane* werden in der folgenden Mitteilung beschrieben.

Von den *Cyansulfanen* wurde das *Schwefeldicyanid*,  $S(CN)_2$ , aus  $Ag(CN)_2$  und  $SCl_2$  erhalten<sup>41)</sup>. *Dirhodan*,  $S_2(CN)_2$ , wurde aus *Quecksilberrhodanid* und den entsprechenden *Chlorsulfanen* in Cyclohexan und zum Teil in Chloroform dargestellt. Die aus der Lösung isolierten Produkte wurden durch jodometrische Titration des Cyangehaltes analysiert<sup>42)</sup>.

*Dipiperidino-* und *Dimorpholinosulfane* wurden von J. GOEBELL<sup>43)</sup> aus *Piperidin* bzw. *Morpholin* und den entsprechenden *Chlorsulfanen* dargestellt.

Die *Absorptionsspektren* im ultravioletten und sichtbaren Gebiet wurden mit dem Spektralphotometer CF<sub>4</sub> NI der Firma Optica (Milano) aufgenommen, das mit zwei optischen Gittern und Registriereinrichtung ausgerüstet ist.

Als Lösungsmittel für die Schwefelverbindungen wurde Cyclohexan verwendet.

40) F. FEHÉR und S. RISTIC, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 311 [1958].

41) M. T. ROGERS und K. J. GROSS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5294 [1952].

42) F. FEHÉR und HE. WEBER, Angew. Chem. **67**, 231 [1955].

43) J. GOEBELL, Dissertat., Univ. Köln 1962.