

Klaus Wittel* ¹⁾, Alois Haas** und Hans Bock*

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XVI²⁾

Thiocarbonylhalogenide — Orbitale und Ladungen

Aus den Anorganisch-Chemischen Instituten der Universitäten Frankfurt* und Bochum**
D-6000 Frankfurt/M. 70, Ludwig-Rehn-Straße 14, und D-4630 Bochum-Querenburg,
Postfach 2148

(Eingegangen am 24. Juli 1972)

Die Photoelektronenspektren der Thiocarbonylhalogenide $\text{XYC}=\text{S}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$) lassen sich anhand von Schwingungsfinestrukturen und CNDO/2-Rechnungen zuordnen. Wegen der guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung werden auch die berechneten Ladungsdichten diskutiert: Die stark polarisierte Bindung $\text{>C}^{\ominus}-\text{S}^{\ominus}$ erklärt das bekannte chemische Verhalten der Thiocarbonyl-Verbindungen.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XVI²⁾

Thiocarbonyl Halides — Orbitals and Charges

The photoelectron spectra of thiocarbonyl halides $\text{XYC}=\text{S}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$) can be assigned on the basis of vibrational fine structures and CNDO/2 calculations. The agreement between experiment and calculations encourages also the discussion of charge densities: The strongly polarized bond $\text{>C}^{\ominus}-\text{S}^{\ominus}$ explains the known chemistry of the thiocarbonyl compounds.

Moleküleigenschaften wie Geometrie, Energiezustände oder Reaktivität hängen von der Elektronenverteilung ab. Diese ist zwar für jede Verbindung unterschiedlich, doch lassen sich durch sorgfältigen Vergleich innerhalb von Verbindungsreihen sogenannte „Substituenteneffekte“ als Störung des Grundsystems definieren, die ein Verständnis verschiedener Moleküleigenschaften ermöglichen.

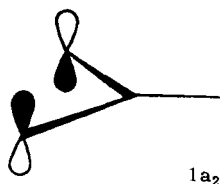
Photoelektronen(PE)-Spektren erlauben via Koopmans' Theorem³⁾ die simultane Messung mehrerer Orbitalenergien und damit, Substituenteneffekte zu analysieren. Von Vorteil ist dabei als interner Standard ein besetztes Molekülorbital, das mit keinem anderen besetzten Molekülorbital mischen kann. Dies ist nur bei wenigen Molekülen⁴⁾ der Fall; bei solchen vom Typ $\text{A}_2\text{B}=\text{C}$ (vgl. Abb. 2) handelt es sich um das der Symmetrie a_2 :

¹⁾ Teil der Dissertation von K. Wittel, Univ. Frankfurt/M.

²⁾ XV. Mittel.: P. Mollère, H. Bock, G. Becker und G. Fritz, J. organomet. Chem., im Druck.

³⁾ C. R. Brundle und M. B. Robin, in F. C. Nachod und J. J. Zuckerman, Determination of Organic Structures, Bd. III, Academic Press, New York 1971.

⁴⁾ H. Bock und H. Stafast, Chem. Ber. 105, 1158 (1972); H. Bock und K. Wittel, Chem. Commun. 1972, 602.



(1)

Da konjugative Wechselwirkungen mit der B=C-Doppelbindung ausgeschlossen sind, läßt sich aus der Verschiebung der $1a_2$ -Orbitalenergie relativ zu anderen Verbindungen $A_2B=C$ der „induktive Effekt“ der Substituenten A ablesen. Dabei ist anzumerken, daß das $1a_2$ -Orbital in der Regel gegenüber den p-Ausgangsorbitalen destabilisiert ist; der Betrag dieser „through space“-Aufspaltung in eine antisymmetrische (a_2) und eine symmetrische (b_1) Linearkombination hängt vom Substituenten A ab.

In der vorliegenden Arbeit werden als Beispiel für Thiocarbonylverbindungen die Halogenide $F_2C=S$, $FCIC=S$ und $Cl_2C=S^*$ untersucht.

PE-Spektren und Zuordnung

Die PE-Spektren der Thiocarbonylhalogenide (Abb. 1) zeichnen sich durch zahlreiche isolierte Banden aus, die zudem oft Schwingungsfeinstrukturen zeigen. Die vertikalen Ionisierungsenergien sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^{vert} (eV) von Thiocarbonylhalogeniden

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Cl_2CS	9.80	10.86	11.95	12.38	12.70	14.46	15.12	16.20	18.25
$FCICS$	10.20	11.20	12.85	13.58	14.18	16.60	18.00		
F_2CS	10.64	11.71	15.04	16.30	17.85				

Aus dem Vergleich der PE-Spektren (Abb. 1) ist zu entnehmen: Die Banden (3), (4) und (5) von Thiophosgen sind Ionisierungen aus „Chlor“-Orbitalen zuzuweisen. Die Banden (1) und (2) bleiben für Ionisierungen aus dem Schwefel-Elektronenpaar und dem $\pi_{C=S}$ -System. Die ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur von (2) belegt deren π -Charakter.

Mit diesen Informationen gelingt die weitere Zuordnung des Thiophosgen-Spektrums anhand eines qualitativen MO-Modells (Abb. 2). Ausgehend von symmetriergerechten Orbitalen für $\pi_{C=S}$ - und σ -Bindungen sowie Chlor-Elektronenpaare werden Wechselwirkungen zwischen Orbitalen gleicher irreduzibler Darstellung eingeführt.

Hierbei ist zu beachten: „Through space“-Wechselwirkung⁵⁾ der Chlor-Elektronenpaare würde die Orbitalreihenfolge $3b_2$ über $5a_1$ ⁴⁾ ergeben; diese dürfte jedoch durch das hochliegende σ_{CS} -Orbital a_1 über eine „through bond“-Wechselwirkung⁵⁾

* *Ann. b. d. Korr.* (30. 10. 1972): Das PE-Spektrum von Thiophosgen wurde mit CNDO/2-Rechnungen unterdessen auch von D. Chadwick (Canad. J. Chem. **50**, 737 (1972)) veröffentlicht.

⁵⁾ R. Hoffmann, A. Imamura und W. H. Hehre, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1499 (1968).

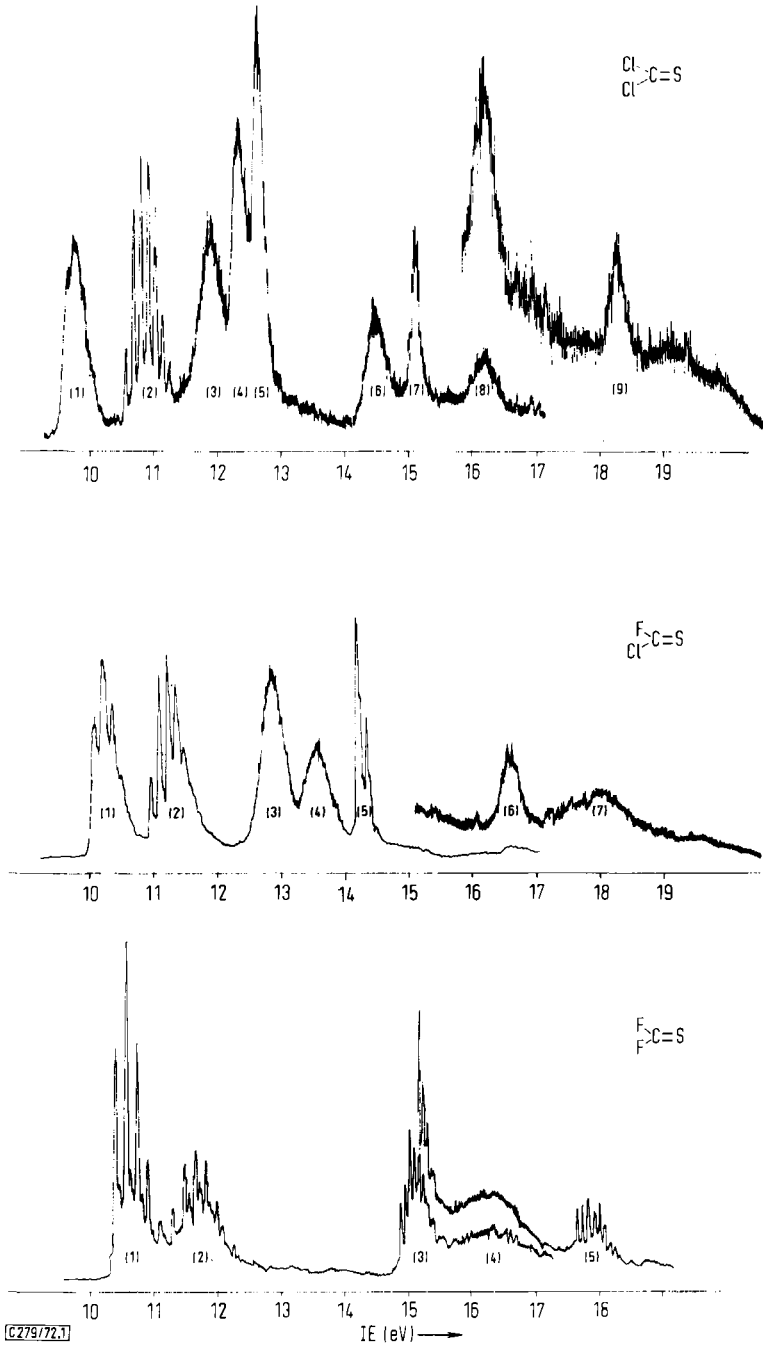


Abb. 1. PE-Spektren von Thiocarbonylhalogeniden

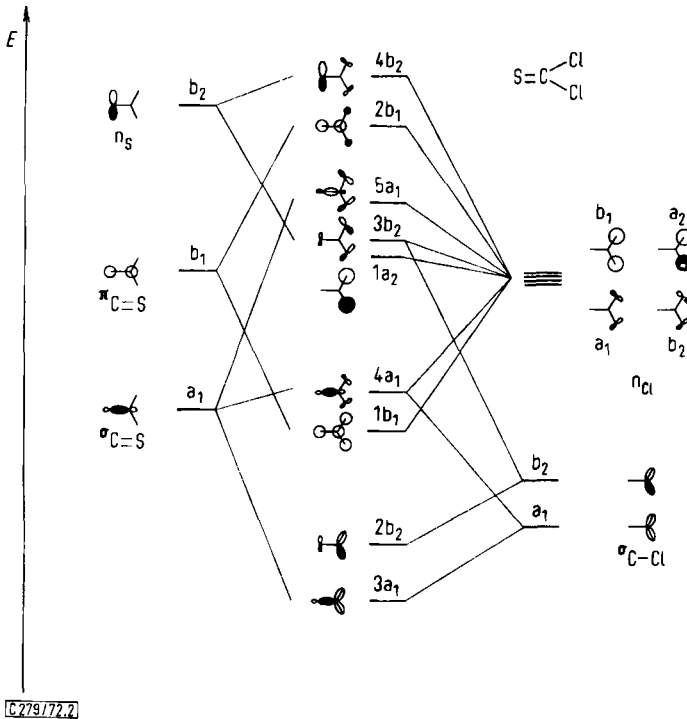


Abb. 2. Qualitatives Modell für Thiophosgen

umgekehrt werden. Das σ_{CS} -Orbital $4a_1$ ist energetisch mit dem ungestörten σ_{CS} vergleichbar, da es sowohl mit dem tieferen σ_{C-Cl} (a_1) als auch dem höheren n_{Cl} (a_1) mischt. Die Reihenfolge $4a_1/1b_1$ ist nicht sicher, da die relativen Beträge der a_1 - und b_1 -Aufspaltungen nicht hinreichend genau abzuschätzen sind. Dieses qualitative Modell erlaubt die in Abb. 4 angegebene Zuordnung des PE-Spektrums.

Unter der Annahme, daß das Molekülorbital $1a_2$ als „interner Standard“ um etwa 0.2 eV ⁶⁾ gegenüber isolierten Chlor-Elektronenpaaren (α_{Cl}) destabilisiert ist (Abb. 2), läßt sich die Energie des ungestörten Ausgangsorbitals $\pi_{C=S}$ wie folgt bestimmen: Aus der gemessenen PE-Ionisierungsenergie des $1a_2$ -Orbitals $\varepsilon(n_{Cl}^-) = 12.70 \text{ eV}$ folgt $\alpha_{Cl} \sim 12.90 \text{ eV}$ und für die fiktive symmetrische Linearkombination $\varepsilon(n_{Cl}^+) \sim 13.10 \text{ eV}$. Die Größe der π -Aufspaltung mit dem $\pi_{C=S}$ -Orbital ergibt sich zu $\Delta\pi = \varepsilon(1b_1) - \varepsilon(n_{Cl}^+) = 15.12 - 13.10 \sim 2.0 \text{ eV}$. Um denselben Betrag ist das $\pi_{C=S}$ -Orbital nach oben verschoben worden; die Energie des ungestörten $\pi_{C=S}$ ergibt sich demnach zu $\alpha(\pi_{C=S}) = \varepsilon(2b_1) - \Delta\pi = 10.86 + 2.0 = 12.86 \text{ eV}$.

Das Orbital $\pi_{C=S}$ und die Chlor-Elektronenpaare n_{Cl} sind somit nahezu energiegleich und spalten dementsprechend stark auf: Aus der Säkulargleichung $(\alpha(\pi_{C=S}) - \varepsilon)(\alpha_{Cl} - \varepsilon) - \beta_{Cl-CS}^2 = 0$ berechnet sich das Resonanzintegral $\beta_{Cl-CS} = \sqrt{(12.86 - 10.86)(12.90 - 10.86)} = 2.0 \text{ eV}$. Dieser Wert entspricht etwa dem bei

⁶⁾ Mündliche Mitteilung H. Stafast (Universität Frankfurt); vgl. R. N. Dixon, J. N. Murell und B. Narayan, Mol. Phys. 20, 611 (1971).

den Chloräthylenen gefundenen ($\beta_{C-Cl} = 1.92 \text{ eV}$)⁴⁾ und bestätigt die erwartete Übereinstimmung der Resonanzintegrale β_{C-Cl} in Bindungen $(X=C)-Cl$ mit verschiedenen X. Vergleicht man den Betrag $\alpha_{Cl} = 12.90 \text{ eV}$ im Thiophosgen mit dem internen Standard des *trans*-Dichloräthylens $\epsilon(1b_g) = 12.55 \text{ eV}$ ⁴⁾, so folgt aus der größeren Ionisierungsenergie eine geringere Elektronendichte an den Chloratomen; der Elektronenabzug aus dem Restsystem (induktiver Effekt $-I_{Cl}$) ist im Thiophosgen offensichtlich kleiner.

Die Resultate von CNDO/2-Rechnungen stützen die anhand des qualitativen MO-Schemas (Abb. 2) getroffene Zuordnung. Ein Eigenwertschema mit Orbitaldiagrammen ist in Abb. 3, die gemessenen Ionisierungsenergien sind in dem Korrelationsdiagramm der Abb. 4 dargestellt. Wegen der guten Übereinstimmung wird die Zuordnung für F_2CS und $FCICS$ somit auf Grund der CNDO/2-Rechnungen getroffen. Diese Zuordnung spiegelt den Habitus der PE-Spektren (Abb. 1) wider und kann weiterhin zu einem Teil durch die beobachtbaren Schwingungsfeinstrukturen gestützt werden.

Hierzu noch einige Anmerkungen: Hingewiesen sei auf die in den PE-Spektren beobachtete und in den Rechnungen reproduzierte geringe Absenkung der beiden

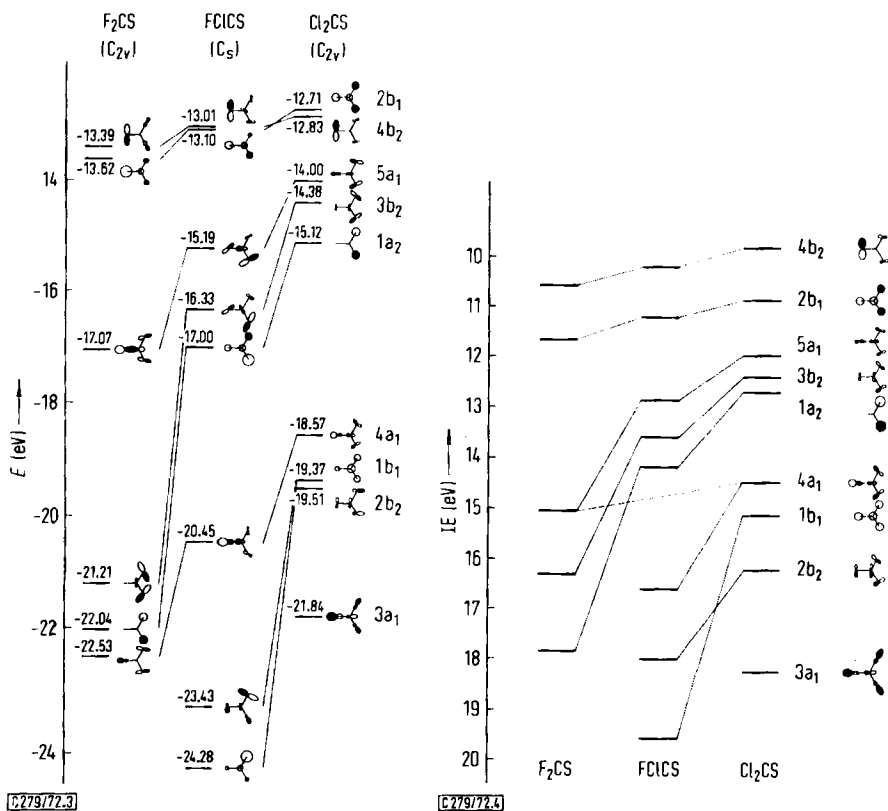


Abb. 3 und 4. CNDO/2-Eigenwert-Schema mit MO-Diagrammen sowie Korrelation mit experimentellen vertikalen Ionisierungsenergien

obersten Orbitale, wenn die Chloratome durch die wesentlich elektronegativeren Fluor-Substituenten ersetzt werden³⁾. Insgesamt sieht man jedoch die induktive Absenkung aller Molekülorbitale, die natürlich besonders stark bei denen mit großem Halogen-Anteil ist. Die Zuordnung $1E(4b_2) < 1E(2b_1)$ in allen Verbindungen wird von den Formen der ersten beiden Banden nahegelegt (Abb. 1). In den Rechnungen ist die zugehörige Eigenwert-Differenz jedoch nur gering, so daß der für Thiophosgen berechneten abweichenden Orbitalsequenz kein Gewicht beigemessen wird.

Die drei Banden zwischen 12 und 15 eV bei FCICS gehören wohl alle zum Chlor. Eine Klassifizierung nach „Chlor-Elektronenpaar“ oder „ σ_{CCl} -Bindungsortital“ ist bei einer derart unsymmetrischen Verbindung schlecht möglich, entsprechend ungeeignet sehen die CNDO/2-Orbitaldiagramme (Abb. 3) aus.

Die Absolutwerte der Orbitalenergien werden im CNDO/2-Verfahren erfahrungsgemäß zu negativ berechnet; insbesondere erscheinen alle Fluororbitale viel zu tief. Dies könnte eine Eigenheit des CNDO/2-Verfahrens sein, da die Variation aller empirischen Parameter z.B. die Lücke zwischen den Orbitalen $5a_1$ und $3b_2$ nicht verkleinern konnte. Eine andere Erklärung wäre die, daß gerade bei den Fluorverbindungen derart tief liegende Molekülorbitale nicht mehr repräsentativ für die Kationenzustände sind, die im PE-Spektrum erfaßt werden, möglicherweise ist hier eine Grenze für die Anwendbarkeit von Koopmans' Theorem^{3,8)} erreicht.

Schwingungsfinestrukturen

In mehreren PE-Banden sind Schwingungsfinestrukturen zu erkennen (Abb. 5), deren Frequenzen in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der Neutalmoleküle⁷⁾ und der Kationen von Thiocarbonylhalogeniden

$\text{F}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{FCIC}=\text{S}$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$	Schwingung ⁷⁾	$\text{F}_2\text{C}=\text{S}^{\oplus}$			$\text{FCIC}=\text{S}^{\oplus}$			$\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}^{\oplus}$	
				$4b_2$	$2b_1$	$1a_2$	$5a_1$	$9a'$	$3a''$		$2a''$
1368	1257 1014	1137	CS-Valenz	1370	1400		1130	1130	1080	1130	800
787	611	505	Sym. CX ₂ -Valenz		720	725					
526	427	200	CX ₂ - Deformation	480	480	480					
	322										

Für die neutralen Moleküle sind die Normalkoordinaten bekannt⁷⁾; trotz starken Mischens können die a_1 - oder a' -Schwingungen nach CS-Valenz-, symmetrischer CX₂-Valenz- und CX₂-Deformationsschwingung klassifiziert werden. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen stützen die getroffene Zuordnung. Dies sieht man besonders schön an der $5a_1$ -Bande von F_2CS (σ -bindend) oder der $2b_1$ -Bande des Thiophosgens (π_{CS} -bindend), in denen die CS-Valenzschwingung stark erniedrigt auftritt. Dies belegt, daß die zweite Ionisierung des Thiophosgens nicht aus dem „Schwefel-Elektronenpaar“ $4b_2$, sondern aus dem $\pi_{\text{C}=\text{S}}$ -bindenden Orbital $2b_1$ erfolgt (vgl. Abb. 3).

⁷⁾ D. C. Moule und C. R. Subramaniam, *Canad. J. Chem.* **47**, 1011 (1969). Vgl. auch A. J. Downs, *Spectrochim. Acta* **19**, 1165 (1963).

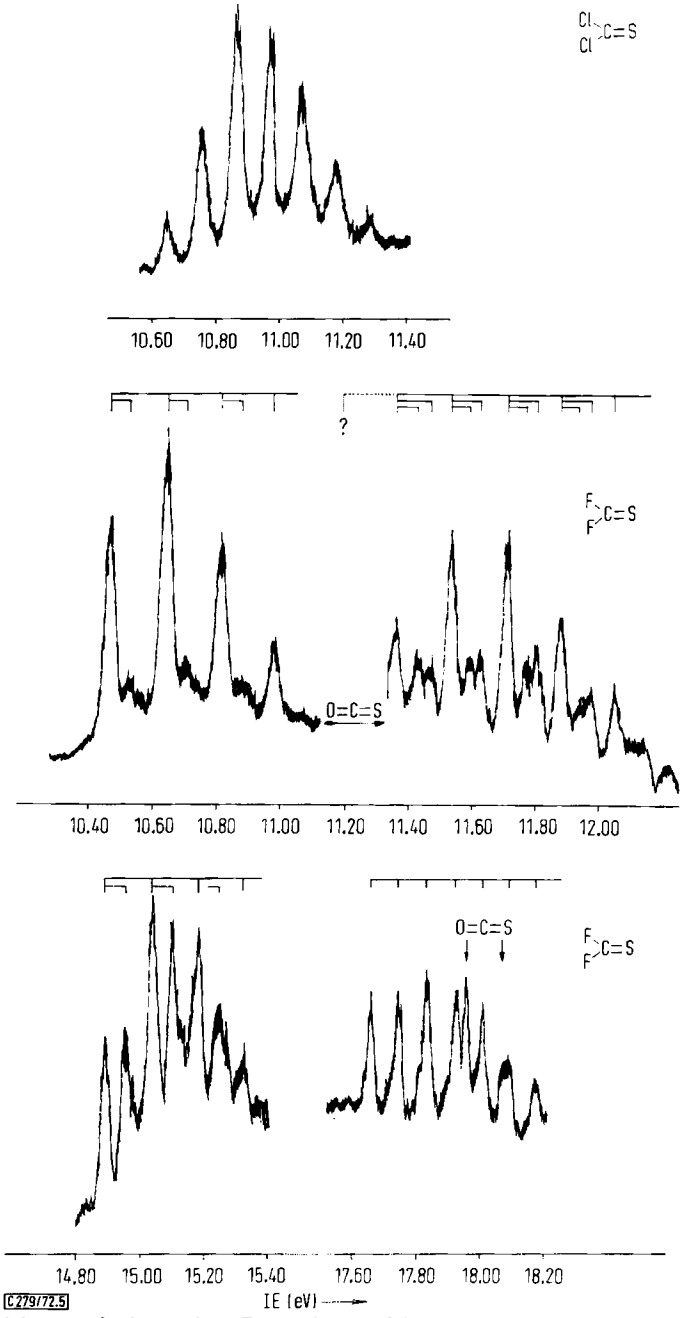


Abb. 5. Gedehte Aufnahmen der PE-Schwingungsfeinstrukturen von $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$ und $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$. (Die Bereiche überlagerter Schwingungsstrukturen durch in der Probe vorhandene Verunreinigungen $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ sind durch Pfeile gekennzeichnet)

Bezüglich der Zuordnung des zweiten π -Orbitals (interner Standard $1a_2$ in Cl_2CS und F_2CS) sei darauf hingewiesen, daß die Schwingungsfeinstruktur vom Dichlorzum Difluor-Derivat immer ausgeprägter wird. Nach Tab. 2 handelt es sich dabei um die symmetrische CF_2 -Valenzschwingung. Die dadurch belegten σ -Anteile können durch MO-Betrachtungen auf der Basis von Koopmans' Theorem nicht erfaßt werden⁸⁾.

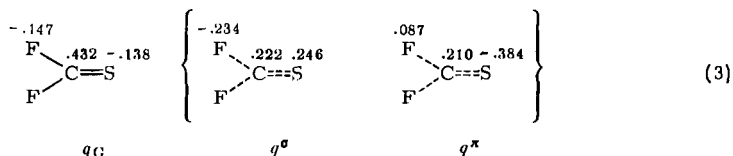
Die im Gegensatz zu den Fluor-Verbindungen nicht aufgelöste Feinstruktur der ersten PE-Bande ($4b_2$) im Thiophosgen (vgl. Abb. 1) läßt sich mit Vorbehalt darauf zurückführen, daß die CX_2 -Deformationsschwingung im Thiophosgen so klein ist (Tab. 2), daß sie nicht mehr aufgelöst wird. Überraschend ist die CS-Valenzschwingungsfrequenz der $\pi(2b_1)$ -Bande von F_2CS , die innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nur mit der „Elektronenpaar“-Bande ($4b_2$), sondern auch mit der des neutralen Moleküls übereinstimmt (vgl. Tab. 2). Die Anwendbarkeit von Koopmans' Theorem³⁾ vorausgesetzt, bedeutet dies, daß im obersten π -Orbital von F_2CS ($2b_1$) keine CS-bindenden Anteile enthalten sind! Das untere π -Orbital ($1b_1$) liegt wohl außerhalb des Meßbereichs und ist zudem weitgehend am Fluor lokalisiert, so daß insgesamt im F_2CS eine mit anderen Doppelbindungen vergleichbare π -Bindung fehlt! In der Sprache der Valenzstrukturen muß man daher etwa analog zu den *N*-Oxiden formulieren:



Zur Elektronenstruktur der Thiocarbonylhalogenide

Die vorangegangenen Überlegungen können ein Schlüssel zur Chemie der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe sein. Zum besseren Verständnis wird daher die Elektronenverteilung im F_2CS analysiert. Dazu scheint das CNDO/2-Verfahren geeignet, da es eine vernünftige Zuordnung der PE-Spektren erlaubt.

Die nach CNDO/2 berechneten Gesamtladungen lassen sich in σ - und π -Teilungen zerlegen, z. B.:



Die Ladungsunterschiede der einzelnen Derivate $\text{X}_2\text{C}=\text{S}$ sind in Abb. 6 dargestellt.

Wie ersichtlich, variieren die Gesamtladungen wesentlich weniger als die getrennten σ - und π -Ladungen. Daran erkennt man die gegenseitige Beeinflussung der σ - und π -Elektronen, die auch in diesem SCF-Verfahren — im Gegensatz zu einfachen

⁸⁾ Ausgehend von MO-Rechnungen für neutrale Moleküle lassen sich σ -Anteile in den Kationen-Zuständen über Konfigurations-Wechselwirkung einführen. Eine ähnliche Erklärung kann für die vergrößerte Bindungslänge im HF^+ herangezogen werden; vgl. *W. R. Richards* und *R. W. Wilson*, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1729 (1968).

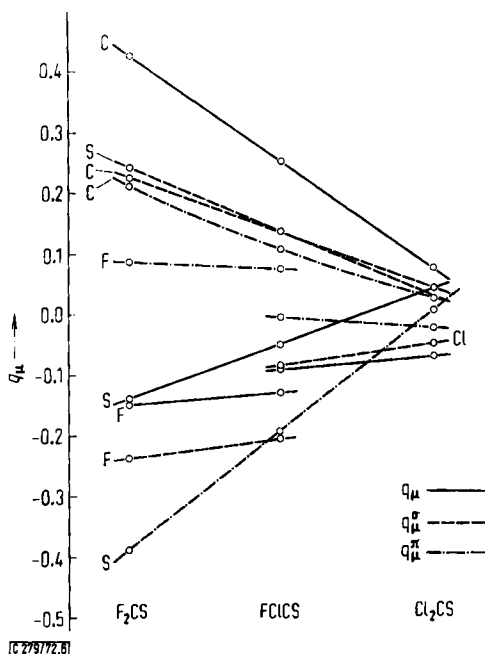


Abb. 6. CNDO/2-Ladungsdichten für $F_2C=S$, $FCICS$ und $Cl_2C=S$

MO-Modellen — erfaßt wird. Nun ist das CNDO/2-Verfahren ein semiempirisches, und es ist daher zu prüfen, wie weit die Ergebnisse von den empirischen Parametern abhängen. Da insbesondere der Substituenteneinfluß auf die Ladungsverteilung am Schwefel interessiert, wurden die empirischen Parameter (β , $(I+EA)/2$ und Slater-Exponent μ) für Fluor und Kohlenstoff variiert. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Die Orbitalenergien von F_2CS sind relativ unempfindlich gegen eine Veränderung der empirischen Parameter; die Orbitalsequenz bleibt erhalten — sehr zur Freude der PE-Spektroskopiker! Anzumerken ist jedoch, daß sich bei Variationen des Slater-Exponenten von Fluor die Orbitalenergien $2b_1$ und $4b_2$ stärker verschieben als bei der entsprechenden Änderung des Slater-Exponenten am Kohlenstoff. Dies zeigt, wie sehr auch die weitgehend an bestimmten Zentren „lokalisierten“ Orbitale von entfernten Molekülteilen beeinflusst werden können; wir möchten es als Beispiel für die große „Polarisierbarkeit“ des Schwefels werten.

2) Auffällig ist die hohe π -Ladung des Schwefels, die meistens sogar größer ist als die Gesamtladung eines Fluors. Das Fluor erscheint als schwacher π -Donator und starker σ -Akzeptor, während der Schwefel in F_2CS ein außerordentlich starker π -Akzeptor und ein guter σ -Donator ist. Der Kohlenstoff läßt sich als guter σ - und π -Donator charakterisieren, was zusammen die beträchtliche positive Ladung am Kohlenstoffzentrum erklärt. In der Reihe F_2CS , $FCICS$, Cl_2CS (Abb. 6) erkennt man dieses Wechselspiel wieder. Beim Vergleich der σ - und π -Ladungen am Schwefel sieht man den gegenseitigen Ausgleich und die große Empfindlichkeit der Schwefel-

π -Ladung. Ferner erkennt man — wenn eine solche Aufteilung sinnvoll ist —, daß die hohe π -Ladung des Schwefels auf Kosten der Ladungsdichte am Kohlenstoff geht.

3) Das Verhalten der π -Ladungen kann durch Variation des Slater-Exponenten μ des Fluors veranschaulicht werden: Verringerung simuliert ein diffuseres Fluor- π -Orbital. Dies läßt sich auf eine verringerte effektive Kernladung $Z_{\text{eff}} = Z - A$, d.h. auf eine stärkere Abschirmung A des Fluors zurückführen. Die σ -Teilladung (induktiver Effekt) ist somit größer und die π -Donatorfähigkeit erhöht. Dies bedeutet, daß die π -Ladung des Schwefels steigt. Die hohe π -Ladung des Schwefels im F_2CS läßt sich so als Auswirkung des induktiven Effektes (σ -Akzeptorwirkung) der Fluor-Substituenten verstehen (Abb. 7).

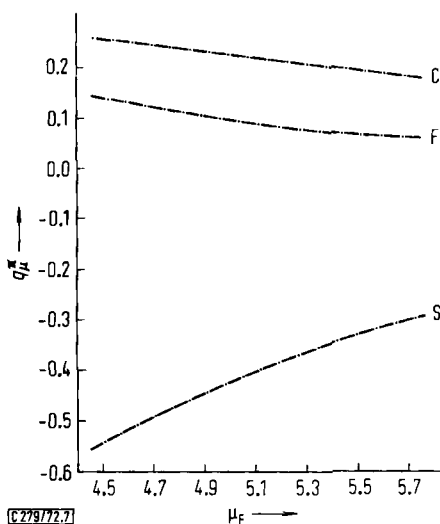


Abb. 7. π -Ladungen q_{μ}^{π} in $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ als Funktion des Slater-Exponenten μ_F

4) Über die unterschiedlichen induktiven Effekte in der Reihe der Thiocarbonylhalogenide lassen sich aus den CNDO/2-Rechnungen zusätzliche Informationen ablesen: in der HMO-Näherung werden induktive Effekte durch die Parameter α_{μ} vorgegeben; diese entsprechen im CNDO/2-SCF-Verfahren den Diagonalelementen der errechneten Hartree/Fock-Matrix. Die interessierenden Matrixelemente für die π -Systeme $\text{X}_2\text{C}=\text{S}$ sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Matrixelemente (μ/ν) des Hartree/Fock-Operators (— eV) für die π -Systeme $\text{X}_2\text{C}=\text{S}$

(μ/ν)	Cl_2CS	FCICS	F_2CS
(S/S)	6.498	7.668	8.918
(C/C)	5.927	6.308	6.553
Δ	0.571	1.360	2.265
(C/S)	6.471	6.580	6.526
(C/F)		5.601	5.819
(C/Cl)	3.372	3.535	
(F ₁ /F ₁)		21.616	21.801
(Cl ₁ /Cl ₁)	15.199	15.471	

Eine wesentliche Änderung erfährt die Differenz Δ , welche eine stärkere Absenkung des Schwefel- π -Orbitals relativ zum Kohlenstoff- π -Orbital demonstriert. Die vergrößerte Lücke Δ zwischen den beiden Ausgangsorbital-Energien reicht aus, um die hohe Schwefel- π -Ladungsdichte in F_2CS zu erklären: gewöhnliche Hückel-Rechnungen mit den aus der Hartree/Fock-Matrix (Tab. 3) entnommenen Parametern liefern für abnehmendes α_S zunehmende π -Ladung am Schwefel (Abb. 8).

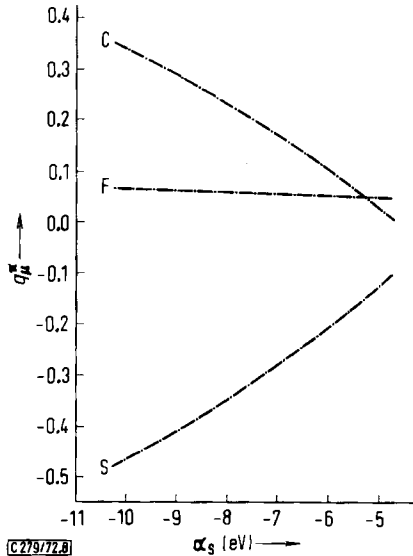


Abb. 8. π -Ladungsdichten q_{μ}^{π} für F_2CS in Funktion von α_S

Zusammenfassend ergeben die Rechnungen, daß trotz des geringeren Bindungsabstandes d_{CF} relativ zu $d_S \dots F$ das Schwefel- π -Orbital induktiv stärker beeinflusst wird als das Kohlenstoff- π -Orbital. Es ist also die große Empfindlichkeit des Schwefels gegenüber induktiven Störungen, die das oberste π -Niveau im $F_2C=S$ so schwach bindend macht. Der erstaunliche Befund, daß auch die zweite Bande im PE-Spektrum von $F_2C=S$ eine gegenüber dem Neutramolekül unveränderte Schwingungsfrequenz $\nu_{C=S}$ zeigt, findet damit eine plausible Erklärung.

Eigenschaften von Thiocarbonyl-Verbindungen

Zwischen Thiocarbonyl- und Carbonyl-Verbindungen bestehen charakteristische Unterschiede, die in der Literatur auf die weniger effektive Überlappung $2p_C/3p_S$ relativ zu $2p_C/2p_O$ zurückgeführt werden⁹⁾. Eine Konsequenz hiervon ist, daß entgegen der kleineren Elektronegativitäts-Differenz die CS-„Doppel“-Bindung als weitgehend „aufgerichtet“ angenommen wird. Unter dieser Annahme interpretierte experimentelle Befunde sind:

⁹⁾ S. McKenzie in Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium, a Specialist Periodic Report of the Chemical Society (Senior Reporter D. H. Reid), London 1970, S. 181 ff., und dort angegebene Literatur-Hinweise.

a) Dimethylthioketon ist im Gegensatz zu Aceton instabil und polymerisiert; Thiophosgen dimerisiert; Thiocarbonyldifluorid läßt sich leicht anionisch polymerisieren,

b) nucleophile Substitutionen verlaufen allgemein rascher,

c) Thioketon/Thioenol-Tautomeriegleichgewichte sind stärker zur Enol-Form verschoben als bei den entsprechenden Sauerstoff-Analogen,

d) die Methylierung von Thioharnstoff erfolgt nicht wie bei Harnstoff an den Stickstoff-Atomen, sondern unter Verschiebung der Mehrfachbindung am Thiocarbonyl-Schwefel,

AgF wird zu $(F_3CS)Ag$, FCl zu F_3CSCI^* addiert, und

e) viele andere mehr^{10,11}.

Die postulierte Aufrichtung der CS-Doppelbindung konnte vorstehend erstmals an der unveränderten C—S-Valenzschwingungsfrequenz im PE-Spektrum von F_2CS nachgewiesen werden (vgl. Tab. 2). Die mit steigender Chlor-Substitution zunehmende Differenz $\nu-\nu^\oplus$ (Tab. 4) wird durch die CNDO/2- π -Bindungsordnungen ($p_\pi^{CNDO/2}$) reproduziert. Die bekannten Kraftkonstanten k_{CS} der Thiocarbonylhalogenide⁷⁾ (Tab. 4) steigen demgegenüber von Cl_2CS zu F_2CS an und suggerieren daher in dieser Richtung zunehmende Anteile der σ -Bindungsordnungen, was von unseren, an den π -Systemen überprüften CNDO/2-Rechnungen allerdings nicht wiedergegeben wird.

Tab. 4. Valenzschwingungs-Differenzen zwischen Grund- und Kationen-Zustand ($2B_1$) $\nu-\nu^\oplus$, CNDO/2- π -Bindungsordnungen $p_\pi^{CNDO/2}$ und Kraftkonstanten k_{CS} der Thiocarbonylhalogenide

	$F_2C=S$	$\begin{matrix} F \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} = S$	$Cl_2C=S$
$\nu-\nu^\oplus$	~ 0	~ 180	~ 340 (cm ⁻¹)
$p_\pi^{CNDO/2}$	0.265	0.273	0.280
k_{CS} ⁷⁾	6.27	5.74	5.33 (mdyn · Å ⁻¹)

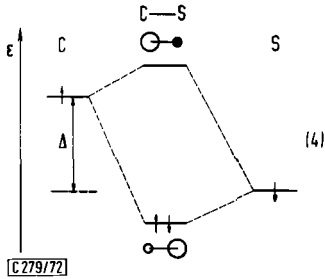
Die Eigenschaften der Thiocarbonyl-Verbindungen können weitgehend mit folgendem vereinfachten Modell interpretiert werden, welches sich aus den CNDO/2-Rechnungen ableiten läßt: Informativ sind insbesondere die Diagonalelemente der Hartree/Fock-Matrix (Tab. 3), aus denen für die Konstruktion des qualitativen MO-Schemas (4) die Beziehung $a_C > a_S$ entnommen wird.

Die Variation des Slater-Exponenten von Fluor zeigte die starke Polarisierbarkeit des Schwefels. Fluor-Substitution bewirkt daher eine stärkere Absenkung des Schwefel-Ausgangsorbitals und damit über ein vergrößertes Δ einen höheren S-Anteil im besetzten π -Molekülorbital.

*) *Anm. b. d. Korr.* (30. 10. 1972): A. Haas und G. Dahms, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁰⁾ E. Campaigne in *The Chemistry of the Carbonyl Group* (Herausgeber: S. Patai), S. 918 ff., Interscience, New York 1966.

¹¹⁾ R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, *Angew. Chem.* **76**, 157 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 277 (1964).



Außerdem ist für die Stabilität der Thiocarbonyl-Verbindungen die Delokalisierbarkeit der positiven Ladung am Kohlenstoff wichtig: Im Einklang mit der unterschiedlichen π -Donatorfähigkeit von Kohlenstoff-Substituenten sind Verbindungen $X_2C = S$ mit $X = NR_2, OR, F, Ar, Cl$ wesentlich beständiger als solche mit $X = \text{Alkyl}, Br, J$.

Beschreibung der Versuche

Thiophosgen ist käuflich (Schuchardt) und läßt sich durch fraktionierte Kondensation reinigen.

Thiocarbonyldifluorid erhält man aus Thiophosgen durch¹²⁾ Dimerisierung im Sonnenlicht und anschließende Fluorierung mit Antimontrifluorid in Tetramethylsulfon bei $90-100^\circ$ unter Zusatz geringer Mengen $SbCl_5$ zu 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan. Letzteres wird dann in einem Platinrohr bei $475-500^\circ$ pyrolysiert.

Auch *Thiocarbonylfluoridchlorid* erhält man nach bekanntem Verfahren¹³⁾: Dichlorfluormethansulfensäurechlorid wird mit granuliertem Zinn und 28proz. Salzsäure umgesetzt. Dabei bildet sich unter Halogenabspaltung $FCICl_2$, das in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle aufgefangen wird. Auch bei dieser Verbindung erfolgt die Reinigung durch fraktionierte Kondensation. Die Reinheit der Substanzen wurde PE-spektroskopisch gesichert (vgl. Abb. 1).

Die *He(1)-PE-Spektren* wurden mit einem Photoelektronen-Spektrometer Perkin Elmer PS16 aufgenommen und mit Argon geeicht (Halbwertsbreite etwa 25 meV).

Die *CNDO/2-Rechnungen* wurden mit dem QCPE Programm Nr. 141 auf der Univac 1108 im zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt durchgeführt.

¹²⁾ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2589 (1961).

¹³⁾ N. N. Yarovenko und A. S. Wasilleva, J. Gen. Chem. USSR **29**, 3754 (1959).