

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XXXV<sup>1,2)</sup>

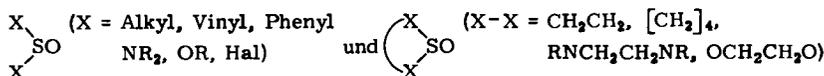
## Sulfoxide X<sub>2</sub>SO – Beispiele für den Nutzen von Korrelationsdiagrammen bei der Diskussion von Substituenteneffekten und von geometrischen Störungen

Hans Bock\* und Bahman Solouki<sup>3)</sup>

Chemische Institute der Universität Frankfurt,  
D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 11. Februar 1974

Die Photoelektronen(PE)-Spektren der Sulfoxide

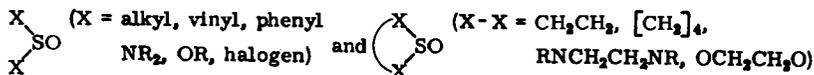


liefern bei Vergleich nicht nur zahlreiche spektroskopische Zuordnungshilfen, sondern erlauben darüber hinaus, Einflüsse der Substituenten X sowie von Geometrieänderungen in Korrelationsdiagrammen zu erfassen. Die zur Diskussion verwendeten qualitativen MO-Modelle lassen sich durch CNDO/2-Rechnungen stützen. Es zeigt sich, daß die „SO-Doppelbindung“ kaum isoliert betrachtet werden kann.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XXXV<sup>1,2)</sup>

Sulfoxides X<sub>2</sub>SO – Examples for the Usefulness of Correlation Diagrams in the Discussion of Substituent Effects and of Geometric Perturbations

The photoelectron (p. e.) spectra of the sulfoxides



on comparison do not only help in the spectroscopic assignment, but render possible to set up correlation diagrams for the effects of the substituents X and of geometry changes. The qualitative MO models used in the discussion are supported by CNDO/2 calculations. Only within a crude approximation the „SO double bond“ might be considered as being isolated.

Von besonderem Nutzen für den Chemiker sind Informationen, die das dynamische Verhalten eines Molekül-Systems unter dem Einfluß von Störungen betreffen. Wie z. B. die vielbenutzten Diagramme nach Walsh<sup>4)</sup> oder Woodward/Hoffmann<sup>5)</sup> belegen,

1) XXXIV. Mitteil.: H. Stafast und H. Bock, Chem. Ber. 107, 1882 (1974).

2) Vgl. H. Bock und B. Solouki, Angew. Chem. 84, 436 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 436 (1972).

3) Teil der Dissertation von B. Solouki, Univ. Frankfurt 1974.

4) A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 1953, 2260; vgl. z. B. auch B. M. Gimarc, J. Amer. Chem. Soc. 93, 593 (1971), oder R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta 24, 132 (1972).

5) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

lassen sich mit solchen Korrelationen nicht nur zahlreiche Einzelbefunde verstehen und einordnen, sondern auch Erwartungswerte für noch unbekannte Derivate oder chemisch verwandte Verbindungen abschätzen. Zur Aufstellung und/oder Überprüfung von Orbital-Korrelationsdiagrammen ist die PE-Spektroskopie gut geeignet<sup>6)</sup>, da alle Ionisierungsenergien  $IE_n$  von Molekülen gemessen und über *Koopmans'* Theorem  $IE_n \equiv -\epsilon_j^{SCF}$  berechneten (SCF) Orbitalenergien  $-\epsilon_j^{SCF}$  zugeordnet werden können. Im folgenden sollen als weiteres Beispiel für den Nutzen von Korrelationsdiagrammen die PE-Spektren verschiedenartig substituierter und teils ringgeschlossener Sulfoxide  $X_2SO$  vergleichend diskutiert werden.

### 1. Ausgangspunkt: Orbitalmodell für $H_2SO$

Sulfoxide  $X_2SO$  besitzen ein pyramidales Molekülgerüst von höchstens  $C_s$ -Symmetrie. Ein Vergleich bekannter Strukturen zeigt:



| X                                |     | $\angle XSO$ | $\angle XSX$ | $d_{SO}$ (Å) |
|----------------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|
| CH <sub>3</sub>                  | 7)  | 106,7°       | 96,4°        | 1.48         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | 8)  | 106,2°       | 97,4°        | 1.47         |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 9)  | 105,5°       | 96,9°        | 1.48         |
| F                                | 10) | 106,8°       | 92,8°        | 1.41         |
| Cl                               | 11) | 107,3°       | 96,2°        | 1.44         |
| Br                               | 10) | 107,0°       | 96,0°        | 1.45         |
| $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$       | 12) | 111,0°       | 48,7°        | 1.48         |
| $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$       | 13) | 104,5°       | 102,0°       | 1.44         |

Wie ersichtlich, stimmen die Winkel mit Ausnahme der Ringverbindungen nahezu überein, so liegen die  $\angle XSO$  zwischen 106 und 107° und die  $\angle XSX$  zwischen 93 und 97°. Auch der Abstand  $d_{SO}$  ändert sich nur geringfügig und in einer von anderen Doppelbindungen her bekannten Weise (vgl. z. B.  $d_{C=C}$  in  $C_2(\text{CH}_3)_4$  1.34 Å und in  $C_2F_4$  1.31 Å<sup>10)</sup>).

Angesichts der nur geringen strukturellen Unterschiede sind die Differenzen in den charakteristischen Ionisierungsenergien der einzelnen Derivate relativ groß:  $IE_1$  liegt zwischen 8.18 und 12.58 eV und  $IE_2$  zwischen 9.06 und 14.0 eV und die Differenzen  $IE_2 - IE_1$  zwischen 0.12 und 1.65 eV<sup>2)</sup>.

6) Vgl. z. B. folgende Zusammenfassungen: 6a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London New York Sydney Toronto 1970. — 6b) C. R. Brundle und M. B. Robin in F. C. Nachod und J. J. Zuckerman, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Bd. III, S. 1ff., Academic Press, New York 1971. — 6c) H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973).

7) R. Thomas, C. B. Shoemaker und K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **21**, 12 (1966).

8) S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **10**, 417 (1957).

9) I. Hargittai und L. V. Vilkov, *Acta Chim. (Budapest)* **63**, 143 (1970).

10) *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. No. 11, Chem. Soc., London 1958.

11) I. Hargittai, *Magy. Kem. Foly.* **74**, 596 (1968).

12) S. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 663 (1969).

13) B. A. Arbutov, V. A. Naumov, N. M. Zaripov und L. D. Pronicheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **195**, 1333 (1970).

Als einfachster Ausgangspunkt für eine Diskussion dieser elektronischen Unterschiede in den strukturell ähnlichen Sulfoxid-Derivaten sowie von Geometrieänderungen in Ring-Sulfoxiden sei das noch unbekannte Molekül  $\text{H}_2\text{SO}^{14)}$  gewählt. Ein MO-Modell für das komplizierte Sulfoxid-System läßt sich auf folgende Weise gewinnen: Wie die pyramidale Struktur der Sulfoxide zeigt, umgeben den Schwefel 10 Valenzelektronen, die sich auf das Schwefel-Elektronenpaar  $n_S$  sowie das Sauerstoff-Elektronenpaar  $n_O$  und die Bindungen  $\pi_{SO}$ ,  $\sigma_{SO}$  sowie zwei  $\sigma_{SH}$  verteilen. In Analogie zu *Walsh*<sup>4)</sup> beginnt man zweckmäßig mit Linearkombinationen der beiden Wasserstoff-Bindungen  $\sigma_{SH}^+$  und  $\sigma_{SH}^-$ , die den Symmetrierassen  $a'$  und  $a''$  angehören. Ebenfalls symmetrisch zur Spiegelebene sind die  $a'$ -Molekülorbitale, welche die Elektronenpaare  $n_S$  und  $n_O$  sowie die Bindungen  $\sigma_{SO}$  beschreiben; ferner die Schwefel-3d-Orbitale  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{yz}$  (Abb. 1). Antisymmetrisch zur Molekülebene sind außer  $\sigma_{SH}^-$

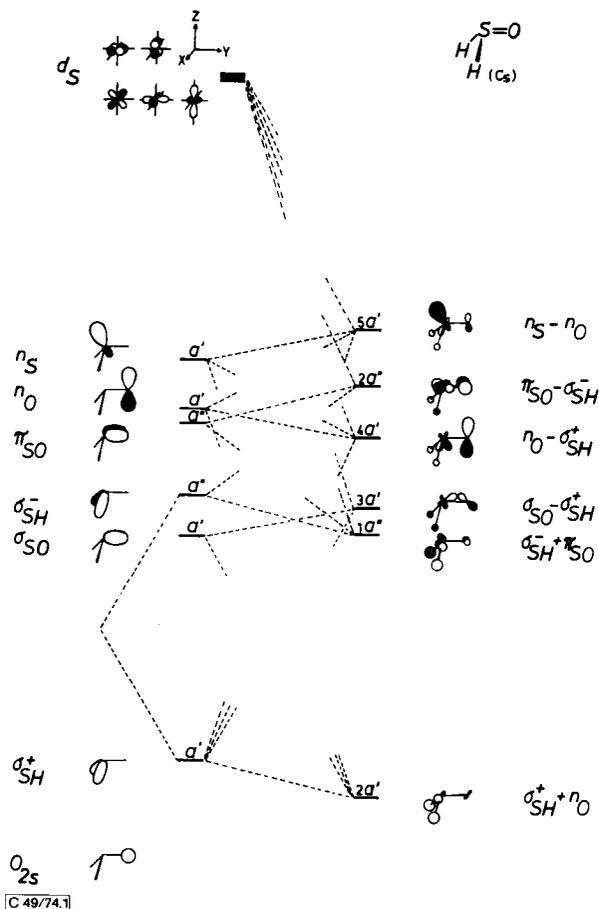


Abb. 1. Qualitative Basisorbitale und nach CNDO/2 berechnete Orbitaldiagramme für  $\text{H}_2\text{SO}$

<sup>14)</sup> Vgl. hierzu die ab initio-Rechnungen von *A. Rauk* und *J. G. Czizmadia*, *Can. J. Chem.* **46**, 1205 (1968).

und  $\pi_{SO}$  die  $a''$ -Orbitale  $d_{xz}$  und  $d_{xy}$ . Die in Abb. 1 angedeutete Mischung zwischen jeweils allen Ausgangsorbitalen gleicher Symmetrierasse führt zu den rechts eingezeichneten Orbitaldiagrammen, die nach CNDO/2 unter Einschluß aller Schwefel-3d-Orbitale berechnet werden.

Auffällig ist in den Orbitaldiagrammen insbesondere die Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren  $n_S$  und  $n_O$ , zwischen  $n_O$  und  $\sigma_{SH}^+$  sowie zwischen  $\pi_{SO}$  und  $\sigma_{SH}^-$ . Es ist daher zu erwarten, daß – außer drastischen Geometrieänderungen bei Ringschluß – auch jeder Substituent diese Wechselwirkungen in charakteristischer Weise beeinflusst. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in der anschließenden Diskussion die Substituenten nach drei Typen – Alkyl- und Arylgruppen, OR und  $NR_2$ , Halogene – unterteilt.

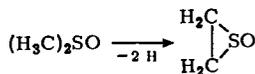
## 2. Alkyl-, vinyl- und arylsubstituierte Sulfoxide

Charakteristische PE-Spektren von Sulfoxiden zeigen die Abbildungen 2 und 3; die vertikalen Ionisierungsenergien enthält die Tab. 1.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) für alkyl-, vinyl- und arylsubstituierte Sulfoxide

|           | $n_S$ | $\pi_{SO}$ | $n_O$  | Weitere Bandenmaxima |        |        |        |
|--|-------|------------|--------|----------------------|--------|--------|--------|
| X = Y = $CH_3$   | 9.01  | 10.17      | 12.57  | 13.40                | 13.9   | 15.35  |        |
| X, Y = $-CH_2CH_2-$  | 9.66  | 9.78       | 12.91  | 13.30                | 15.9   | 16.8   |        |
| X = Y = $C_2H_5$   | 8.76  | 9.83       | 12.18  | 12.5                 | 14.2   | 16.0   |        |
| X, Y = $-[CH_2]_4-$  | 8.77  | 9.75       | 11.99  | 12.2                 | 12.9   | 14.8   |        |
| X = Y = $C_3H_7$   | 8.60  | 9.69       | 11.9   | 13.55                | 15.6   |        |        |
| X = Y = $CH(CH_3)_2$   | 8.46  | 9.52       | 11.80  | 12.4                 | 13.9   | 15.4   |        |
| X = Y = $C(CH_3)_3$  | 8.18  | 9.20       | 11.20  | 12.80                | 15.0   |        |        |
|  | $n_S$ | $IE_2$     | $IE_3$ | $IE_4$               | $IE_5$ | $IE_6$ | $IE_7$ |
| X = $CH_3$ , Y = $CH=CH_2$   | 9.02  | 10.22      | 10.80  | 12.99                | 13.0   | 14.4   |        |
| X = $CH_3$ , Y = $C_6H_5$  | 8.79  | 9.6        | 9.68   | 10.1                 | 12.3   | 14.3   |        |
| X = Y = $C_6H_5$   | 8.58  | 9.54       | 9.54   | 9.54                 | 9.54   | 10.1   | 12.1   |
| x, y =  | 8.43  | 8.59       | 9.28   | 9.58                 | 10.09  | 10.29  | 12.7   |

Als erstes Beispiel sei der formale Ringschluß von Dimethylsulfoxid zu Äthylen-sulfoxid



näher betrachtet: Nach den Strukturdaten (1) wird dabei vor allem der Winkel  $\angle CSC$  von  $96.4$  auf  $48.7^\circ$  verengt. Nach qualitativen MO-Argumenten (vgl. l. c.<sup>2)</sup> oder auch Abb. 1) erwarten wir, daß diese Winkelverengung unter anderem wegen der stärkeren bindenden Wechselwirkungen zwischen den  $\sigma_{SC}$ -Orbitalanteilen das  $n_S$ -Molekülorbi-

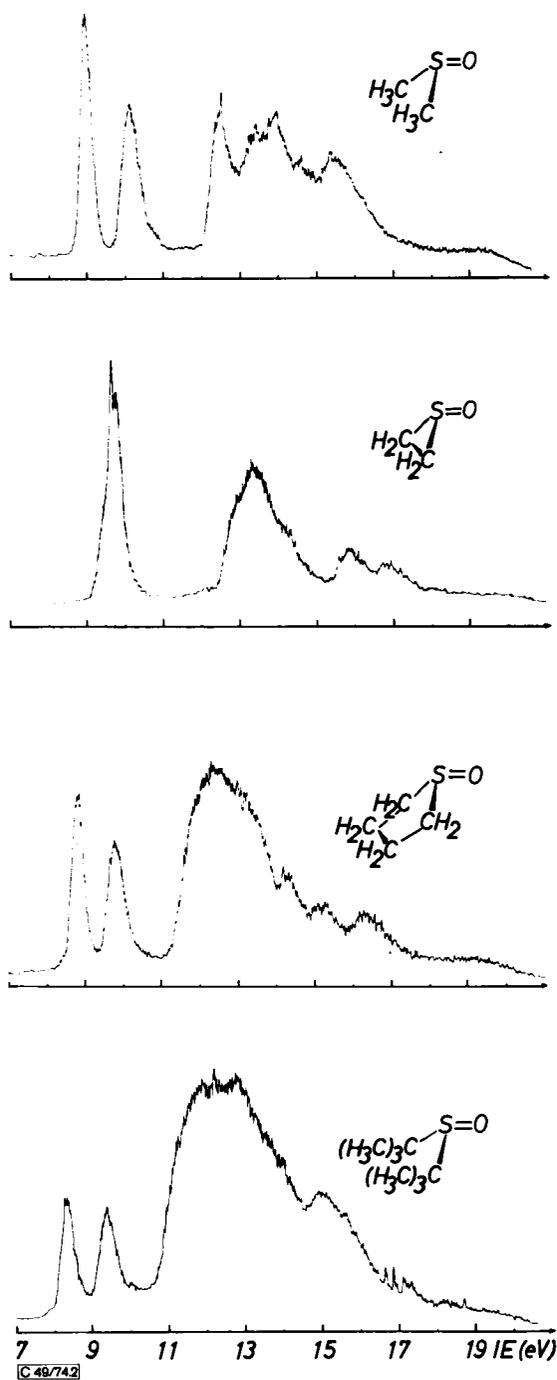


Abb. 2. PE-Spektren von Dimethyl-, Äthylen-, Tetramethylen- und Di-*tert*-butylsulfoxid  
Chemische Berichte Jahrg. 107

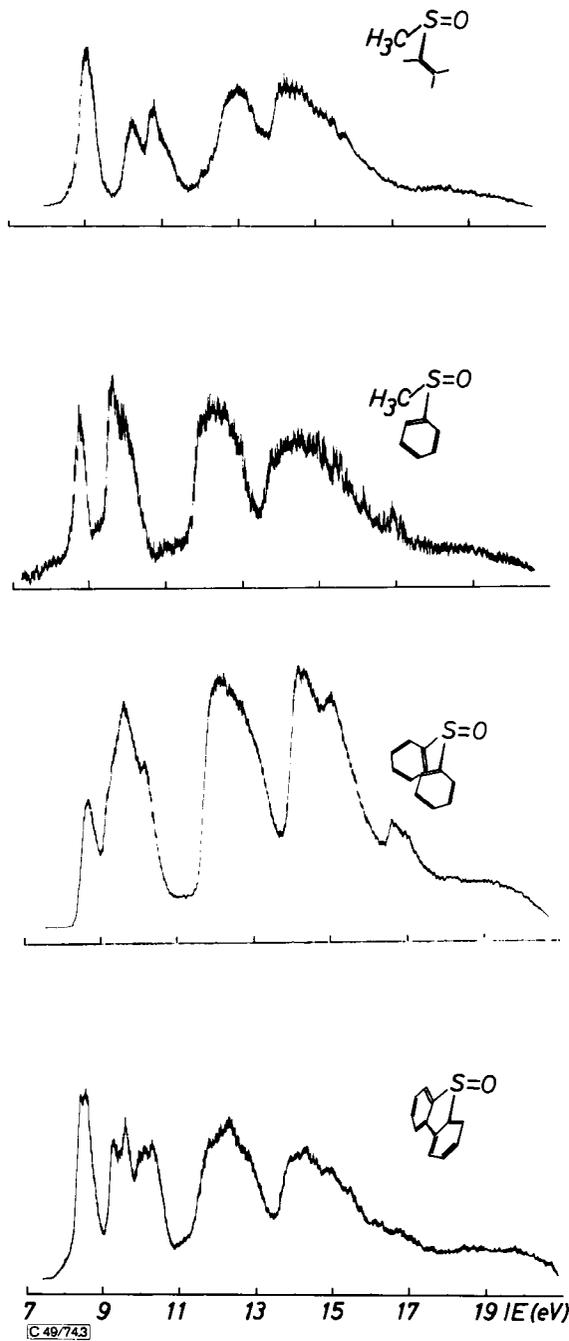


Abb. 3. PE-Spektren von Methylvinyl-, Methylphenyl-, Diphenyl- und 2,2'-Biphenylylen-sulfoxid

tal absenken, das  $\pi_{SO}$ -Molekülorbital wegen der stärkeren antibindenden Wechselwirkung dagegen anheben sollte. Ein nach CNDO/2 mit den Strukturdaten (1) berechnetes Korrelationsdiagramm (Abb. 4) sagt sogar voraus, daß die beiden ersten PE-Banden des Dimethylsulfoxids wegen dieser gegenläufigen Beeinflussung bei dem formalen Ringschluß zusammenfallen müßten.

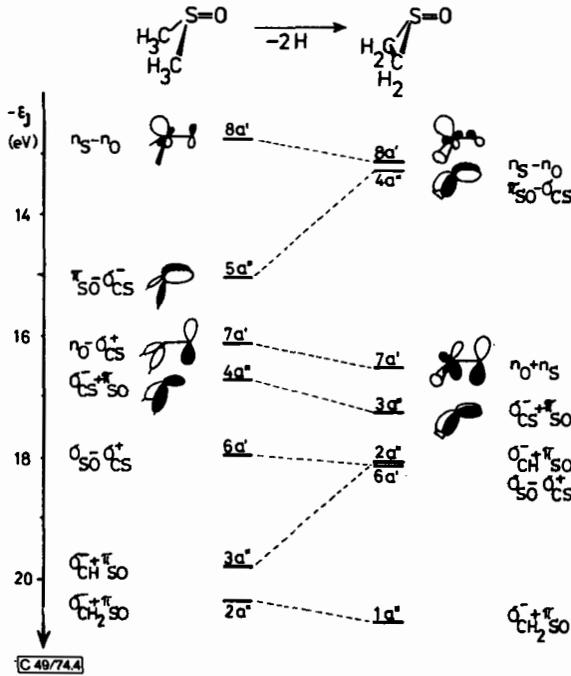


Abb. 4. CNDO/2-Korrelationsdiagramm für den formalen Ringschluß Dimethylsulfoxid  $\xrightarrow{-2H}$  Äthylsulfoxid mit Orbitaltypen

Die anschließende Synthese der Verbindung durch Oxidation von Äthylsulfid mit Natriummetaperjodat<sup>15)</sup> und Aufnahme des PE-Spektrums (Abb. 2) bestätigte die Voraussage aus dem Korrelationsdiagramm. Dieses gibt darüber hinaus richtig wieder, daß die dritte Ionisierungsenergie des Dreiring-Sulfoxids relativ zum Dimethylderivat erhöht sein sollte – entsprechend dem Absinken des  $n_O$ -Molekülorbitals infolge ebenfalls verstärkter bindender  $\sigma$ -Wechselwirkung (Abb. 1 und 4).

Die Zuordnung der deutlich erkennbaren Banden des Dimethylsulfoxid-PE-Spektrums nach der berechneten CNDO/2-Orbitalreihenfolge (Abb. 4) wird daher außer der Bandenform<sup>6)</sup> –  $n_S$ -Bande relativ steil und unsymmetrisch,  $\pi_{SO}$  breiter und nahezu symmetrisch – vor allem durch das vorausgesagte dynamische Verhalten des Systems bei geometrischer Störung gesichert.

Hiervon ausgehend lassen sich auch die Ionisierungsenergien weiterer Dialkylsulfoxide diskutieren, die unerwartet große Unterschiede zeigen (Abb. 5): So wird bei Austausch  $CH_3 \rightarrow C(CH_3)_3$  die  $n_S$ -Bande um 0.83 eV und die  $\pi_{SO}$ -Bande um 0.97 eV

<sup>15)</sup> G. E. Harzell und J. N. Paige, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2616 (1966).

verschoben (Abb. 5). Diese Bandenverschiebungen sind größer als die Differenzen  $IE_1(R = \text{CH}_3) - IE_1(R = \text{C}(\text{CH}_3)_3)$  bei anderen Verbindungen, z. B. betragen sie für  $R = \text{Br}$  0.58 eV<sup>16)</sup>, für  $\text{RSR}$  0.59 eV<sup>17)</sup> oder für  $\text{RHC}=\text{CH}_2$  0.79 eV<sup>6c)</sup>.

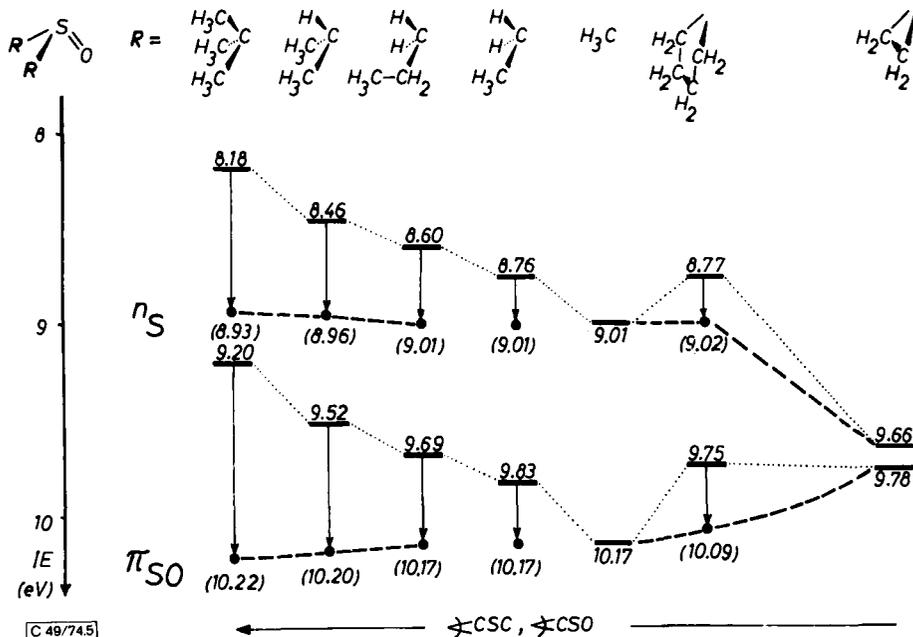


Abb. 5.  $n_S$ - und  $\pi_{SO}$ -Ionisierungsenergien von Dialkylsulfoxiden

Die hyperkonjugative und/oder induktive Destabilisierung der beiden obersten Molekülorbitale  $n_S$  und  $\pi_{SO}$  läßt sich durch Vergleich von Methyl-, Äthyl- und n-Propyl-Derivaten abschätzen, welche gleiche Gerüstgeometrie  $\text{C}_2\text{SO}$  aufweisen sollten. Nach Tab. 1 erniedrigt eine  $\beta$ -ständige Methylgruppe die Ionisierungsenergien  $IE(n_S)$  um  $(9.01 - 8.76)/2 = 0.125$  eV und  $IE(\pi_{SO})$  um  $(10.17 - 9.83)/2 = 0.17$  eV. Für  $\gamma$ -ständige Methylgruppen im n-Propylderivat resultieren analog  $\Delta IE(n_S) = 0.08$  eV und  $\Delta IE(\pi_{SO}) = 0.09$  eV. Die um diese Inkremente korrigierten Ionisierungsenergien sollten dann nur noch die geometrische Störung des  $\text{C}_2\text{SO}$ -Gerüsts widerspiegeln. Tatsächlich liegen die so erhaltenen und in Abb. 5 eingeklammert eingetragenen Werte auf Kurven, wie man sie als Leitlinien in einem winkelabhängigen Korrelationsdiagramm für Dimethylsulfoxid<sup>2)</sup> findet (Abb. 6).

Winkelaufweitung vergrößert die Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien, da das Schwefel-Elektronenpaar zunehmend p-Charakter gewinnt und das  $\pi_{SO}$ -System eingeebnet günstiger wird. Abb. 6 zeigt ferner, wie stark die bindende oder antibindende  $\sigma_{SC}$ -Beimischung zum  $\pi_{SO}$ -Orbital ist; so folgen die Leitlinien  $4b_1 \rightarrow 5a''$  und  $3b_1 \rightarrow 4a''$  gleicher irreduzibler Darstellung der „non crossing rule“<sup>18)</sup>. Ein Ver-

<sup>16)</sup> J. A. Hashmall und E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **82**, 320 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 305 (1970).

<sup>17)</sup> H. Bock und G. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 150 (1972), sowie *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974).

<sup>18)</sup> Vgl. z. B. C. A. Coulson, *Chem. Brit.* **4**, 113 (1968).

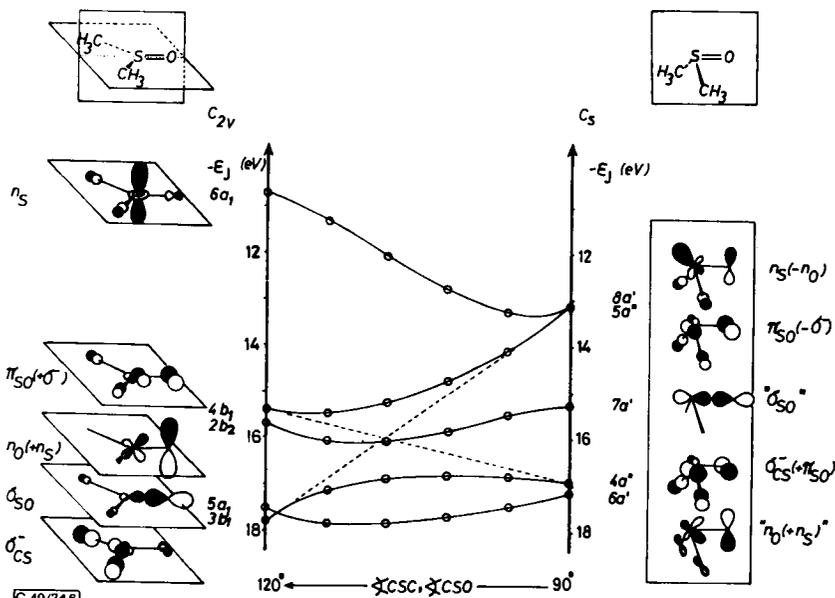
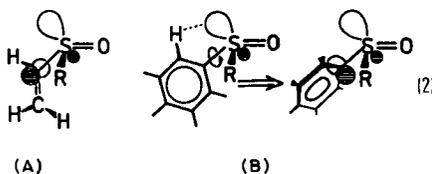


Abb. 6. CNDO-Korrelationsdiagramm für Winkeländerungen im  $C_2SO$ -Gerüst von Dimethylsulfoxid (o berechnete Eigenwerte)

gleich der Abbildungen 4 und 6 erlaubt den Rückschluß, daß das Zusammenfallen der ersten beiden PE-Banden im Dreiring-Sulfoxid überwiegend auf Veränderungen im  $C_2SO$ -Gerüst zurückzuführen und daher ebenfalls anhand der CNDO-Orbitaldiagramme für die Dimethylsulfoxid-Konfigurationen zu verstehen ist.

Die  $n$ - und  $\pi$ -Ionisierungsenergien vinyl- und aryl-substituierter Sulfoxide (Abb. 3 u. Tab. 1) sind im Übersichtsdiagramm (Abb. 7) zusammengestellt.

Relativ zu Dimethylsulfoxid sind im Methylvinylsulfoxid die  $n_S$ - und  $\pi_{SO}$ -Ionisierungsenergien konstant; dagegen ist relativ zu Äthylen ( $IE_\pi = 10.51 \text{ eV}^{6a}$ ) die  $\pi_{CC}$ -Ionisierungsenergie erhöht. In den Phenyl-Derivaten bleibt  $\pi_{SO}$  (nach Korrektur durch Bandenanalyse) angenähert konstant, dagegen verschieben sich sowohl  $n_S$  wie auch  $\pi_{\text{Benzo}}$ . Im 2,2'-Biphenylsulfoxid ändern sich schließlich alle Ionisierungsenergien relativ zu den Vergleichsverbindungen. Wiederum lassen sich diese Befunde auf induktive und/oder konjugative Wechselwirkungen zurückführen. So könnte man die unveränderte  $n_S$ -Ionisierungsenergie von Methylvinylsulfoxid dadurch erklären, daß sich z. B. induktive Absenkung von  $n_S$  und konjugative Aufspaltung  $n_S/\pi_{CC}$  kompensieren. Nach Kalottenmodellen sollten jedoch in der Vorzugskonformation A in (2) Schwefel-Elektronenpaar und Äthylen- $\pi$ -System nahezu senkrecht aufeinanderstehen,



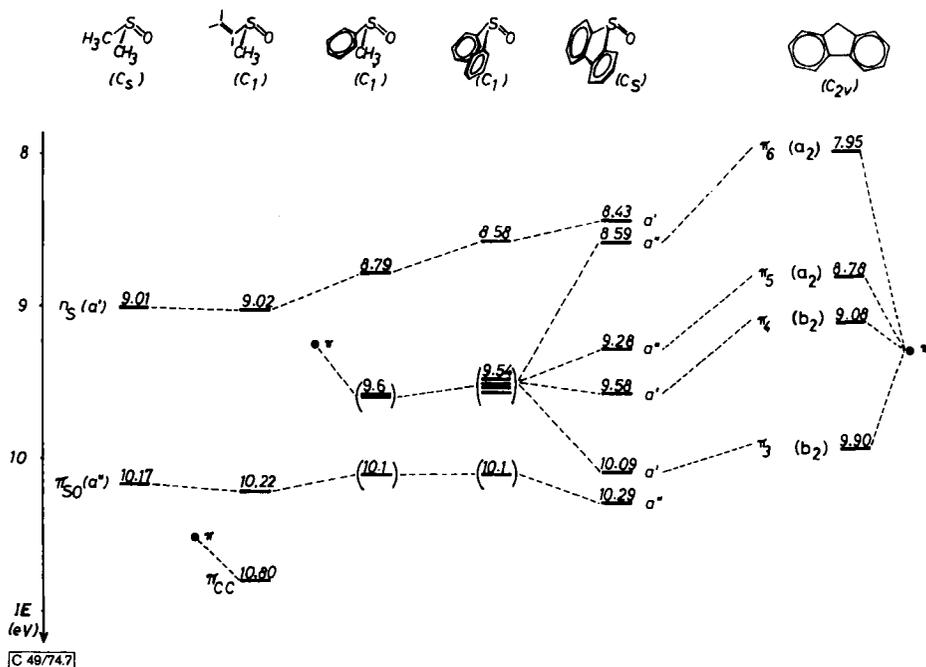
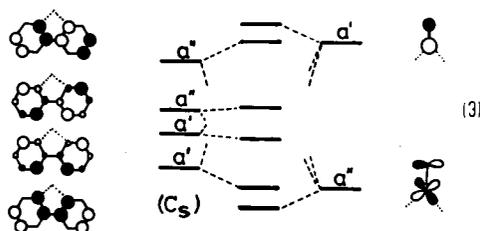


Abb. 7.  $n$ - und  $\pi$ -Ionisierungsenergien vinyl- und aryl-substituierter Sulfoxide sowie von Fluoren<sup>19)</sup>

und die Absenkung von  $\pi_{CC}$  bei konstantem  $n_S$  wäre z. B. mit einer  $\pi$ -Rückbindung in unbesetzte Schwefel-d-Orbitale zu erläutern. Im Falle der Phenyl-Derivate erscheint wegen des kurzen Abstandes zum *ortho*-ständigen Wasserstoff eine Verdrehung des Benzolringes aus der Ebene des Schwefel-Elektronenpaares günstig (B in (2)); für Diphenylsulfoxid ergibt die Röntgenstrukturanalyse übereinstimmend einen Winkel von  $82^\circ$  zwischen den Ringebenen<sup>10)</sup>. Bei der resultierenden  $C_1$ -Symmetrie können alle Bindungorbitale mischen. Aus Abb. 7 folgt, daß Ringverdoppelung das Orbital mit überwiegendem  $n_S$ -Anteil in etwa additiv anhebt. Übersichtlicher wird die Aufspaltung bei 2,2'-Biphenylsulfoxid (Abb. 3), in dem die Ringverdrehung nahezu aufgehoben sein dürfte. Als Ausgangspunkt für die Bandenzuordnung eignet sich die in Abb. 7 ebenfalls eingetragene  $\pi$ -Aufspaltung von Fluoren<sup>19)</sup>, die durch symmetriergerechte Kombination der symmetrischen und antisymmetrischen Benzolorbitale sowie hyperkonjugative Destabilisierung der resultierenden  $b_2$ -Molekülorbitale zu erklären ist. Bei Übergang zu 2,2'-Biphenylsulfoxid wird die Symmetrie auf  $C_s$  erniedrigt. Zugleich werden in den Fünfring zwei längere CS-Bindungen eingeführt, wodurch die Gesamt- $\pi$ -Aufspaltung relativ zu Fluoren  $\Delta\pi = 9.90 - 7.95 = 1.95$  eV sinken sollte. Konjugative Wechselwirkungen sind zusätzlich zwischen  $n_S(a')$  und den symmetrischen Ringkombinationen  $\pi(a')$  sowie zwischen  $\pi_{S0}(a'')$  und den antisymmetrischen Ringkombinationen  $\pi(a'')$  möglich:  $n_S$  wird weiter angehoben,  $\pi_{S0}$  abgesenkt:

<sup>19)</sup> J. P. Maier und D. W. Turner, Discuss. Faraday Soc. **54**, 149 (1972).



Für eine detaillierte Diskussion sind auch tieferliegende Orbitale wie  $n_O(a')$  zu berücksichtigen, doch wird hierdurch die Orbitalreihenfolge – wie CNDO-Rechnungen belegen – nicht geändert.

Insgesamt zeigt die Korrelation vinyl- und aryl-substituierter Sulfoxide in Abb. 7 – obwohl die Diskussion durch die geringe Symmetrie der meisten Derivate erschwert wird – daß in bestimmten Konformationen  $n_S/\pi$ -Wechselwirkungen erfolgen, welche die  $n_S$ -Ionisierungsenergie erniedrigen. Die  $\pi_{SO}$ -Ionisierungsenergie bleibt dagegen nahezu konstant, da der Winkel zwischen den  $\pi_{SO}$ - und  $\pi_{CC}$ -Teilsystemen in der Regel mehr als  $70^\circ$  beträgt, und wird lediglich im 2,2'-Biphenylsulfoxid durch die dort mögliche „Spirokonjugation“ erhöht.

### 3. RO- und $R_2N$ -substituierte Sulfoxide

Für Sulfoxid-Derivate  $(RX)_2SO$ , in denen die Schwefelnachbarn X je ein Elektronenpaar  $n_X$  tragen, ist das  $H_2SO$ -Orbitalschema (Abb. 1) sinngemäß zu erweitern. Liegen die  $n_X$ -Ausgangsorbitale unter  $n_S$  und  $\pi_{SO}$ , so ergeben sich die symmetriegerechten Kombinationen der Abb. 8.

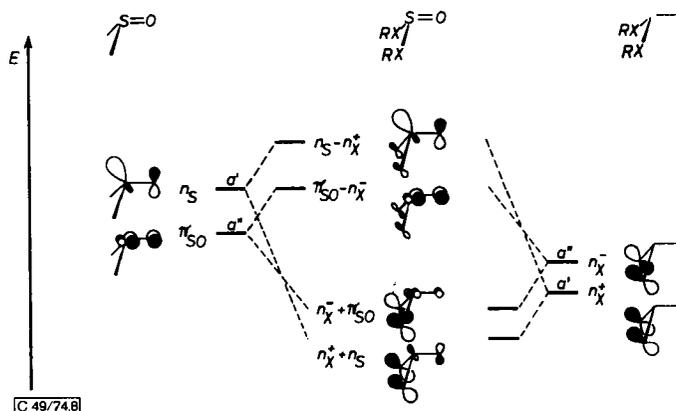


Abb. 8. Qualitatives MO-Schema für Sulfoxid-Derivate  $(RX)_2SO$  mit Elektronenpaaren  $n_X$  für  $IE(n_X) > IE(\pi_{SO})$

Eine räumliche Wechselwirkung zwischen geminalen Elektronenpaaren  $n_X$  („through space interaction“<sup>20)</sup> läßt sich mit Linearkombinationen  $n_X^+$  und  $n_X^-$  beschreiben; vgl. z. B. l. c.<sup>21)</sup>. Bei Sulfoxiden mit  $C_s$ -Symmetrie liefert weitere symme-

<sup>20)</sup> R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971).

<sup>21)</sup> K. Wittel und H. Bock, *Chem. Ber.* **105**, 3685 (1972); H. Stafast und H. Bock, *Z. Naturforsch.* **28b**, 746 (1973).

trierechte Kombination mit  $n_S$  ( $a'$ ) sowie  $\pi_{SO}$  ( $a''$ ) vier Molekülorbitale. Die Beiträge der einzelnen Aufspaltungen hängen dabei nicht nur vom energetischen Abstand der Ausgangsorbitale ab, sondern vor allem von ihrer Überlappung. Die zahlreichen wechselseitigen Abhängigkeiten lassen sich wiederum vorteilhaft anhand eines Korrelationsdiagrammes erläutern. Hierzu sind in Erweiterung des einfachen Beispiels  $H_2SO$  (Abb. 1) für schweflige Säure  $(HO)_2SO$  umfangreiche CNDO/2-Rechnungen mit *Koopmans*-Korrekturen<sup>22)</sup> durchgeführt worden: Schrittweise Drehung der OH-Gruppen um jeweils  $10^\circ$  ergibt, daß Minima der Gesamtenergie nur bei gleichsinniger Rotation gefunden werden; alle berechneten Konformationen mit  $C_1$ -Symmetrie erwiesen sich relativ zu solchen mit  $C_s$ -Symmetrie als ungünstiger. Die berechneten Eigenwerte für die  $C_s$ -Konformationen mit Winkeln  $\omega = +60$  bis  $-120^\circ$  zwischen den HOS- und OS=O-Bindungsebenen sind im Korrelationsdiagramm der Abb. 9 zusammengefaßt.

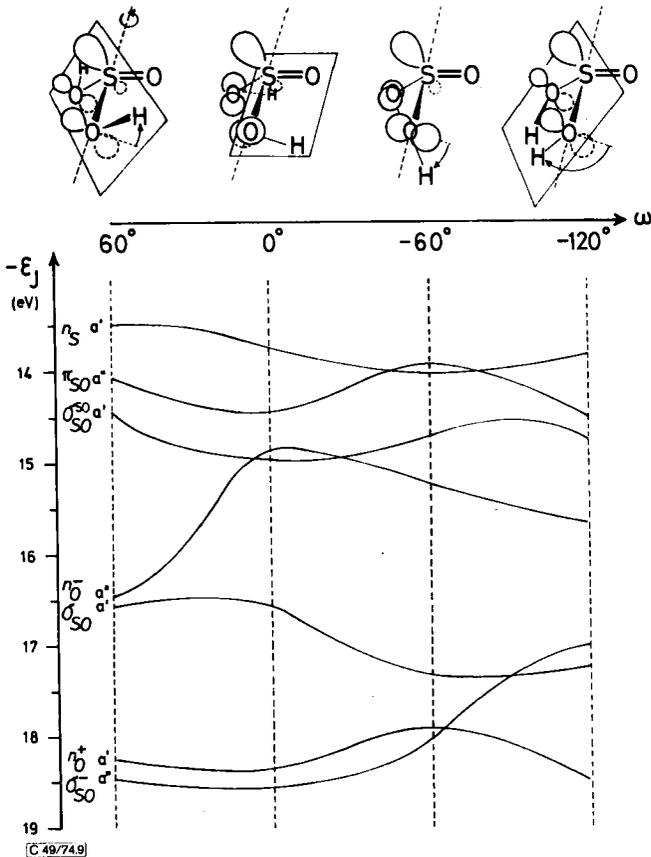
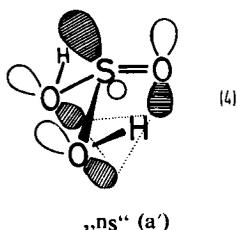


Abb. 9. Korrelationsdiagramm für gleichsinnige Rotation der beiden OH-Gruppen in  $(HO)_2SO$

<sup>22)</sup> Das verwendete Rechenprogramm ist in der Dissertation *K. Wittel*, Univ. Frankfurt 1974, beschrieben.

Ausgangspunkt ist die Konformation mit  $\omega = 0^\circ$ , in der beide Ebenen zusammenfallen, d. h. jeweils die vier Atome H—O—S=O koplanar sind. Verdrillungen um  $\omega = +60$  und  $-120^\circ$  führen zu Konformationen, in denen sich jeweils die fünf Atome H—O—S—O—H in einer Ebene befinden und daher die beiden Sauerstoff-Elektronenpaare parallel zueinander stehen. Nach den Rechnungen ist die maximale Wechselwirkung zwischen den beiden geminalen Sauerstoff-Elektronenpaaren bei  $\omega = -30^\circ$  zu erwarten; ihre Überlappung ist bei  $\omega = -120$  oder  $+60^\circ$  am kleinsten. Die Aufspaltung  $n_S \pm n_O^+$  (Abb. 8) sollte bei koplanarer Stellung der hier benachbarten Elektronenpaare ( $\omega = +30^\circ$ ) am größten, bei gekreuzter Anordnung ( $\omega = -60^\circ$ ) am geringsten sein. Für die Wechselwirkung  $\pi_{SO}/n_O^-$  wird für  $\omega = -90^\circ$  ein Maximum und bei  $\omega = 0^\circ$  ein Minimum vorausgesagt. Die vorstehend charakterisierten Einzeleffekte bestimmen — modifiziert durch zwei in den diskutierten Bereich eingeschobene  $\sigma_{SO}$ -Orbitale — im wesentlichen den Verlauf der Leitlinien des Korrelationsdiagramms (Abb. 9); beispielsweise bewirkt die Drehung von  $\omega = 0^\circ \rightarrow \omega = +60^\circ$  eine geringere Aufspaltung  $n_O^-/n_O^+$ , eine zunehmende Aufspaltung  $\pi_{SO}/n_O^-$  und eine ebenfalls größere Aufspaltung  $n_S/n_O^+$ . Daß letztere nicht bei  $\omega = +30^\circ$ , sondern bei  $\omega = +60^\circ$  ihr Maximum erreicht, läßt sich auf die maximale Überlappung der drei Sauerstoff-Elektronenpaare in dieser Konformation zurückführen:



Diese führt zu einer stärkeren Destabilisierung des hier antibindenden  $a'$ -Orbitals  $n_O^-$  ( $-n_O^+$ ) und damit auch von „n\_S“ ( $a'$ ). In gleicher Weise lassen sich die wechselseitigen Abhängigkeiten für die entgegengerichtete Verdrillung nach negativen  $\omega$ -Werten verstehen.

Korrelationsdiagramme wie das ausführlich diskutierte in Abb. 9 bewähren sich bei der Zuordnung von PE-Spektren: Die frappanten Unterschiede bei den einfachen alkoxy- und dialkylamino-substituierten, offenkettigen und ringgeschlossenen Sulfoxid-Derivaten (Abb. 10) wären sonst nicht interpretierbar.

Für Dialkylsulfite sind keine Strukturbestimmungen bekannt. Abschätzungen nach *Dreiding*-Modellen ergeben für  $(H_3CO)_2SO$  eine Vorzugskonformation mit  $\omega \simeq +60^\circ$ , die sich durch ein Minimum der CNDO-Gesamtenergie stützen läßt. Für das Fünfring-Derivat findet man entsprechend  $\omega \simeq -90^\circ$ . Nach dem Korrelationsdiagramm (Abb. 9), in welchem noch die Methylgruppen-Orbitale zu berücksichtigen wären, erwartet man daher folgende Unterschiede: Dimethylsulfit sollte eine niedrigere erste Ionisierungsenergie aufweisen, und seine ersten PE-Banden voneinander getrennt sein. Bei Äthylensulfid müßten die ersten beiden Banden wie beim Dreiring-Derivat (Abb. 4 bis 6) zusammenfallen, und die Ionisierungsenergien  $IE_1 \simeq IE_2$  sowie  $IE_3$  sollten etwa

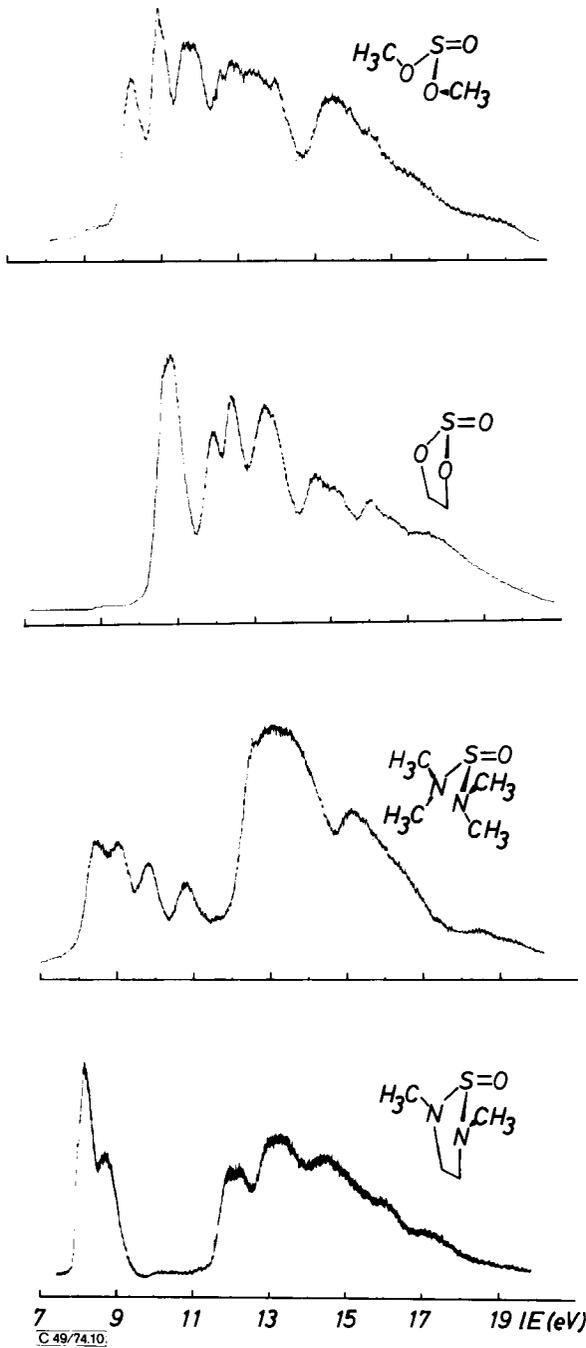
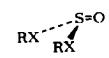


Abb. 10. PE-Spektren von Dimethylsulfit, Äthylensulfit, Bis(dimethylamino)sulfoxid und *N,N'*-Äthylen-*N,N'*-dimethylthionylidiamid

gleich groß sein wie  $IE_2$  sowie  $IE_3$  von Dimethylsulfit. Die PE-spektroskopische Bestätigung (Abb. 10 und Tab. 2) enthält damit nicht nur eine Zuordnung, sondern liefert darüber hinaus Anhaltspunkte für die Struktur der Sulfiten in der Gasphase.

Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) von Alkylsulfiten und Thionylidamiden

|  | $IE_1$ | $IE_2$ | $IE_3$ | $IE_4$ | $IE_5$ | $IE_6$ | $IE_7$ |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| RX = OCH <sub>3</sub>   | 10.25  | 10.95  | 11.60  | 11.90  | 12.80  | 14.0   | 15.5   |
| RX, RX = OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O                                       | 10.93  | 10.93  | 11.96  | 12.48  | 13.33  | 14.6   | 16.1   |
| RX = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 8.53   | 9.06   | 9.82   | 10.82  | 13.1   | 15.1   | 18.5   |
| RX, RX = (CH <sub>3</sub> )NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )   | 8.2    | 8.2    | 8.77   | 12.01  | 12.27  | 13.25  | 14.4   |

Ein völlig analoges Vorgehen — Berechnung eines CNDO-Korrelationsdiagramms unter Berücksichtigung von *Koopmans*-Korrekturen<sup>22)</sup> für die Konformation von Thionylidamid und Vergleich mit den PE-Spektren — erlaubt auch bei dialkylamino-substituierten, offenkettigen und ringgeschlossenen Sulfoxiden die Spektrenzuordnung sowie Rückschlüsse auf die Gasphasen-Struktur (Abb. 11).

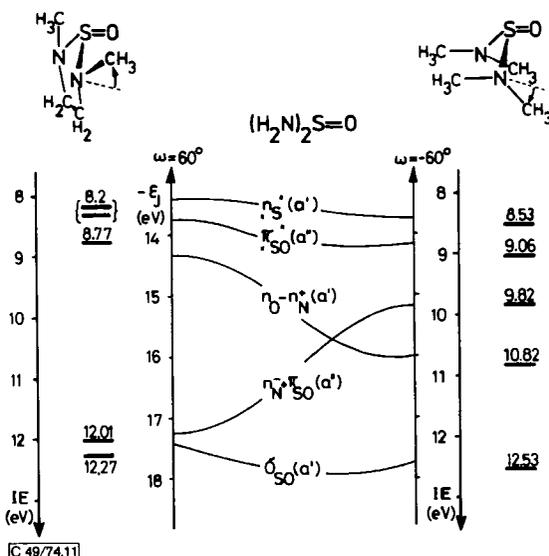


Abb. 11. Vergleich der PE-Ionisierungsenergien von *N,N'*-Äthylen-*N,N'*-dimethylthionylidamid und Bis(dimethylamino)sulfoxid mit den Leitlinien eines CNDO-Korrelationsdiagramms für  $(H_2N)_2SO$ -Konformationen

Die Korrelationsdiagramme für  $(HO)_2SO$  (Abb. 9) und  $(H_2N)_2SO$  (Abb. 11) unterscheiden sich im wesentlichen darin, daß sich die ersten beiden Orbitale nicht kreuzen, und daß die Kreuzung von  $n_O^-(n_N^+)$  mit  $n_O^-(\pi_{SO}^+)$  erst bei negativeren  $\omega$ -Werten erfolgt. Hingewiesen sei auch darauf, daß infolge der zwei jeweils *N*-Substituenten bei den Amino-Sulfoxiden das Ringderivat eine Konformation  $\omega \simeq +60^\circ$  und das unverbrückte Derivat eine Konformation  $\omega \simeq -60^\circ$  aufweisen sollten. Insgesamt läßt

sich der Nutzen von Korrelationsdiagrammen bei der Diskussion schwer überschaubarer konformationsabhängiger Wechselwirkungen dadurch belegen, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, die so verschiedenartigen PE-Spektren von Sulfoxid-Derivaten mit jeweils zwei zusätzlichen Substituenten-Elektronenpaaren  $n_x$  (Abb. 10) zu deuten.

#### 4. Thionylhalogenide

Abschließend soll unter weiterer Verwendung von Korrelationsdiagrammen versucht werden, die bandenreichen PE-Spektren der bekannten Thionylhalogenide (Abb. 12) plausibel zuzuordnen. Gegenüber dem bereits veröffentlichten qualitativen Vergleich geminaler Dichloride und Difluoride<sup>23)</sup>, der auch  $F_2SO$ - und  $Cl_2SO$ -

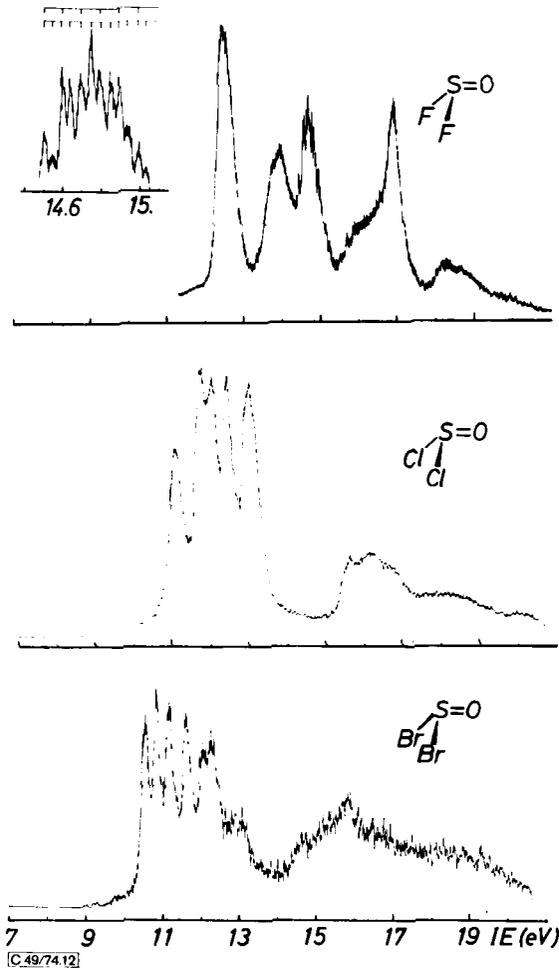


Abb. 12. PE-Spektren der Thionylhalogenide

<sup>23)</sup> D. Chadwick, A. B. Cornfeld, D. C. Frost, F. G. Herring, A. Katrib, C. A. McDowell und R. A. N. McLean in *Electron Spectroscopy* (Editor D. A. Shirley), S. 453, North-Holland Publ., Amsterdam, London 1972.

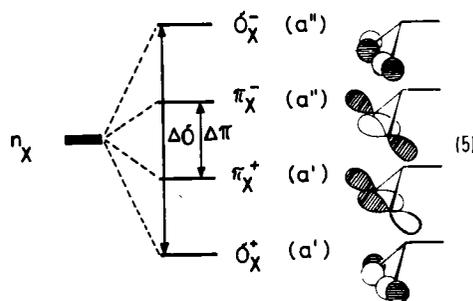
Ionisierungsenergien einschließt und auf den hier nicht näher eingegangen werden soll, stützt sich folgende Diskussion auf umfangreiche Rechnungen: CNDO mit *Koopmans-Korrektur*<sup>22)</sup> für F<sub>2</sub>SO, modifiziertes CNDO für Cl<sub>2</sub>SO und EHMO mit 4s<sub>Br</sub>, 4p<sub>Br</sub> und 3d<sub>S</sub> für Br<sub>2</sub>SO.

Tab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien IE<sub>n</sub> (eV) für X<sub>2</sub>SO mit X = F, Cl, Br

| Verbindung         | IE <sub>1</sub> | IE <sub>2</sub> | IE <sub>3</sub> | IE <sub>4</sub> | IE <sub>5</sub> | IE <sub>6</sub> | IE <sub>7</sub> | IE <sub>8</sub> | IE <sub>9</sub> |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| F <sub>2</sub> SO  | 12.58           | 14.0            | 14.75           | 15.93           | 16.6            | 16.95           | 16.95           | 16.95           | 18.3            |
| Cl <sub>2</sub> SO | 11.07           | 11.89           | 12.15           | 12.53           | 13.1            | 13.1            | 15.70           | 16.25           | 16.6            |
| Br <sub>2</sub> SO | 10.54           | 10.82           | 11.15           | 11.64           | 12.15           | 12.35           | 12.9            | 12.9            | 14.5            |

Bei der Zuordnung des F<sub>2</sub>SO-Spektrums ist der apparatebedingte Intensitätsabfall zu berücksichtigen; so sind unter der vierten Bande vier bis fünf Ionisierungen zu vermuten. In den PE-Spektren von Cl<sub>2</sub>SO und Br<sub>2</sub>SO drängen sich bei niedrigen Ionisierungsenergien sechs PE-Banden statt der drei in dem von F<sub>2</sub>SO.

Ausgangspunkt ist erneut das H<sub>2</sub>SO-Orbitalschema (Abb. 1). Bei der Substitution der Wasserstoffe durch Halogenatome X ist insbesondere zu beachten, daß deren Elektronenpaare – formal aufgeteilt in Komponenten  $\sigma_X$  in der XSX-Ebene und  $\pi_X$  senkrecht dazu – wie in Abb. 9 bereits ausführlich diskutiert, je nach ihrer Überlapung verschieden stark aufspalten:



Von diesen können je nach Symmetrietyp und Überlappung z. B.  $\pi_X^+$  mit  $n_S - n_O$  und  $n_O + n_S$  oder  $\pi_X^-$  mit  $\pi_{SO}$  mischen. Aus den induktiv abgesenkten  $n_S^-$ ,  $\pi_{SO^-}$  und  $n_O^-$ -Orbitalen von H<sub>2</sub>SO gewinnt man so mit den vier Elektronenpaaren  $n_F$  (IE ~ 16 eV) die in Abb. 13 eingezeichnete Energieniveau-Zuordnung für F<sub>2</sub>SO – in voller Übereinstimmung mit den Rechnungen, welche zugleich  $\sigma_{SO^-}$  und  $\sigma_{SF^-}$ -Orbitalzuweisungen liefern.

Wie läßt sich das qualitativ abgeleitete MO-Modell für F<sub>2</sub>SO außer durch die Rechnungen weiterhin stützen? Die dritte PE-Bande zeigt bei sorgfältiger Aufnahme Schwingungseinstrukturen von 800 und 400 cm<sup>-1</sup>, die im Grundzustand von F<sub>2</sub>SO der Streckerschwingung  $\nu_2 = 880$  cm<sup>-1</sup> sowie der Deformationsschwingung  $\nu_4 = 320$  cm<sup>-1</sup> entsprechen und daher eine Zuordnung zum Orbital  $n_O(-n_F^+)$  befürworten. Ein Vergleich mit den ersten drei Ionisierungsenergien von Dimethylsulfoxid zeigt, daß das Elektronenpaar  $n_O$  in F<sub>2</sub>SO eine relativ niedrige Ionisierungsenergie

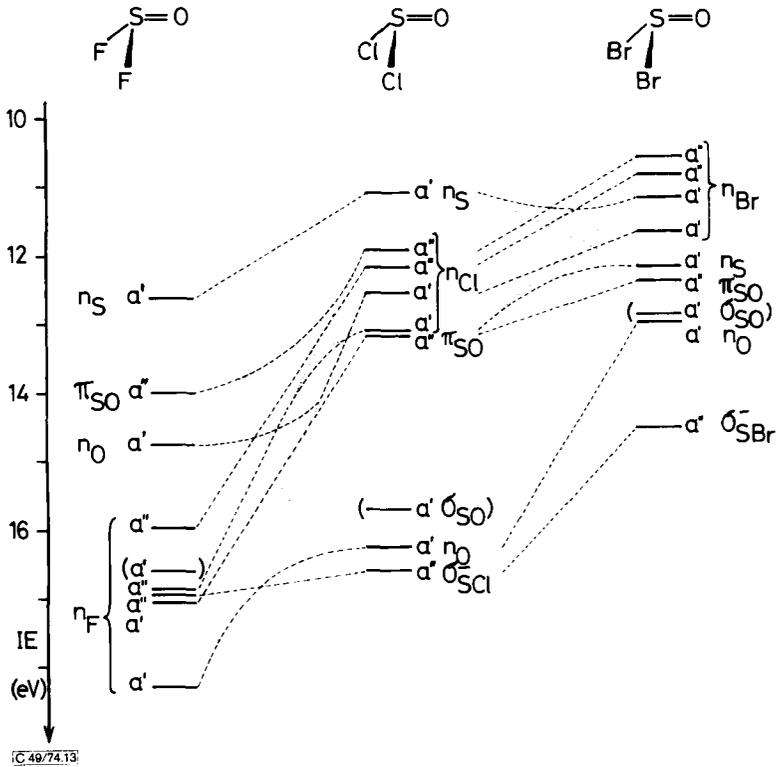
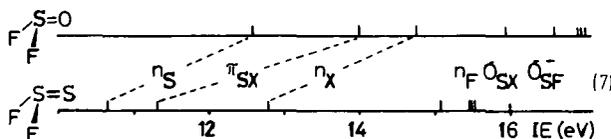


Abb. 13. Korrelationsdiagramm der PE-Ionisierungsenergien von  $F_2SO$ ,  $Cl_2SO$  und  $Br_2SO$  mit Charakterisierung der Orbital-Hauptanteile

aufweist – wie sie bei starker Destabilisierung durch das energetisch nahe  $n_F^+$ -Elektronenpaar-Orbital  $\pi_F^+$  erwartet wird. Die CNDO-Rechnung plazierte dieses entgegen der Sequenz (5) tiefer als  $\sigma_F^+$  und weist relativ große Anteile  $n_S + n_O$  aus.

|              | ns    | $\pi_{SO}$ | $n_O$      |
|--------------|-------|------------|------------|
| $F_2SO$      | 12.58 | 14.00      | 14.75 (eV) |
| $(H_3C)_2SO$ | 9.01  | 10.17      | 12.57 (eV) |
| $\Delta IE$  | 3.57  | 3.83       | 2.18 (eV)  |

Hingewiesen sei in (6) auch darauf, daß das  $\pi_{SO}$ -Orbital wegen der schlechten Überlappung mit den zwar benachbarten, jedoch abgewinkelten Elektronenpaaren  $\pi_F^-$  am wenigsten beeinflusst wird. Für besonders belegkräftig halten wir die Korrelierbarkeit mit den unabhängig zugeordneten PE-Ionisierungsenergien des iso(valenz)-elektronischen, stabilen Isomeren von  $F_2S_2$ <sup>24)</sup>:



<sup>24)</sup> G. Wagner, H. Bock, R. Budenz und F. Seel, Chem. Ber. **106**, 1285 (1973).

Von der plausiblen Zuordnung des  $F_2SO$ -PE-Spektrums aus läßt sich die Korrelation auf  $Cl_2SO$  und  $Br_2SO$  ausdehnen. Dazu sind die  $H_2SO$ -Orbitale, wie in Abb. 13 gezeigt, mit den  $n_{Cl}$ -Elektronenpaaren ( $IE \sim 12.8$  eV) oder den  $n_{Br}$ -Elektronenpaaren ( $IE \sim 11.8$  eV) zu kombinieren. Bei  $Cl_2SO$  führt der Einschub von  $n_{Cl}$  zwischen  $n_S$  und  $\pi_{SO}$  zu einer stärkeren Orbitalmischung, für die entsprechend zweimal das Kreuzungsverbot von Leitlinien zwischen Orbitalen gleichen Symmetrietyps zu beachten ist. Beim Übergang von  $Cl_2SO$  zu  $Br_2SO$  tritt eine weitere Vertauschung  $n_S \rightleftharpoons n_{Br}$  und damit wiederum Orbitalmischung bei Kreuzungsverbot auf. Die in den PE-Spektren beobachteten unterschiedlichen Abstände lassen sich hierdurch weitgehend verstehen: Während das Aufspaltungsmuster der  $a''$ -Orbitale in etwa parallel verschoben wird, verschiebt sich das  $n_S$ -Orbital, welches in  $Cl_2SO$  die niedrigste Ionisierungsenergie aufweist, in  $Br_2SO$  unter die  $n_{Br}$ -Orbitale (Abb. 12 und 13).

Auch für die Halogen-Sulfoxid-Derivate, in denen die Substituenten zwei Elektronenpaare  $n_X$  tragen, erlauben Korrelationsdiagramme die Spektren zuzuordnen und die LCAO-MO-Rechnenergebnisse zu verstehen: Zwar schließen die rotationssymmetrischen Substituenten X konformative Schwierigkeiten aus, doch ist die niedrige  $X_2SO$ -Symmetrie  $C_s$  bei der Interpretation der Einzelbefunde dieser Moleküle mit 26 Valenzelektronen hinderlich.

## 5. Schlußbemerkung: Korrelationsdiagramme und PE-Spektren

Korrelationsdiagramme erlauben eine übersichtliche Darstellung von Molekülstörungen: Sie helfen bei Aufstellung und Ableitung von MO-Modellen (Abb. 1, 8, 13), bei der Erfassung von Substituenteneffekten (Abb. 5, 7, 13) oder Strukturänderungen (Abb. 4, 5, 6, 7, 9, 11) und erlauben so den Vergleich zwischen verwandten Verbindungen (Abb. 4, 5, 11, 13 und (7)) oder mit experimentellen Befunden wie hier den PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien (Abb. 5, 9, 11, 13). Durch die enge Symbiose zwischen Ionisierungsenergien  $IE_n$  und Eigenwerten  $-e_j^{SCF}$  — vermittelt durch das im allgemeinen als gültig angenommene *Koopmans'* Theorem  $IE_n = e_j^{SCF(6)}$  — sind Korrelationsdiagramme daher ein wichtiges Hilfsmittel bei der Zuordnung von PE-Spektren. Andererseits ist die Photoelektronen-Spektroskopie gut geeignet, Korrelationsdiagramme aufzustellen oder zu überprüfen.

Für Förderung und Unterstützung danken wir den *Farbwerken Hoechst AG*, der *Max-Buchner-Stiftung* und dem *Land Hessen*.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung der untersuchten Sulfoxide erfolgte entweder nach bekannten Vorschriften oder in Analogie zu bekannten Synthesewegen. So wurden die Derivate  $X_2SO$  mit  $X = C_2H_5$ ,  $C(CH_3)_3$ ,  $X, X = -CH_2CH_2-$  oder 2,2'-Biphenylsulfoxid durch Oxidation der entsprechenden Alkylsulfoxide mit Acylperoxiden<sup>25)</sup> oder Natriummetaperjodat<sup>15,26)</sup> gewonnen. Methylvinylsulfoxid<sup>27)</sup> wurde aus (2-Hydroxyäthyl)methylsulfid durch Wasserabspaltung

<sup>25)</sup> A. Schöberl und A. Wagner, Methoden der org. Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. 9, S. 210, Thieme Verlag, Stuttgart 1952; sowie dort zitierte Literatur.

<sup>26)</sup> N. J. Leonard und C. R. Johnson, J. Org. Chem. **27**, 282 (1962).

<sup>27)</sup> C. C. Price und R. C. Gillis, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4750 (1958).

und anschließende Peressigsäure-Oxidation erhalten. Bis(dimethylamino)sulfoxid<sup>28)</sup> und *N,N'*-Äthylen-*N,N'*-dimethylthionylidamid lieferte die Umsetzung von Thionylchlorid mit entsprechenden Aminen.

Die Reinheit aller Verbindungen wurde durch NMR-, Massen- und Photoelektronen-Spektren (zeitabhängige Messung von Ionisierungsenergien) sichergestellt.

Die Helium(I)-PE-Spektren registrierte ein Spektrometer Perkin Elmer PS 16. Schwerflüchtige Substanzen wurden über ein geheiztes Einlaßsystem verdampft. Alle Spektren wurden mit der Argon-Linie 15.755 eV (Halbwertsbreite etwa 25 meV) geeicht.

Die CNDO/2-Rechnungen mit und ohne *Koopmans*-Korrekturen<sup>22)</sup> wurden mit der Univac 1108 des zentralen Recheninstitutes der Universität Frankfurt durchgeführt. Die Eignung des verwendeten CNDO/2-Programms, d. h. insbesondere der Schwefelparameter für Berechnungen von Sulfoxiden, läßt sich auch an der brauchbaren Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Dipolmomenten illustrieren, die in Tab. 4 zusammen mit den Gesamtladungen für einige Verbindungen aufgeführt sind.

Tab. 4. CNDO/2-Gesamtladungen sowie berechnete und experimentelle Dipolmomente von Sulfoxid-Derivaten

| <br>X bzw. X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> | S     | O     | Restliche Atome  | Dipolmomente (D) |  |
|---|-------|-------|--|------------------|--|
|   |       |       |  | ber.             | exper.                                     |
| CH <sub>3</sub>   | +0.21 | -0.28 | C -0.11 H +0.05  | 3.9              | 3.9 <sup>29)</sup>                         |
| CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | +0.18 | -0.26 | C -0.06 H +0.05  | 3.48             | 3.72 <sup>30)</sup>                        |
| [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>   | +0.14 | -0.26 | C <sup>1</sup> -0.13 H <sup>1</sup> +0.05<br>C <sup>2</sup> +0.19 H <sup>2</sup> -0.05   | 4.437            |  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | +0.17 | -0.3  | C <sup>1</sup> -0.03 H <sup>1</sup> -0.004<br>C <sup>2</sup> +0.05 H <sup>2</sup> -0.001<br>C <sup>3</sup> -0.01 H <sup>3</sup> -0.003<br>C <sup>4</sup> +0.02 H <sup>4</sup> -0.003<br>C <sup>5</sup> -0.02<br>C <sup>6</sup> -0.02 | 3.73             | 4.02 <sup>31)</sup><br>4.41 <sup>31)</sup> |
|   |       |       |  |                  |  |
| OCH <sub>3</sub>  | +0.38 | -0.35 | O -0.18 H +0.01<br>C +0.14   | 3.76             | 3.65 <sup>32)</sup>                        |
| OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O  | +0.37 | -0.28 | O -0.2 H +0.001<br>C +0.15   | 6.4              |  |
| NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH  | +0.3  | -0.32 | N -0.21 H <sub>C</sub> +0.03<br>C +0.05 H <sub>N</sub> -0.1  | 5.06             |  |

<sup>28)</sup> H. Nöth und P. Schweizer, Chem. Ber. **97**, 1464 (1964); sowie angeführte Literaturzitate.

<sup>29)</sup> W. H. Smyrl, Naval Ordnance Lab. Symp. Ammonia Batteries 6th **1964**, 30.

<sup>30)</sup> S. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 663 (1969).

<sup>31)</sup> H. Lumbroso und G. Montaudo, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 2119.

<sup>32)</sup> B. A. Arbuzow und T. G. Shavsha, Doklady Akad. Nauk SSSR **69**, 41 (1949); vgl. auch B. A. Arbuzow, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 1311.