

Hans Bock*, Gerhard Wagner* und Jürgen Kroner**

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XIV^{1,2)}

Die Delokalisation des Schwefel-Elektronenpaares in CH₃S-substituierten Aromaten

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Frankfurt* und München**

(Eingegangen am 12. Juli 1972)

Von 16 Benzol-, Naphthalin- und Styrol-Derivaten mit Substituenten X = SCH₃, CH₂SCH₃, OCH₃ und CH₂OCH₃ werden die Photoelektronen(PE)-Spektren und die Charge Transfer-Anregungsenergien vergleichend diskutiert. Die PE-Aufspaltungsmuster können qualitativ als π -Störung und quantitativ durch π -SCF-Rechnungen erfaßt werden. Zwischen den PE-Ionisierungsenergien der Sulfide und den CT-Anregungsenergien ihrer σ - und π -Tetracyanäthylen-Komplexe bestehen lineare Beziehungen. Insgesamt läßt sich die Delokalisation des Schwefel-Elektronenpaares im Grundzustand aromatischer π -Systeme mit einem „p-Modell“ ohne zusätzliche „ $p\pi/d\pi$ “-Rückbindung beschreiben.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XIV^{1,2)}

The Sulfur Lone Pair Delocalization in CH₃S-Substituted Aromatic Systems

Photoelectron (PE) spectra and charge transfer excitation energies of 16 derivatives of benzene, naphthalene and styrene with substituents X = SCH₃, CH₂SCH₃, OCH₃, and CH₂OCH₃ are discussed. PE-splitting patterns can be understood qualitatively as π -perturbations, and can be explained quantitatively in terms of π -SCF-calculations. The PE ionization potentials of sulfides can be linearly correlated with the CT excitation energies of their σ - and π -complexes with tetracyanoethylene. In summary, the delocalisation of the sulfur lone pair in the ground state of aromatic π -systems can be described in terms of a „p-model“ neglecting „ $p\pi/d\pi$ “ back-bonding.

Das chemische Verhalten von Sulfiden wurde mehrfach mit einer „Schwefel-d-Orbital-Beteiligung“ gedeutet³⁾: So sollen Thioäther in kinetisch determinierten nucleophilen Reaktionen wie Kondensationen⁴⁾, Substitutionen⁵⁾ oder Decarboxylierungen⁶⁾ deshalb um Größenordnungen rascher reagieren als ihre Sauerstoffanaloga, weil der Übergangszustand durch Oktetterweiterung am Schwefel stabilisiert wird. Dem von *Longuet-Higgins*⁷⁾ entwickelten „pd-Modell“ widersprechen jedoch z. B.

*) Neue Anschrift: 6 Frankfurt/Main, Ludwig-Rehn-Str. 14.

***) 8 München 2, Meiserstr. 1.

1) XIII. Mittell.: *B. Solouki, H. Bock* und *R. Appel*, *Angew. Chem.* **84**, 944 (1972).
Zugleich XXXI. Mittell. über Substituenteneffekte und Störung von π -Systemen; XXX. Mittell.: s. l. c.¹⁵⁾

2) Teil der Dissertation *G. Wagner*, Univ. Frankfurt 1971.

3) *C. C. Price* und *S. Oae*, *Sulfur Bonding*, Ronald Press, New York 1962; *G. Cilento*, *Chem. Reviews* **60**, 147 (1960).

4) *W. J. Brehm* und *T. Levenson*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5389 (1954).

5) *S. Oae, W. Tagaki* und *A. Ohno*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 5036 (1961).

6) *K. Uneyama, W. Tagaki, J. Minamida* und *S. Oae*, *Tetrahedron [London]* **24**, 5271 (1968).

7) *H. C. Longuet-Higgins*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 173 (1949).

die im Dibenzothiophen-Radikalanion beobachteten ESR-Kopplungskonstanten⁸⁾. Umfangreiche Berechnungen⁹⁾ an Schwefelverbindungen — insbesondere an Thiophenol¹⁰⁾ — zeigen, daß die Berücksichtigung von d-Orbitalen zu keiner besseren Reproduktion z. B. der UV-Anregungsenergien führt. Eine etwaige Akzeptorfunktion wird hierdurch allerdings nicht eindeutig ausgeschlossen, da sie implizit in den semiempirisch gewählten Parametern enthalten sein könnte; „ab initio“- und CNDO/2-Rechnungen schreiben einer d-Orbitalbeteiligung teils deutliches Gewicht^{11,13)}, teils vernachlässigbar kleinen Anteil zu^{12,14)}.

Im folgenden wird der Einfluß von CH₃S-Substituenten auf aromatische π -Systeme erneut diskutiert und mit dem von CH₃O-, CH₃SCH₂- und CH₃OCH₂-Gruppen verglichen. Neue Informationen über die relativen Energien der inneren Molekülorbitale liefern — außer den z. T. bekannten CT-Anregungsenergien — die Photoelektronenspektren. Zur Interpretation dienen SCF-Rechnungen ohne Berücksichtigung von d-Orbitalen.

A. Photoelektronen-Spektren

Die Photoelektronen(PE)-Spektren von Benzol sowie seinen 1- und 1.4-substituierten Methylthio- und Methoxy-Derivaten sind in Abb. 1 gezeigt; die Ionisierungsenergien finden sich in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) von Benzol und verschiedenen Methylthio- und Methoxy-Derivaten

Verbindung	X	π_1	n_S	π_2	n_O	π_3	1	2	$\pi(a_{2u})$
		{9.24		9.24}			{11.47	11.47}	12.4...
	S	8.07		9.28		10.14	11.1	11.9
	O	8.42		9.23		11.02	11.5	12.0
	S	7.93	8.80	9.28		10.10	10.9	11.4
	O	7.90		9.25	10.25	(11.2	12.0)	12.5
	S	9.01	8.42	9.2			10.9	11.6
	O	9.12		(9.2)	9.85		11.4	11.9

- 8) R. Gerdil und E. A. C. Lucken, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 213 (1965).
 9) R. Zahradnik in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, Herausgeber), Bd. 5, S. 1—67, Academic Press, New York 1967; J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik, *J. phys. Chem.* **72**, 3975 (1968).
 10) J. Fabian, A. Mehlhorn und G. Troeger, *Theoret. chim. Acta* **9**, 140 (1967); H. Hartmann und J. Fabian, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **73**, 107 (1969); K. Kimura und S. Nagakura, *Molecular Physics* **9**, 117 (1965).
 11) U. Gelius, B. Roos und P. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 471 (1970).
 12) J. Kroner, D. Proch, G. Wagner und H. Bock, unveröffentlicht.
 13) D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. P. Williams, P. E. Garret und N. D. Canfield, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2258 (1971); D. R. Williams und L. T. Kontnik, *J. chem. Soc. [London]* **B 1971**, 312.
 14) B. Cadioli, U. Pincelli, G. L. Bendazzoli und P. Palmieri, *Theoret. chim. Acta* **19**, 66 (1970).

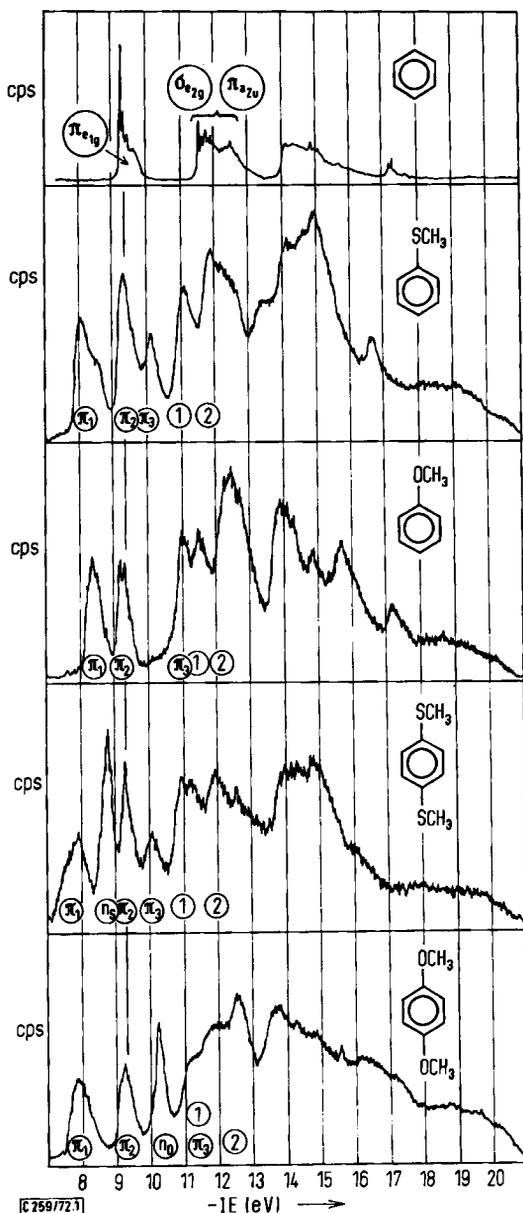


Abb. 1. PE-Spektren von Benzol, Thioanisol, Anisol, 1,4-Bis(methylthio)- und Dimethoxybenzol

Die PE-Banden mit Ionisierungsenergien < 11 eV (Tab. 1: π_x , π_x^*) lassen sich — wie bereits ausführlich diskutiert¹⁵⁾ — anhand des qualitativen Störungsmodells der

¹⁵⁾ H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Tetrahedron Letters [London] 1971, 3713.

Abb. 2 zwanglos zuordnen: Das antisymmetrische (ψ_{as}) der entarteten Benzol- e_{1g} -Orbitale bleibt erwartungsgemäß lagekonstant (Tab. 1: π_2). Die symmetriegerichte Zumischung der Elektronenpaare n_x zum ψ_s -Orbital führt zu π -Aufspaltungsmustern, die durch die Ausgangsenergien IE_{n_x} (CH_3SCH_3 8.67 eV¹⁶), CH_3OCH_3 10.04 eV¹⁷) sowie durch die stärkere Überlappung $2p/2p > 2p/3p$ bestimmt werden.

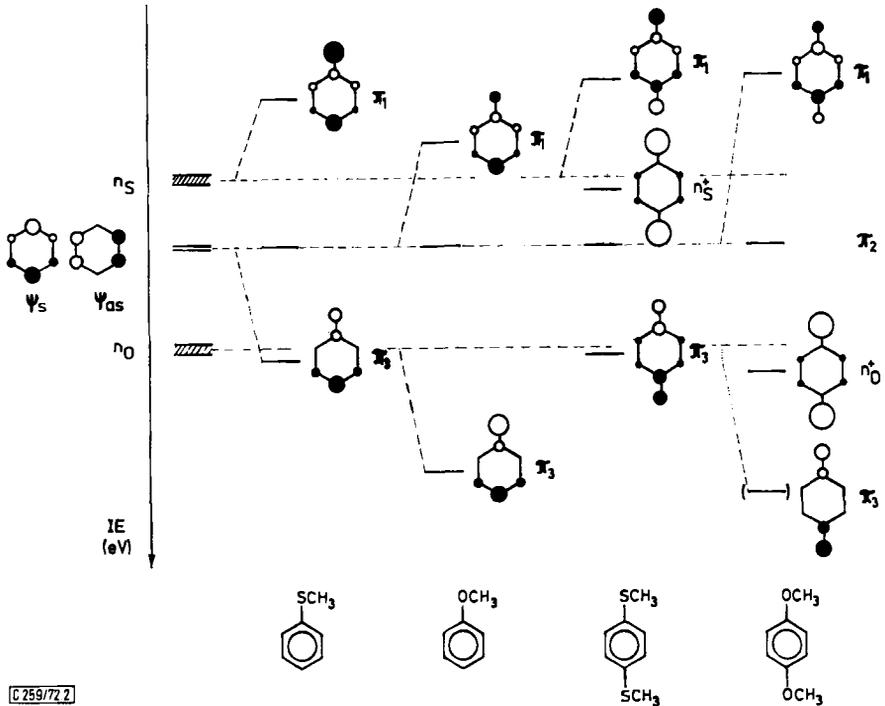


Abb. 2. π -Aufspaltungsmuster methylthio- und methoxy-substituierter Benzole

Ein Vergleich der π - und n -Ionisierungsenergien (Tab. 1) ergibt, daß Abweichungen von einer symmetrischen Aufspaltung in keinem Fall mehr als 0.2 eV betragen. Dies rechtfertigt die vereinfachenden Annahmen, daß die Beimischung der antibindenden Benzol- e_{2u} -Orbitale und des bindenden Benzol- a_{2u} -Orbitals zu n_x^+ sich in etwa aufheben, und daß unterschiedliche induktive bzw. hyperkonjugative Effekte näherungsweise vernachlässigbar sind. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß eine Konstruktion der π -Aufspaltungsschemata (Abb. 2) ausgehend von den — in MIM (molecules in molecule)-Rechnungen verwendeten¹⁸ — RXH-Ionisierungsenergien (CH_3SH 9.44 eV¹⁶, CH_3OH 10.96 eV¹⁹) nicht gelingt.

¹⁶) H. Bock und G. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 150 (1972).

¹⁷) H. Bock, P. Mollère, G. Becker und G. Fritz, unveröffentlicht.

¹⁸) J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967; vgl. auch l. c.¹⁰).

¹⁹) A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp und R. E. Kirby, *Analytic. Chem.* **43**, 375 (1971).

Die nur geringfügige induktive bzw. hyperkonjugative Störung der Benzol- e_{1g} -Niveaus durch die CH_3X -Substituenten kann auch aus den PE-Spektren der Benzyl-Derivate abgelesen werden (Abb. 3, Tab. 1).

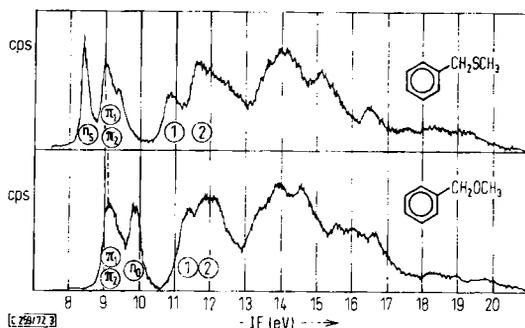


Abb. 3. PE-Spektren von Benzylmethylsulfid und -äther

Gegenüber der $\text{H}-\text{CH}_2$ -Gruppe in Toluol ($\text{IE}_1 = 8.81 \text{ eV}$, $\text{IE}_2 = 9.13 \text{ eV}$ ²⁰) destabilisieren die $\text{CH}_3\text{X}-\text{CH}_2$ -Substituenten das ψ_s -Orbital nur um $0.1-0.2 \text{ eV}$. Die PE-Banden der Molekülorbitale mit überwiegendem n_x -Anteil erscheinen relativ zu den Referenzverbindungen CH_3XCH_3 mit um etwa 0.2 eV erniedrigter Ionisierungsenergie.

Das an den PE-Spektren CH_3S - und CH_3O -substituierter Benzole verifizierte „p-Modell“ mit näherungsweise vernachlässigten induktiven bzw. hyperkonjugativen Störungen muß sich auch z. B. auf Naphthalin- oder Styrol-Derivate anwenden lassen. Hier sind jedoch qualitative MO-Schemata nicht mehr in vergleichbar durchsichtiger Weise zu konstruieren. Bei Naphthalin sind nicht nur insgesamt fünf besetzte π -Niveaus zu berücksichtigen, die nach Substitution ($\text{D}_{2h} \rightarrow \text{C}_s$) alle zur irreduziblen Darstellung a'' gehören, sondern neben unterschiedlichen Energiedifferenzen der mischenden Orbitale ψ_j und n_x auch die verschiedenen großen Koeffizienten $c_{j\mu}$ an den Substitutionszentren μ . Qualitativ werden die in Abb. 4 mit Pfeilen angezeigten Verschiebungen der ersten vier PE-Banden relativ zueinander erwartet.

Wie ersichtlich, ergeben sich als nachprüfbare Vorhersagen:

1. bei α -Substitution Lagekonstanz von π_2 ($c_{21} = 0$),
2. π_1 und π_4 werden bei α -Substitution stärker verschoben als bei β -Substitution ($c_{11} > c_{12}$; $c_{31} > c_{32}$),
3. bei Thiosubstitution gilt $\Delta\pi_1 > \Delta\pi_4$; für die Sauerstoffanalogen dagegen $\Delta\pi_4 > \Delta\pi_1$ [$\Delta\text{IE}(\psi_1/n_S) < \Delta\text{IE}(\psi_3/n_S)$; $\text{IE}(n_O) \sim \text{IE}(\psi_3)$] und
4. bei β -Substitution ist die größte Aufspaltung von n_x mit ψ_2 zu erwarten ($c_{22} > c_{12}$; $c_{22} > c_{32}$).

Die in Abb. 5 gezeigten PE-Spektren der Naphthalin-Derivate bestätigen die qualitativen Abschätzungen vollauf (vgl. auch Tab. 2). Die nahezu quantitative Übereinstimmung beobachteter Ionisierungsenergien und berechneter SCF-Eigenwerte (Abb. 8) stützt die getroffene Zuordnung der PE-Banden.

²⁰ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley and Sons, New York 1970.

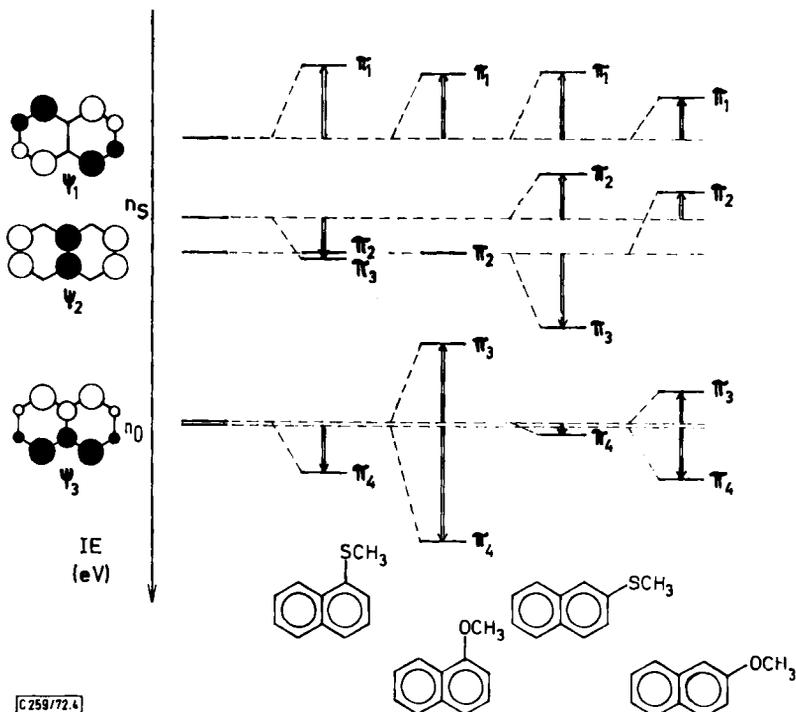
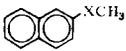
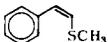


Abb. 4. Qualitative π -Aufspaltungsschemata für 1- und 2-Methylthio- und -Methoxy-naphthaline

Tab. 2. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) von Naphthalin, Styrol sowie RS- und RO-Derivaten

Verbindung	X	π_1	π_2	π_3	π_4
		8.15	8.90	10.02	>10.9
	S	7.67	8.72	8.72	10.35
	O	7.72	8.79	9.50	>10.8
	S	7.71	8.38	9.39	10.03
	O	7.87	8.50	9.81	10.39
		8.55	9.41	10.56	
		7.75	9.13	9.13	>10.7

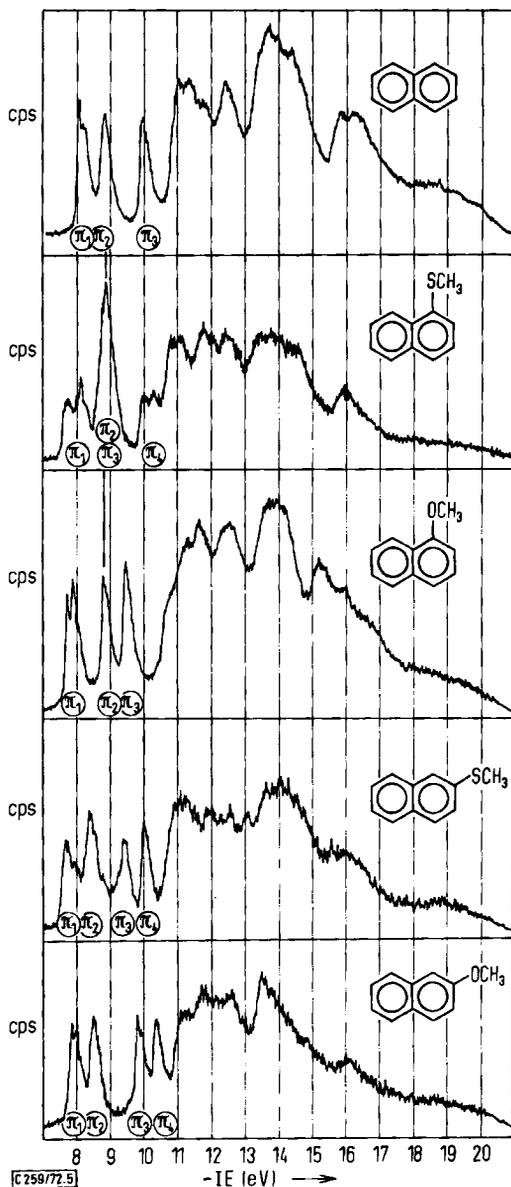


Abb. 5. PE-Spektren von Naphthalin sowie von 1- und 2-Methylthio- und -Methoxy-Derivaten

Eigenartig sind die stark verbreiterten PE-Banden von 1-Methylthio-naphthalin, in welchem nach Dipolmessungen²¹⁾ die Drehung der CH_3S -Gruppe um die S-Aryl-

²¹⁾ H. Lumbroso und C. Marschalk, *J. Chim. physique* **48**, 123 (1951).

Bindung leicht erfolgt. Hierdurch sollten die für eine planare Konformation gültigen Aufspaltungen $\Delta\pi$ verkleinert und bei Drehbarkeit im Bereich $\Delta\omega$ die PE-Banden entsprechend verbreitert werden (Abb. 6).

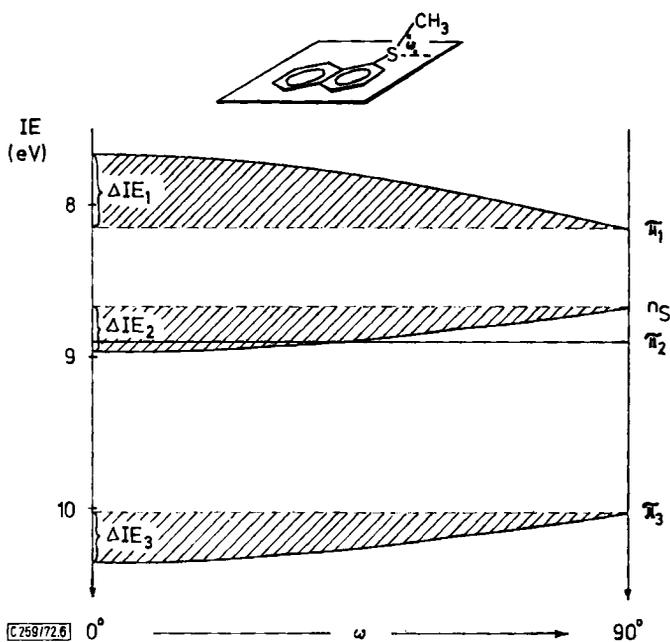


Abb. 6. π -Korrelationsdiagramm für Winkeländerung $\Delta\omega$ in 1-Methylthio-naphthalin

Die ersten drei PE-Banden von 1-Methylthio-naphthalin (Abb. 5) sind mit der angenommenen konformativen Beweglichkeit interpretierbar: Außer der offensichtlichen Verbreiterung von π_1 und π_4 wird die zweite Bande entsprechend der erwarteten Überlagerung von π_2 und π_3 mit doppelter Intensität gefunden.

Abschließend sei das PE-Spektrum von *cis*- β -Methylthio-styrol als Beispiel für ein nicht ringsubstituiertes aromatisches π -System vorgestellt (Abb. 7 und Tab. 2).

Die erhebliche Erniedrigung der ersten Ionisierungsenergie $\Delta IE_1 = 0.8$ eV ist vor allem durch die starke Mischung der nahezu energiegleichen Ausgangsorbitale ($IE_1^{\text{Styrol}} = 8.55$ eV, $IE_1^{\text{RSR}} = 8.67$ eV) zu erklären. Da das Schwefel-p-Orbital auch mit allen anderen Styrol- π -Orbitalen (Symmetrierasse a'' in C_s) mischen kann, soll das Aufspaltungsschema hier anhand der SCF-Orbitaldiagramme erläutert werden: π_2 wird geringfügig destabilisiert, π_3 und π_4 sind gegenüber den Ausgangsverbindungen deutlich stabilisiert. Nach den SCF-Eigenwerten (Abb. 8) sind für π_2 und π_3 nur wenig unterschiedene Ionisierungsenergien zu erwarten; im PE-Spektrum stimmt die doppelte Intensität der zweiten Bande mit einer solchen Überlagerung überein. Ferner sei darauf hingewiesen, daß nach einer CNDO/2-Minimierung die *cis*-Methylthio-Gruppe um $\sim 25^\circ$ aus der Molekülebene gedreht sein sollte¹²⁾, wodurch vermutlich alle π -Orbitale durch antibindende σ -Anteile angehoben werden.

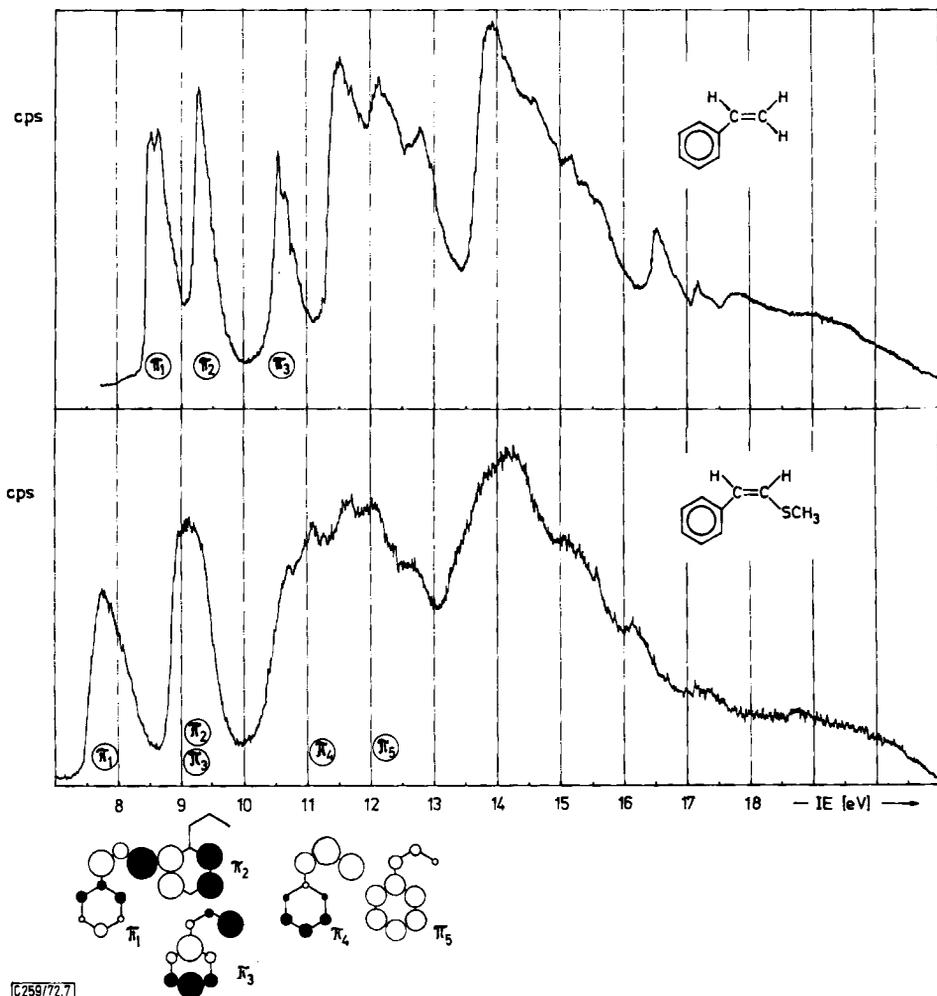


Abb. 7. Vergleich der PE-Spektren von Styrol und *cis*- β -Methylthio-styrol.
SCF-Orbitaldiagramme des β -Thiostyryl- π -Systems

Insgesamt lassen sich die vorstehend diskutierten PE-Spektren thiosubstituierter Aromaten mit einer weitgehenden π -Delokalisierung der Schwefel-3p-Elektronenpaare interpretieren. Aus der guten Korrelierbarkeit der π -Ionisierungsenergien mit SCF-Eigenwerten²²⁾ (Abb. 8) folgt darüber hinaus, daß eine explizite Berücksichtigung der in den Rechnungen vernachlässigten unbesetzten Schwefel-3d-Orbitale nicht erforderlich ist.

²²⁾ T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933).

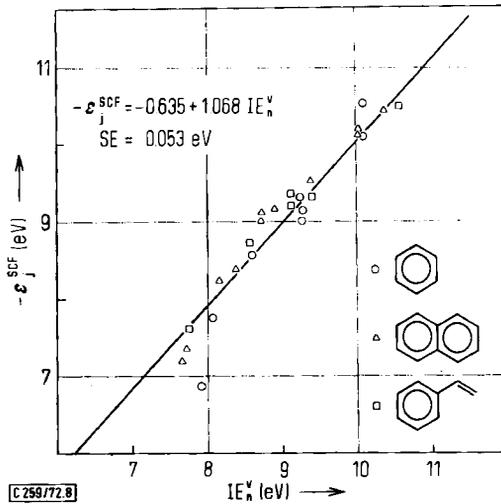


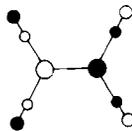
Abb. 8. Korrelation vertikaler PE-Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) mit π -SCF-Eigenwerten ϵ_j^{SCF}

B. Charge Transfer-Anregungsenergien

Die Charge Transfer-Anregungsenergien der Tetracyanäthylen(TCNE)-Komplexe RS- und $RSCH_2$ -substituierter Aromaten wurden ursprünglich in der Absicht bestimmt, Informationen über die Ionisierungsenergien der höchsten besetzten Niveaus zu erhalten. Die unterdessen aufgenommenen PE-Spektren ermöglichen nunmehr, die aus CT-Messungen gewonnenen Aussagen kritisch zu überprüfen. Für die Komplexbildung mit Akzeptoren wie TCNE bestehen für Sulfide zwei Möglichkeiten:

1. Gesättigte Sulfide wie Diäthylsulfid²³⁾ lagern TCNE am Schwefel-Elektronenpaar n_S an.
2. Für aromatische Sulfide wie Thioanisol²⁴⁾ sind wie für zahlreiche andere Benzolderivate π -Komplexe beschrieben.

In beiden Fällen sind aus dem obersten besetzten Molekülorbital symmetrieerlaubte CT-Übergänge in das unterste unbesetzte Molekülorbital von TCNE möglich.



(1)

Der Zusammenhang zwischen CT-Anregungsenergie und Ionisierungsenergie

$$\tilde{\nu}_m^{CT} = IE_{\text{Donator}} - EA_{\text{Akzeptor}} + C + K \quad (2)$$

vereinfacht sich für vergleichbare Komplexe mit gleichem Akzeptor näherungsweise zu einer linearen Beziehung

$$\tilde{\nu}_m^{CT} = a \cdot IE_{\text{Donator}} + b \quad (3)$$

²³⁾ W. M. Moreau und K. Weiss, Nature [London] **208**, 1203 (1965); J. Amer. chem. Soc. **88**, 204 (1966).

²⁴⁾ A. Zweig und J. E. Lehnsen, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2647 (1965); A. Zweig, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 89.

mit empirischen Konstanten a und $b^{25)}$. Für Dialkylsulfide ergibt die Korrelation von PE- und CT-Daten $^{16)}$:

$$\tilde{\nu}_m^{\text{CT}} = 3690 \text{ IE}_D^y - 11491; \text{ SE} = 41.7 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

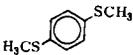
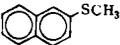
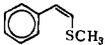
Für Benzolderivate sind mit massenspektroskopisch bestimmten, adiabatischen Ionisierungsenergien Korrelationen bekannt $^{25)}$. Zum Vergleich mit PE-spektroskopisch ermittelten, vertikalen Ionisierungsenergien wurde — wie im experimentellen Teil genau beschrieben — aus mono- und 1,4-disubstituierten Benzolderivaten mit Substituenten $X = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ die Regression (5) aufgestellt:

$$\tilde{\nu}_m^{\text{CT}} = 7331 \text{ IE}_D^y - 41830; \text{ SE} = 129.0 \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

Die Beziehungen (4) und (5) erlauben, bei den meisten Sulfiden zwischen CT-Anregungen aus σ - und π -TCNE-Komplexen zu unterscheiden, wie nachfolgend an einigen Beispielen erläutert wird.

Die CT-Anregungsenergien der Methylthio-Derivate von Benzol, Naphthalin und Styrol sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie lassen sich insgesamt nur über die an anderen Benzol- π -Komplexen geeichte Regression (5) mit den PE-Ionisierungsenergien (Tab. 1 und 2) korrelieren, wodurch das Vorliegen von TCNE- π -Komplexen sichergestellt ist (Abb. 9).

Tab. 3. CT-Anregungsenergien $\tilde{\nu}_m^{\text{CT}}$ (cm^{-1}) der TCNE-Komplexe methylthio-substituierter Benzol-, Naphthalin- und Styrol-Derivate

Verbindung	$\tilde{\nu}_m^{\text{CT I}}$	$\tilde{\nu}_m^{\text{CT II}}$
	17 500	26 300
	14 800	25 400
	15 000	24 100
	15 700	20 250
	15 500	27 400

Wie aus Abb. 9 ersichtlich, ist lediglich im Bereich von $18200 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$ die Zuordnung zu σ - oder π -Anregung unsicher. Als weiteres Kriterium können jedoch weitere CT-Anregungen des gleichen Komplexes dienen, die zwangsläufig in einem anderen Bereich liegen.

Dabei entspricht nicht notwendig jeder π -Ionisierung eine CT-Bande des DA-Komplexes, wie besonders auffällig das Beispiel des 1,4-Bis(methylthio)benzols zeigt (Abb. 10).

$^{25)}$ Vgl. z. B. H. Bock und H. Alt, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1569 (1970).

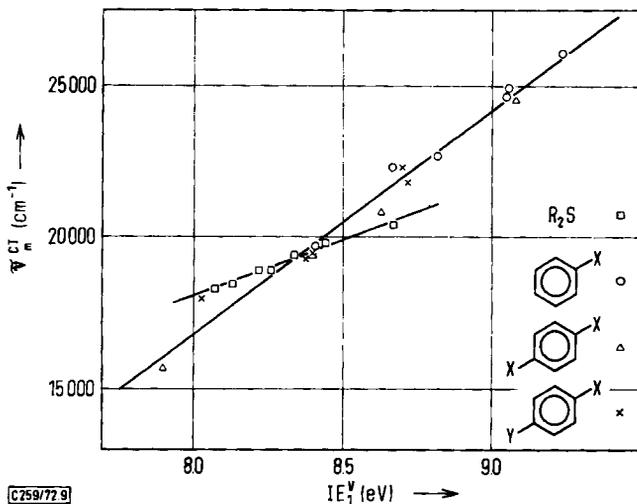


Abb. 9. Korrelation der CT-Anregungsenergien mit PE-Ionisierungsenergien und Vergleich mit den Regressionsgeraden (4) und (5)

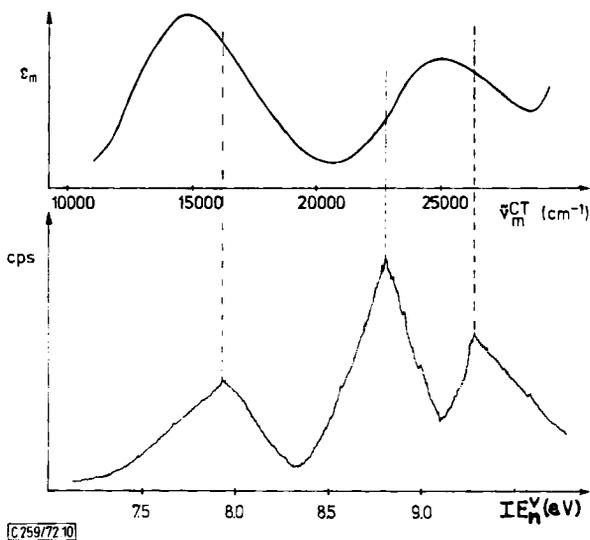
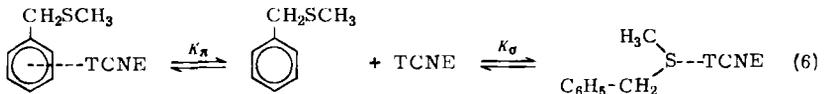


Abb. 10. Vergleich der ersten PE-Banden von 1,4-Bis(methylthio)benzol mit dem zugehörigen CT-Spektrum seines TCNE-Komplexes

Eine der Ionisierung von 8.80 eV entsprechende CT-Bande fehlt; eine Überlagerung durch die Bande bei 25400 cm^{-1} ist auszuschließen, da deren Halbwertsbreite nur 5900 cm^{-1} beträgt (vgl. $\Delta\nu_{1/2}^{\text{Benzol}} = 5800 \text{ cm}^{-1}$). Aus dem in Abb. 2 gezeigten Orbitaldiagramm des π -Niveaus n_s^+ folgt jedoch, daß dessen Überlagerung mit dem

TCNE-Akzeptororbital ψ^* (vgl. 1) für beliebige C_2 -Symmetrie des DA-Komplexes Null sein muß und der zugehörige Elektronenübergang somit verboten ist²⁶⁾. Das Fehlen dieser CT-Absorption bestätigt weiterhin die getroffene Zuordnung.

Interessant erscheint das Verhalten der $ArCH_2SCH_3$ -Verbindungen, in denen eine π -Delokalisation des n_S -Elektronenpaares nicht nachzuweisen ist. Hier stehen als voneinander weitgehend unabhängige Donatoren das aromatische π -System und das „freie“ Elektronenpaar am Schwefel zur Verfügung. Die vergleichbare Größe der Komplexbildungskonstanten (Toluol 0.24 l/Mol²⁷⁾, Tetramethylsulfid 0.60 l/Mol²³⁾) läßt erwarten, daß das scheinbare Gesamtspektrum einer solchen Verbindung sich nach Maßgabe der Komplexbildungskonstanten K_π und K_σ aus den Spektren der Komplexisomeren zusammensetzt (6).



Die Bestätigung hierfür liefert der Vergleich der CT-Spektren von Benzylmethylsulfid, Dibenzylsulfid und 1.4-Bis(methylthiomethyl)benzol mit TCNE (Abb. 11).

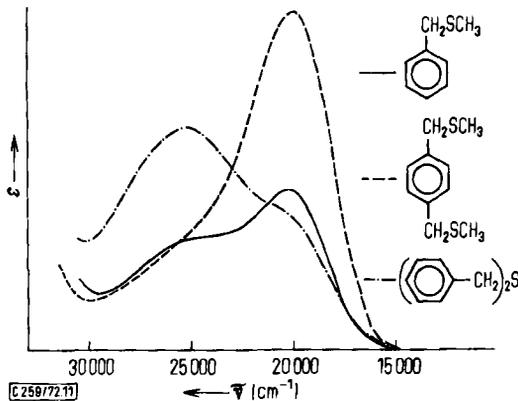


Abb. 11. Absorptionsspektren der TCNE-Komplexe von Benzylmethylsulfid, Dibenzylsulfid und 1.4-Bis(methylthiomethyl)benzol

Erwartungsgemäß nimmt die Intensität des betreffenden CT-Übergangs zu, wenn die relative Konzentration des Donators verdoppelt wird, während die Lage des Maximums nahezu konstant bleibt. Damit ist sichergestellt, daß das Auftreten zweier Banden hier nicht auf eine Aufspaltung der e_{1g} -Niveaus des Benzol- π -Systems zurückzuführen ist; der Gesamteffekt der CH_3SCH_2 -Substitution auf das π -System ist nur gering. Für die CH_3SCH_2 -Derivate des Naphthalins bewirkt die CT-Absorption des σ -Komplexes bei $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$, daß die den π -Niveaus zuzuordnenden Banden

²⁶⁾ R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, London 1969.

²⁷⁾ R. E. Merrifield und W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2778 (1958).

bei 18000 bzw. 23000 cm^{-1} nicht mehr aufgelöst werden und nur eine Absorption der scheinbaren Halbwertsbreite 9500 (1-Substitution) bzw. 8000 cm^{-1} (2-Substitution) vorgetäuscht wird²⁾.

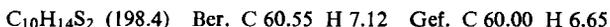
Aus den CT-Messungen läßt sich somit ebenfalls die π -Delokalisierung des Schwefel-Elektronenpaares einschließlich des zur Interpretation verwendeten p-Modells bestätigen. Die vorzügliche Korrelation mit vertikalen PE-Ionisierungsenergien ergänzt die CT-Daten und verleiht ihnen eine größere Glaubwürdigkeit. Daraus ergibt sich — eingeschränkt durch die Meßgrenze bei ~ 10 eV sowie eventuell verbotene Übergänge — eine einfache Möglichkeit, vertikale Ionisierungsenergien organischer Sulfide über die Regressionen (4) und (5) abzuschätzen.

Dem *Freistaat Bayern* und dem *Land Hessen* danken wir für Bereitstellung der Forschungsmittel.

Beschreibung der Versuche

Die Synthese der untersuchten Verbindungen folgte bekannten Verfahren. So wurden RS-substituierte Aromaten^{28–31)} durch Methylierung der entsprechenden Thiole dargestellt. *cis*- β -Methylthio-styrol³²⁾ entsteht durch *trans*-Addition³³⁾ von Methylmercaptan an Phenylacetylen. Die zur Gewinnung der CH_3SCH_2 -Verbindungen^{34–36)} erforderlichen Mercaptane wurden aus den Halogeniden über die Isothiuroniumsalze erhalten; Umsetzung der Hal- CH_2 -Derivate mit Natriummethylat in absol. Methanol liefert die CH_3OCH_2 -Arylverbindungen^{37,38)}. Die Reinheit der Verbindungen wurde analytisch, durch NMR- und Massenspektren kontrolliert.

1,4-Bis(methylthiomethyl)benzol: Zu 20 mMol *p*-Xylol- α,α' -dithiol („*p*-Xylylendimercaptan“³⁹⁾) in 20 mMol 2*n* NaOH wird ein 5proz. Überschuß Dimethylsulfat getropft. Nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 96% mit Schmp. 44–45° (unkorr.). NMR (10% in CCl_4 , *i*-TMS): τ 8.11, 6.43, 2.81 (3:2:2).



Spektren und Rechnungen: Die PE-Spektren wurden an einem Photoelektronen-Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen und jeweils mit Argon geeicht. 1,4-Bis(methylthio)benzol und die Methylthionaphthaline mußten wegen ihrer geringen Flüchtigkeit zur Messung auf etwa 60° erwärmt werden.

Die SCF-Rechnungen für CH_3S -substituierte π -Systeme wurden am Leibniz-Rechenzentrum München durchgeführt und der an UV-Spektren geeichte Parametersatz (Tab. 4) verwendet¹²⁾.

28) A. J. Vogel, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1820.

29) E. A. Fehnel und M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. **71**, 84 (1949).

30) E. Taboury, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 1187 (1904).

31) H. Staudinger, H. Goldstein und F. Schlenker, Helv. chim. Acta **4**, 342 (1921).

32) M. C. Caserio, R. E. Pratt und R. J. Holland, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5747 (1966).

33) W. E. Truce und J. A. Simms, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2756 (1956).

34) Th. Thomson und Th. St. Stevens, J. chem. Soc. [London] **1932**, 69.

35) P. Mamalis, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4747.

36) W. E. Truce, C. R. Robbins und V. M. Kreidler, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4033 (1966).

37) E. M. van Duzer und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **57**, 147 (1935).

38) R. H. Manske und A. R. Ledingham, Canad. J. Res. B **17**, 14 (1939).

39) Ch. F. Horn, F. Hofstettler und R. N. Eldred, US Pat. 2969387, C. A. **55**, 2718 d (1961).

Tab. 4. PPP-Parameter (eV) für CH₃S-substituierte π -Systeme

	C	S
$U_{\mu\mu}$	-8.72	-18.22
$\gamma_{\mu\mu}$	8.25	10.00
$\gamma_{\mu\nu}^a)$	5.20	5.50
$\beta_{\mu\nu}^b)$	-2.40	-1.92

a) Für $r_{\mu\nu} \leq 2 \text{ \AA}$; für $r_{\mu\nu} > 2 \text{ \AA}$ gilt $\gamma_{\mu\nu} = 10/r_{\mu\nu}$.

b) $\beta_{C-C} = -2.52$; $\beta_{C-S} = -2.04$.

Die lineare Korrelation (5) zwischen vertikalen Ionisierungsenergien von Benzolderivaten und den CT-Anregungsenergien ihrer TCNE-Komplexe wurde aus den Werten der Tab. 5 ermittelt.

Tab. 5. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_1^V (eV) und langwellige CT-Bandenmaxima $\tilde{\nu}_m^{CT}$ (cm⁻¹) mono- und 1,4-disubstituierter Benzolderivate

Verbindung	X	Y	$\tilde{\nu}_m^{CT}$ (cm ⁻¹)	IE_1^V (eV)
	H		26050	9.24
	C(CH ₃) ₃		22650	8.82
	Cl		24900	9.06
	Br		24600	9.05
	J		22300	8.67
	OCH ₃		19700	8.41
	CH ₃		24500	9.08
	Cl		20800	8.63
	OCH ₃		15700	7.90
	CH ₃	Cl	22300	8.70
	CH ₃	Br	21800	8.72
	OCH ₃	Cl	19500	8.40
	OCH ₃	Br	19300	8.38
	OCH ₃	C(CH ₃) ₃	18000	8.03

Die Absorptionsspektren der CT-Komplexe wurden in gesättigten Lösungen von frisch sublimiertem Tetracyanäthylen in Methylenchlorid (Merck Uvasol) bei Donatorkonzentrationen von 0.01–0.05 Mol mit einem Spektrometer Cary N 14 vermessen. Die angegebenen CT-Anregungsenergien wurden teilweise durch Bandenanalyse ermittelt (vgl. I. c.⁴⁰).

⁴⁰) E. M. Voigt und C. Reid, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3930 (1964); E. M. Voigt, ebenda **86**, 3611 (1964).