

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

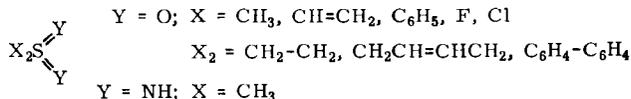
## Schwefelsäure-Derivate $X_2S \begin{smallmatrix} \text{Y} \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ : Alkyl-, Vinyl- und Arylsulfone, Alkylsulfoimide und Sulfurylhalogenide

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

Institut für Anorganische Chemie der Universitäten Frankfurt\*,  
D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7, und Bonn\*\*,  
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 13. August 1974

Die Photoelektronen(PE)-Spektren der folgenden Schwefelsäure-Derivate werden mit quali-

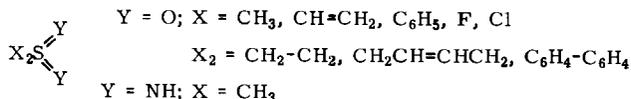


tativen MO-Modellen, gestützt auf modifizierte CNDO-Rechnungen, vergleichend diskutiert. Die Substituenten-Effekte – den isoelektronischen Austausch S=O → S=NH und Strukturänderungen eingeschlossen – lassen sich in Korrelationsdiagrammen zusammenfassen und als Störungen der >SO<sub>2</sub>-Gruppe betrachten.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XLV 1.2)

## Sulfuric Acid Derivatives $X_2S \begin{smallmatrix} \text{Y} \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ : Alkyl, Vinyl, and Aryl Sulfones, S,S-Dialkylsulfoimides and Sulfuryl Halides

The photoelectron (PE) spectra of the following sulfuric acid derivatives are discussed com-



paratively using qualitative MO models supported by modified CNDO calculations. The substituent effects – including the isoelectronic exchange S=O → S=NH and structural modifications – can be summarized in correlation diagrams and rationalized as perturbations of the >SO<sub>2</sub> group.

Schwefelsäure-Derivate  $X_2S(=Y)_2$  lassen sich aus denen der schwefligen Säure  $X_2S=Y^{4,5)}$  formal durch Oxidation des Schwefel-Elektronenpaares zu einer S=Y-Doppelbindung ableiten. Bei einer solchen Betrachtungsweise erhöht sich die Anzahl

<sup>1)</sup> XLIV. Mittel.: P. Rosmus, H. Stafast und H. Bock, Chem. Phys. Letters, im Druck.

<sup>2)</sup> B. Solouki, H. Bock und R. Appel, Angew. Chem. 84, 944 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 927 (1972). Vgl. hierzu auch C. Müller und A. Schweig, Tetrahedron 29, 3973 (1973),

<sup>3)</sup> Teil der Dissertation B. Solouki, Univ. Frankfurt a. M. 1974.

<sup>4)</sup> H. Bock und B. Solouki, Chem. Ber. 107, 2299 (1974); vgl. auch Angew. Chem. 84, 436 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 436 (1972).

<sup>5)</sup> G. Wagner, H. Bock, R. Budenz und F. Seel, Chem. Ber. 106, 1285 (1973).

der Valenzelektronen um das zentrale Schwefelatom von 10 auf 12 und der Basissatz für LCAO-MO-Modelle ist wiederum durch z. B.<sup>6)</sup> Schwefel-3d-Orbitale zu erweitern. Strukturbestimmungen von Sulfonen und Sulfurylhalogeniden ergeben, daß die Winkel  $\angle$ OSO wesentlich über dem Tetraeder-Wert liegen; die Bindungsabstände sind mit 1.40–1.44 Å nur geringfügig kürzer als in den entsprechenden Sulfoxiden<sup>4)</sup>. Mit gleichen Substituenten besitzen X<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-Derivate häufig die Symmetrie C<sub>2v</sub> — ein Vorteil gegenüber Sulfoxiden<sup>4)</sup>, bei denen niedrige Symmetrie (C<sub>s</sub>, C<sub>1</sub>) und konformative Ungewißheiten die Aufstellung von MO-Modellen und damit die Zuordnung von PE-Spektren erschweren.

$X_2S\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$		$d_{S=O}$ (Å)	$\angle$ OSO (°)	$\angle$ XSX (°)
X bzw. X <sub>2</sub>				
CH <sub>3</sub>	7)	1.425 ± 0.003	127 ± 2.4	102.5 ± 1.3
$H_2C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	8)	1.439 ± 0.006	121.5 ± 0.5	54.7 ± 0.2
$H_2C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$				(1)
	9)	1.44	117	97
F	10)	1.405	124	96.1
Cl	11)	1.443 ± 0.006	123.5 ± 0.8	96.1

### A. Dialkylsulfone: MO-Modell und PE-Spektrenvergleich

Eines der einfachsten bekannten Schwefelsäure-Derivate ist Dimethylsulfon. Für ein qualitatives MO-Schema der obersten besetzten Orbitale werden außer vier Sauerstoff-2p-Orbitalen, zwei Schwefel-3d-Orbitalen sowie den  $\sigma_{SC}$ -Bindungsorbitalen<sup>2)</sup> zusätzlich die beiden  $\sigma_{SO}$ -Bindungsorbitale benötigt (Abb. 1).

Zweckmäßig werden zunächst die Ausgangsorbitale  $n_O$ ,  $\sigma_{SO}$  und  $\sigma_{SC}$  entsprechend ihrer Überlappung paarweise aufgespalten und anschließend zu symmetriegerechten Linearkombinationen zusammengefaßt. Die unter Einbeziehung von Schwefel-3d-Funktionen resultierenden Molekülorbitale sind in Abb. 1 mit den berechneten CNDO-Orbitaldiagrammen illustriert. Hingewiesen sei besonders auf die starke Anhebung des bindenden  $\pi_O^+$ -Orbitals durch antibindende  $\sigma_{SC}^-$ -Anteile sowie auf die starke Mischung der  $a_1$ -Orbitale, durch die — unter Beachtung des Kreuzungsverbot<sup>13)</sup> — ein Wechsel des Orbitalcharakters eintritt: Das  $6a_1$ -Orbital erhält nunmehr überwiegend Anteile der bindenden  $\sigma_{SO}^+$ -Kombination. Der zusätzlich angegebene Vergleich berechneter und gemessener Ionisierungsenergien erfolgt unter

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. R. L. DeKock und D. R. Lloyd in *Advances of Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (edit. H. J. Emeleus und A. G. Sharpe), Vol. XVI, S. 98 f., Academic Press, New York 1974.

<sup>7)</sup> H. Oberhammer und W. Zeil, *J. Mol. Struct.* **6**, 399 (1970).

<sup>8)</sup> Y. Natano, S. Saito und Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 368 (1970).

<sup>9)</sup> D. E. Sents und V. W. Day, *Z. Kristallogr. Kristallphys., Kristallchem.* **124**, 220 (1967).

<sup>10)</sup> E. J. Jacob und D. R. Lide jr., *J. Chem. Phys.* **54**, 4591 (1971); vgl. ebenda **26**, 734 (1957).

<sup>11)</sup> I. Hargittai, *Acta Chim. (Budapest)* **60**, 231 (1969) [*C. A.* **71**, 54515f (1969)].

<sup>12)</sup> Das hier verwendete Verfahren beruht auf einer Störungsentwicklung und findet sich in der Dissertation K. Wittel, Univ. Frankfurt a. M. 1974, beschrieben.

<sup>13)</sup> C. A. Coulson, *Chem. Brit.* **4**, 113 (1968).

der Annahme, daß *Koopmans'* Theorem  $IE_n = -\epsilon_J^{SCF}$  gilt<sup>14)</sup>. Die abgeleitete Reihenfolge der obersten besetzten Orbitale läßt sich jedoch unabhängig davon durch den Vergleich der PE-Spektren von Dimethylsulfon und seinen Derivaten stützen (Abb. 2 und Tab. 1).

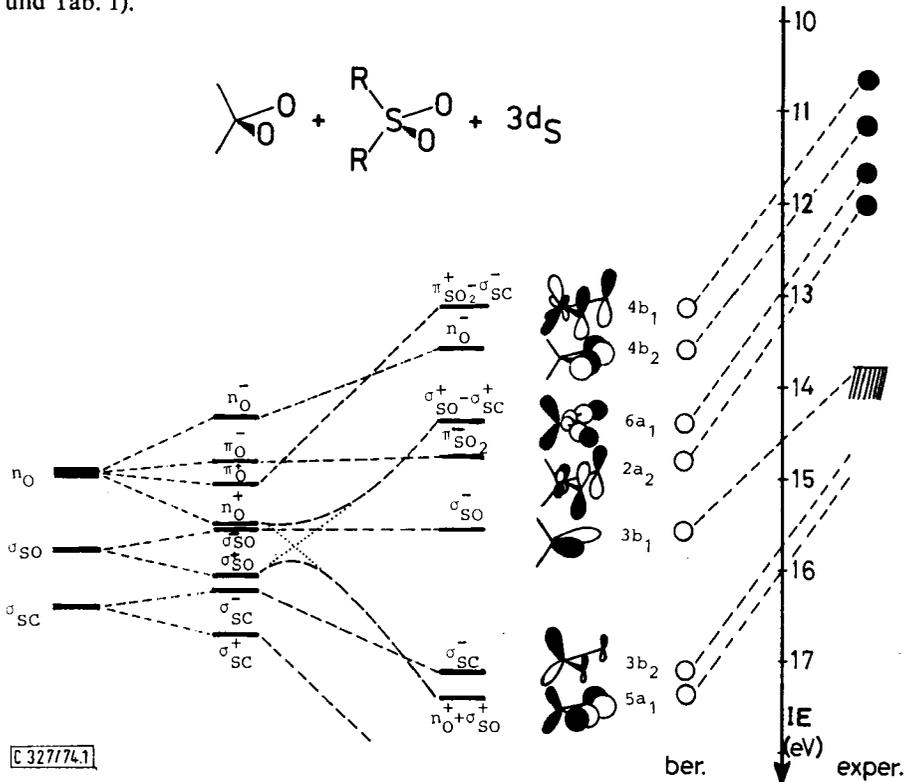
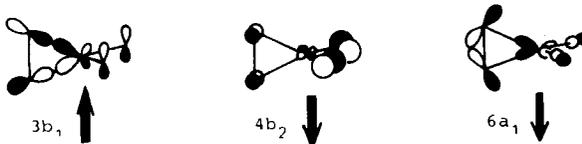


Abb. 1. Qualitatives MO-Schema für Dimethylsulfon und Vergleich von berechneten (o: CNDO mit *Koopmans*-Korrekturen<sup>12)</sup>) mit PE-Ionisierungsenergien (•)

Welche Änderungen in den Ionisierungsenergien sind beim Ringschluß von Dimethylsulfon zum Äthylensulfon zu erwarten? Ein Vergleich der Strukturdaten (1) zeigt, daß der Winkel  $\angle$ OSO und die Bindungslängen  $d_{SO}$  nur wenig geändert werden, der Winkel  $\angle$ CSC dagegen drastisch abnimmt. Beim Zusammendrücken der SC-Bindungen sollten daher alle Orbitale (Abb. 1) mit antibindenden  $\sigma_{SC}^-$ -Anteilen angehoben, solche mit bindenden  $\sigma_{SC}^+$ -Anteilen dagegen abgesenkt werden:



(2)

<sup>14)</sup> Vgl. z. B. E. Heilbronner, Some Aspects of UPS in den Proceedings 1. Internat. Congr. Quantum Chem. 211 (herausgegeben von R. Daudel und B. Pullman), D. Reidel Publ. Co., Dordrecht/Holland 1974. Originalzitat: T. Koopmans, Physica 1, 104(1933).

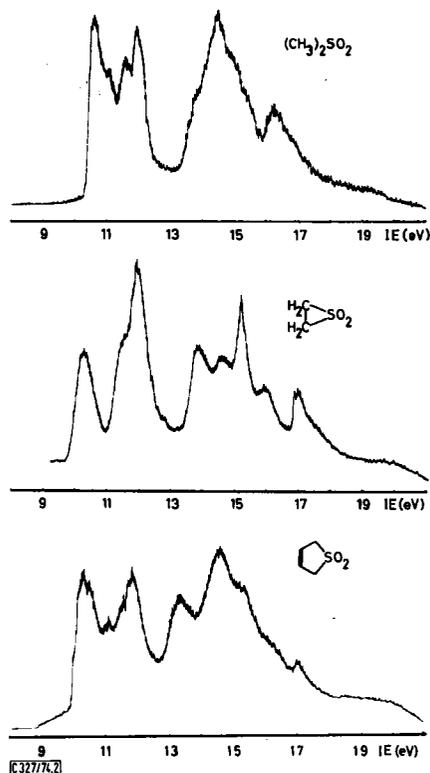


Abb. 2. PE-Spektrenvergleich von Dimethylsulfon, Äthylensulfon und Sulfolen (2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid)

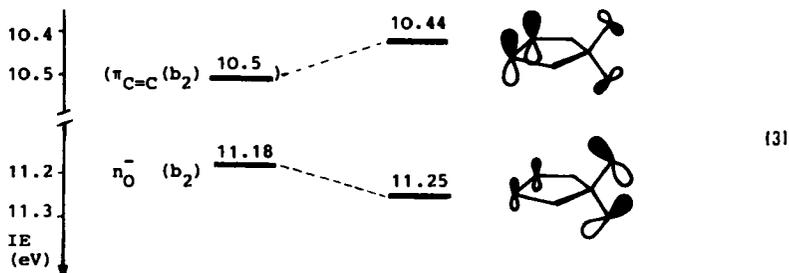
Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) von Dimethylsulfon und seinen Dialkyl-derivaten

$R_2SO_2$	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$	weitere Banden	
$(CH_3)_2SO_2$	10.65	11.18	11.65	12.00	14.52	16.17
$\begin{array}{c} H_2C \\   \\ H_2C \end{array} SO_2$	10.20	11.57	11.98	12.03	13.92	14.62
	10.44	11.66	11.25	11.63	11.99	13.37

Diese Erwartung wird durch den Vergleich der PE-Ionisierungsenergien von Dimethyl- und Äthylensulfon (Tab. 1) bestätigt: Im Dreiring-Derivat ist  $IE_1(3b_1)$  erniedrigt,  $IE_2(4b_2)$  und  $IE_3(6a_1)$  sind erhöht. Dessen stärker strukturiertes PE-Spektrum (Abb. 2) zeigt des weiteren bei 15.22 eV eine spitze Bande, die entsprechend ihrer Form<sup>15)</sup> dem Elektronenpaar-Orbital  $n_O^+(4a_1)$  zugeordnet wird – in Übereinstimmung mit der berechneten Orbitalreihenfolge (Abb. 1).

<sup>15)</sup> Vgl. z. B. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973), und dort gegebene Literaturhinweise.

Auch der Vergleich mit dem PE-Spektrum von 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (Abb. 1) läßt sich zur Bestätigung der Orbitalreihenfolge von Dimethylsulfon heranziehen: Die erste PE-Bande des Fünfring-Sulfons (Tab. 1:  $IE_1$ ) ist aufgrund der beobachteten Schwingungsfeinstruktur ( $\nu^{\oplus} = 1200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ; Cyclopenten<sup>16</sup>):  $\nu_{CC} = 1611 \text{ cm}^{-1}$ ) der  $\pi_{CC}$ -Ionisierung zuzuordnen. Von den weiteren Ionisierungsenergien  $IE_{n+1}$  stimmen diejenigen mit  $n = 1, 3$  und  $4$  erwartungsgemäß mit den Ionisierungsenergien  $IE_n$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  überein (Tab. 1). Lediglich für  $n = 2$  wird eine geringe, jedoch signifikante Erhöhung beobachtet, die mit einer transannularen Wechselwirkung zwischen den beiden  $b_2$ -Orbitalen  $\pi_{C=C}$  und  $n_{\text{O}}^-$  in Einklang wäre:



Zutreffende Interpretation vorausgesetzt, würde dieser Befund dafür sprechen, daß das zweitoberste besetzte Molekülorbital von Dimethylsulfon, wie in der Zuordnung (Abb. 1) vorgeschlagen,  $b_2$ -Symmetrie aufweist.

Die für Dimethylsulfon abgeleitete und auf ringförmige Dialkylsulfone übertragbare Reihenfolge der vier obersten besetzten  $\text{>SO}_2$ -Molekülorbitale soll im folgenden an den PE-Spektren weiterer Derivate  $\text{X}_2\text{S}(=\text{Y})_2$  überprüft werden. Auf eine Diskussion von PE-Banden höherer Ionisierungsenergie wird mit wenigen Ausnahmen verzichtet, da die Spektren in diesem Bereich oft zu wenig ausgeprägt sind, Molekül-Strukturdaten meist fehlen, und die hierdurch weiter herabgesetzte Qualität semiempirischer Rechnungen zu einer sicheren Zuordnung allein nicht ausreicht.

## B. Vinyl- und Arylsulfone

Die PE-Spektren vinyl- und aryl-substituierter Sulfone finden sich in Abb. 3 vorgestellt und die vertikalen Ionisierungsenergien in Tab. 2 zusammengefaßt.

Auch für die vinyl-substituierten Sulfone sind leider keine Strukturbestimmungen bekannt. Abschätzungen nach Dreiding-Modellen ergeben die in Abb. 4 dargestellten Vorzugskonformationen, die sich durch Minima der CNDO-Gesamtenergien stützen lassen. Ein Vergleich der Ionisierungsenergien methyl- und vinyl-substituierter Sulfone (Abb. 4 und Tab. 2) zeigt, daß  $IE_1$  nahezu konstant bleibt, während  $IE_2$  und  $IE_3$  angenähert additiv ansteigen.

Eine angesichts der unbekanntenen Molekülstrukturen nur qualitative Interpretation beginnt vorteilhaft mit der Annahme, daß die Äthylen- $\pi$ -Orbitale durch die  $\text{SO}_2$ -Gruppe um etwas mehr als 1 eV auf  $\alpha_{\pi} \approx 11.8 \text{ eV}$  abgesenkt werden — ähnlich wie bei den anschließend diskutierten aryl-substituierten Derivaten. Im Divinylsulfon

<sup>16</sup> Vgl. z. B. L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, S. 24, Methuen & Co., London 1968.

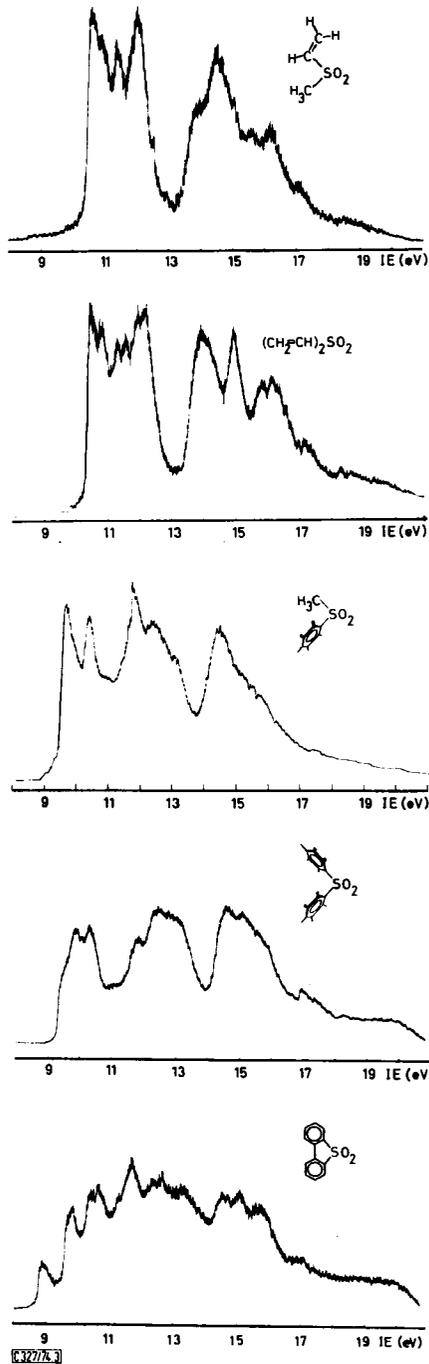
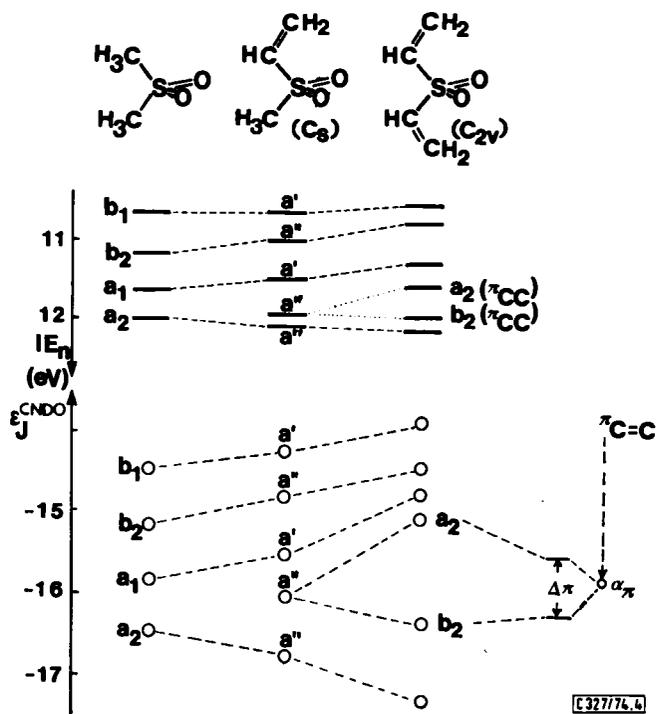


Abb. 3. PE-Spektren vinyl- und aryl-substituierter Sulfone

Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) vinyl- und aryl-substituierter Sulfone

R	$\text{RR}'\text{SO}_2$ R'	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$	$IE_5$	$IE_6$	$IE_7$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	10.65	11.18	11.65	12.0			
$\text{CH}_3$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	10.65	11.00	11.50	11.95	12.15		
$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	10.56	10.78	11.30	11.59	11.99	12.16	
$\text{CH}_3$		9.74	9.74	10.45	10.95	11.80	11.80	
		9.37	9.37	9.82	9.82	10.30	10.30	11.87
		8.90	9.85	9.85	10.40	10.63	11.30	11.72

Abb. 4. Vergleich von PE-Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) und CNDO-Eigenwerten  $-\epsilon_J^{\text{CNDO}}$  (eV) methyl- und vinyl-substituierter Sulfone

sollten dann unter Annahme von  $C_{2v}$ -Symmetrie die resultierenden Linearkombinationen  $a_2$  und  $b_2$  wegen der geringen  $\pi$ -Überlappung nur geringfügig aufsplitten. Erst die Mischung mit den Sulfongruppen-Orbitalen führt zu einer nennenswerten Aufspaltung  $\pi(a_2) < \pi(b_2)$ , vor allem bedingt durch die starke Wechselwirkung zwischen den energetisch nahe benachbarten  $a_2$ -Orbitalen (Abb. 4). Dieser qualitative

Ansatz, bei dem das Dimethylsulfon-Schema lediglich entsprechend erweitert wird, erlaubt auch das PE-Spektrum von Methylvinylsulfon zuzuordnen: Hier tritt wegen der geringeren  $C_s$ -Symmetrie stärkere Mischung aller Orbitale ein. Die Bande bei 11.95 eV wird der Ionisation aus dem Orbital mit größtem  $\pi_{C=C}$ -Anteil zugewiesen. Alle Orbitalsequenzen in Abb. 4 lassen sich durch CNDO-Rechnungen reproduzieren — eine Übereinstimmung, die vor allem für vernünftige Annahmen bezüglich der unbekanntenen Vorzugskonformationen in der Gasphase sprechen könnte.

Das PE-Spektrum von 2,2'-Biphenylsulfon (Abb. 3) läßt sich ausgehend von dem des Fluorens<sup>17)</sup> unter der Annahme zuordnen, daß beim Austausch der Methylengruppe gegen den Sulfon-Rest die  $C_{2v}$ -Symmetrie erhalten bleibt. Dadurch ergibt sich ein wesentlich einfacheres Aufspaltungsschema (Abb. 5) als für 2,2'-Biphenylsulfonoxid<sup>4)</sup>, welches nur  $C_s$ -Symmetrie aufweist.

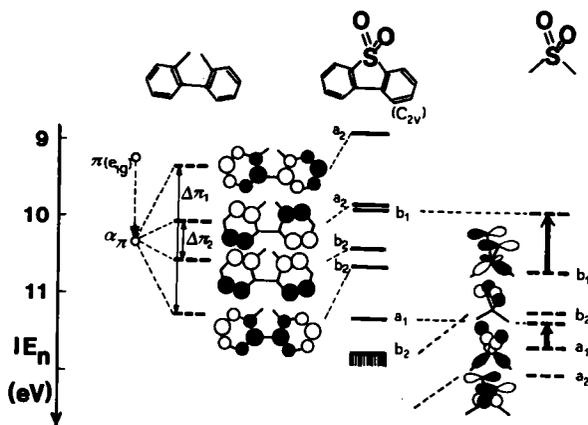


Abb. 5. PE-Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) von 2,2'-Biphenylsulfon und ihre Zuordnung mit einem qualitativen MO-Modell ausgehend von Fluoren und Dimethylsulfon

Wie bei den vinyl-substituierten Sulfonen wird angenommen, daß  $\alpha_\pi$  relativ zu Benzol (9.24 eV) um etwa 1 eV auf  $\approx 10.3$  eV absinkt. Die  $\pi$ -Aufspaltungen der entarteten Benzol- $e_{1g}$ -Orbitale sollen mit  $\Delta\pi_1 \approx 1.9$  eV und  $\Delta\pi_2 \approx 0.5$  eV denen in Fluoren<sup>17)</sup> vergleichbar sein. Nach Ankoppeln des  $>SO_2$ -Restes werden im qualitativen MO-Modell (Abb. 5) von den vier Sulfongruppen-Orbitalen die der Symmetrietypen  $b_2$  und  $a_2$  durch die hier mögliche Spirokongjugation mit den entsprechenden Ringkombinationen abgesenkt. Die Sulfongruppen-Orbitale  $b_1$  und  $a_1$  werden dagegen durch Wechselwirkung mit tieferliegenden, in Abb. 5 nicht eingetragenen Fluoren-Orbitalen gleichen Symmetrietyps angehoben.

Ein andersartiges qualitatives Aufspaltungsschema resultiert für Methylphenyl- und Diphenylsulfon: Für letzteres wird die günstigste Konformation nach Dreiding-Modellen durch spiegelsymmetrische Anordnung der Phenylreste relativ zur OSO-

<sup>17)</sup> J. P. Maier und D. W. Turner, Discuss. Faraday Soc. 54, 149 (1972).

Ebene erreicht; auch hier resultiert wie bei 2,2'-Biphenylsulfon vermutlich  $C_{2v}$ -Symmetrie, jedoch mit um  $90^\circ$  gedrehten Benzolkernen. Daher spalten die entarteten Benzol- $e_{1g}$ -Orbitale relativ zum Schwerpunkt  $\alpha_\pi \approx 10,3$  eV anders auf als bei 2,2'-Biphenylsulfon (Abb. 6).

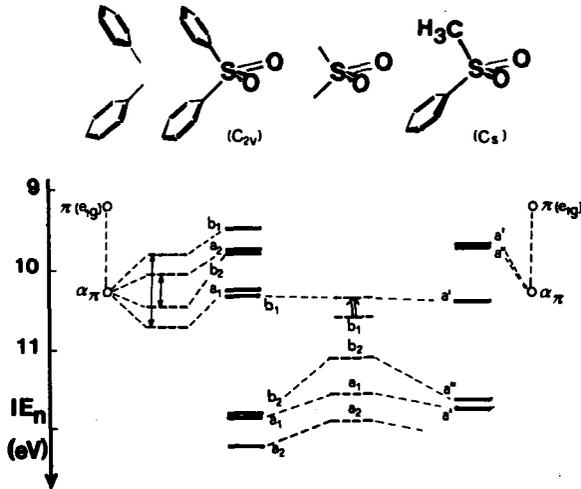


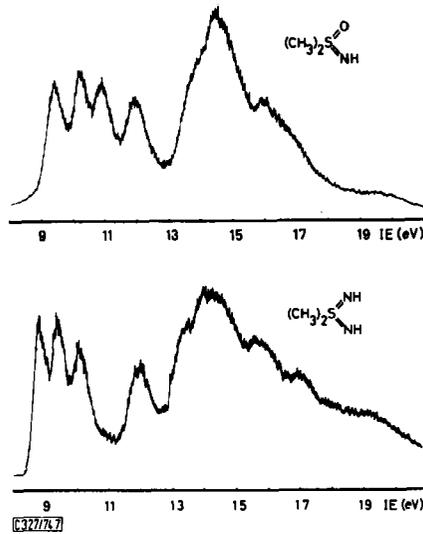
Abb. 6. PE-Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) von Diphenyl- und Methylphenylsulfon mit Zuordnung nach einem qualitativen MO-Modell

Wechselwirkungen zwischen allen  $\pi$ -Orbitalen gleichen Symmetrietyps – besonders stark zwischen energetisch nahe benachbarten – führen zum Aufspaltungsmuster für Diphenylsulfon (Abb. 6). Zu berücksichtigen ist dabei die zusätzliche Anhebung vor allem des  $\text{SO}_2$ -Orbitals  $b_1$  durch Wechselwirkung mit tieferliegenden gleichsymmetrischen Orbitalen. Mit entsprechenden Argumenten läßt sich für Methylphenylsulfon, das günstigstenfalls  $C_s$ -Symmetrie aufweist, ein qualitatives MO-Schema für die obersten besetzten Orbitale ableiten (Abb. 6). Nach diesem Zuordnungsvorschlag würden im PE-Spektrum (Abb. 3) unter der ersten Bande 3 und unter der zweiten Bande 2 Ionisierungen liegen.

Aus den PE-Spektren sowohl der vinyl- als auch der phenyl-substituierten Sulfone resultiert als Störparameter  $\Delta\alpha_\pi \geq 1$  eV, der die relative starke Elektronenakzeptorwirkung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe widerspiegelt. Die  $\pi$ -Wechselwirkungen lassen sich ausgehend von der für Dimethylsulfon abgeleiteten Reihenfolge der obersten vier besetzten  $\text{SO}_2$ -Molekülorbitale (Abb. 1) erläutern und bestätigen so weiterhin die Nützlichkeit dieses qualitativen MO-Modells.

### C. Austausch O $\rightarrow$ NH zu den isoelektronischen Verbindungen *S,S*-Dimethylsulfoximid und *S,S*-Dimethylsulfodiimid

In den Photoelektronen(PE)-Spektren der isoelektronischen Verbindungsreihe  $(\text{CH}_3)_2\text{SY}_2$  ( $Y = \text{O} \rightarrow \text{NH}$ ) zeigen die ersten vier Banden unterschiedlich starke Verschiebungen zu niedrigeren Ionisierungsenergien<sup>2)</sup> (Abb. 7 und 8; Tab. 3).

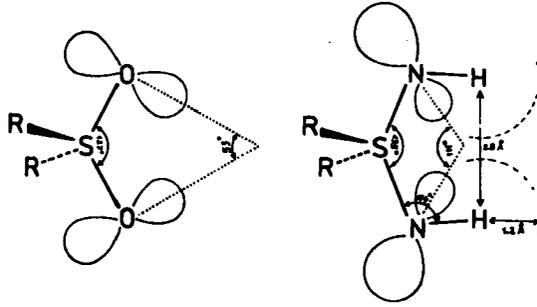
Abb. 7. PE-Spektren von *S,S*-Dimethylsulfoximid und *S,S*-DimethylsulfodiimidTab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_1$  bis  $IE_4$  (eV) von Dimethylsulfon, *S,S*-Dimethylsulfoximid und *S,S*-Dimethylsulfodiimid

$(CH_3)_2SY_2$	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$
$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O \end{smallmatrix}$	10.65	11.18	11.65	12.00
$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} O \\ // \\ NH \end{smallmatrix}$	9.50	10.29	10.94	12.00
$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} NH \\ // \\ NH \end{smallmatrix}$	8.87	9.43	10.11	12.05

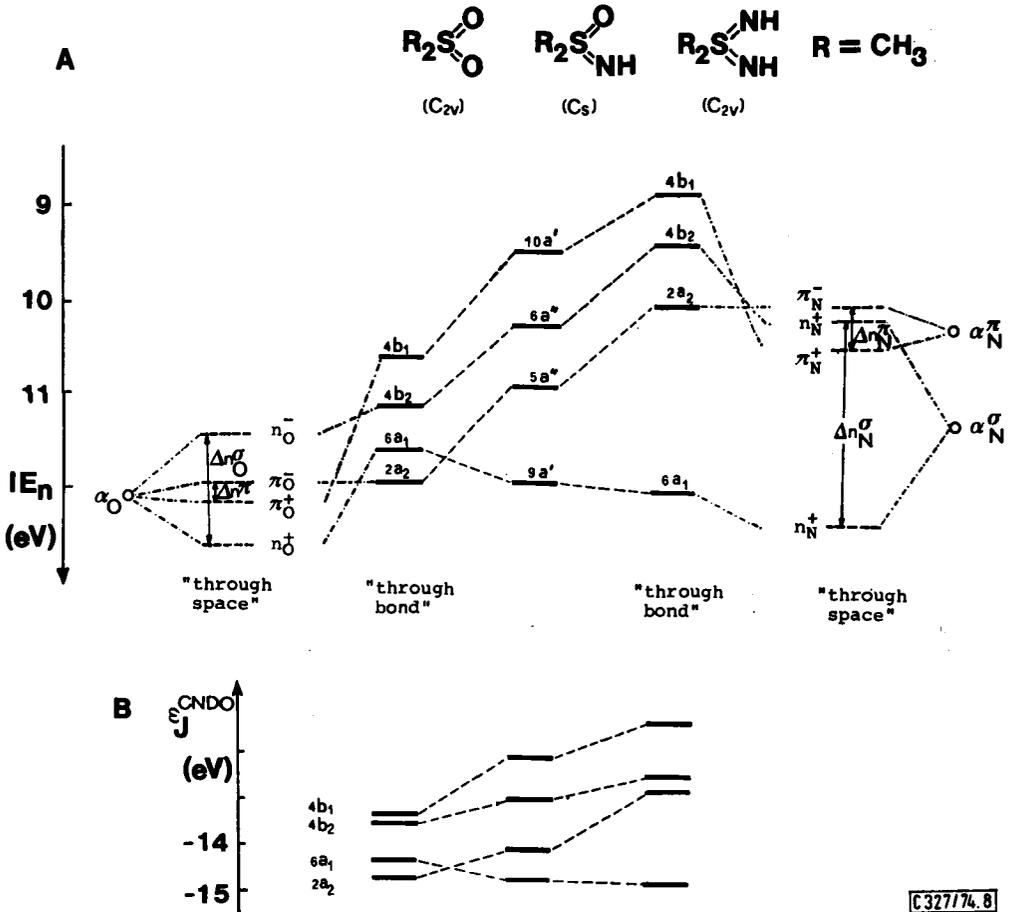
Beim Austausch  $O \rightarrow NH$  sind die strukturellen Veränderungen im Molekülgerüst  $R_2SY_2$ , wie der vergrößerte Bindungsabstand  $d_{SY}$  und vor allem der aufgespreizte Winkel  $\angle YSY$  zu beachten:

$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} Y \\ // \\ Y \end{smallmatrix}$		$d_{S=O}(\text{Å})$	$d_{S-N}(\text{Å})$	$\angle YSY (^{\circ})$
$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} O \\ // \\ O \end{smallmatrix}$	7)	$1.425 \pm 0.003$		$127 \pm 2.4$
$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} O \\ // \\ NH \end{smallmatrix}$	18)	$1.473 \pm 0.003$	$1.521 \pm 0.003$	$132.6 \pm 0.9$ (4)
$(CH_3)_2S \begin{smallmatrix} NH \\ // \\ NH \end{smallmatrix}$	19)		$1.533 \pm 0.002$	$135 \pm 1.2$

18) H. Oberhammer und W. Zeil, Z. Naturforsch. **25A**, 845 (1970).19) H. Oberhammer und W. Zeil, Z. Naturforsch. **24A**, 1612 (1969), sowie N. S. Webb und R. A. Gloss, Tetrahedron Lett. **1967**, 1043.



151



C 327/74. 8

Abb. 8. Korrelationsdiagramme für den Austausch O → NH in den isoelektronischen Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$ . A: PE-Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) und ihre Zuordnung mit qualitativen MO-Modellen. B: Eigenwerte  $-\epsilon_J^{\text{CNDO}}$  (eV) mit *Koopmans-Korrekturen*<sup>12)</sup>

Die Strukturdaten (4) lassen eine größere räumliche Wechselwirkung zwischen den beiden koplanaren Stickstoff-Elektronenpaaren vermuten, da die YSY-Winkelaufweitung beim Austausch  $O \rightarrow NH$  nicht auf einer gegenseitigen Abstoßung der  $H_N$ -Atome (Abstand  $d_{H...H} \simeq 2.8 \text{ \AA}$ , Summe der Wirkungsradien zweier Wasserstoff-Atome  $\simeq 2.4 \text{ \AA}$ ) beruhen kann (5).

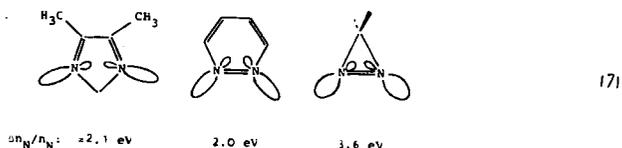
Wie ersichtlich ist der Abstand  $d_{N...N}$  im Vergleich zu  $d_{O...O}$  etwas vergrößert; vor allem aber wird der Elektronenpaar-Innenwinkel auf mehr als das Doppelte ( $53^\circ \rightarrow 111^\circ$ ) aufgeweitet. Hieraus folgt, daß für die  $\pi$ -Aufspaltung  $\Delta n_X^\pi$  keine nennenswerte Änderung zu erwarten ist, andererseits aber die Aufspaltung der koplanaren  $n_X^\sigma$ -Elektronenpaare  $\Delta n_X^\sigma$  beim Austausch  $O \rightarrow NH$  stark zunehmen sollte.

Zur vergleichenden Diskussion empfiehlt sich die von Hoffmann<sup>20)</sup> vorgeschlagene Zerlegung von Orbitalbewegungen in „through space“- und „through bond“-Komponenten, die sich bei der Interpretation zahlreicher PE-Spektren bewährt hat<sup>15)</sup>. Insbesondere sei auf das Hyperkonjugations-Modell für Dihalogenmethan-Derivate  $H_2CX_2$  verwiesen<sup>21)</sup>, das sich relativ zu dem als „internen Standard“ verwendbaren  $1a_2$ -Orbital mit PE-Ionisierungsenergien vollständig parametrisieren läßt. Ein ähnlicher Ansatz liegt dem qualitativen MO-Modell für Dimethylsulfon (Abb. 1) ohnehin zugrunde: Zunächst werden die Sauerstoff-Elektronenpaare „through space“ zu  $\pi$ - und  $\sigma$ -Kombinationen aufgespalten und dann zusätzliche „through bond“-Wechselwirkungen berücksichtigt (Abb. 8 A).

Mit dem in l. c.<sup>21)</sup> ausführlich beschriebenen Parametrisierungs-Programm sowie aus zusätzlichen CNDO-Rechnungen unter Nullsetzung bestimmter Wechselwirkungen<sup>22)</sup> wurden folgende Beträge der Modellgrößen abgeschätzt:

Parameter	$\alpha_X^\pi$	$\Delta n_X^\pi$	$\Delta n_X^\sigma$	tb ( $b_1$ )	(eV)
	-12.8	0.2	0.8	1.55	(6)
	-10.2	0.2	2	1.43	

Die Parameterwerte (6) stimmen mit anderen, aus unabhängigen Untersuchungen gewonnenen überein, insbesondere findet sich die aus dem Rahmen fallende Aufspaltung  $\Delta n_X^\sigma$  durch die Interpretation der PE-Spektren z. B. folgender Verbindungen gestützt<sup>23)</sup>:



Somit sind es vor allem die Unterschiede in den Aufspaltungen  $\Delta n_O^\sigma$  und  $\Delta n_N^\sigma$  sowie in den Lagen von  $\alpha_O$  und  $\alpha_N^\pi$  (6), welche die so verschiedenartigen PE-Banden-

20) R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).

21) H. Stafast und H. Bock, Z. Naturforsch. 28B, 746 (1973).

22) W. Enßlin, H. Bock und G. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2757 (1974).

23) E. Heilbronner, J. Pure Appl. Chem. 7, 9 (1971), und Literaturhinweise.

muster in Sulfon und Sulfodiimid bedingen. Die Umkehrung der Orbitalreihenfolge  $6a_1 \times 2a_2$  wird auch durch relativ starke zusätzliche Wechselwirkungen zwischen dem tiefliegenden  $n_O^+$  ( $6a_1$ )-Orbital mit anderen  $a_1$ -Orbitalen begünstigt (Abb. 8 A). Zusätzlich durchgeführte CNDO-Rechnungen unter Einschluß von *Koopmans*-Korrekturen (Abb. 8 B) sind im Einklang mit vorstehenden qualitativen Erläuterungen.

Insgesamt können die signifikanten PE-Bandenverschiebungen in der isoelektronischen Verbindungsreihe  $(CH_3)_2SO_2 \rightarrow (CH_3)_2S(NH)_2$  mit dem qualitativen MO-Schema in Abb. 1 diskutiert werden und bestätigen weiterhin die für Dimethylsulfon getroffene Zuordnung.

#### D. Sulfurylhalogenide

Bei den Sulfoxiden  $X_2SO$  lieferten die PE-Ionisierungsenergien von Derivaten mit Elektronenpaar-Substituenten  $X = OR, NR_2$  und Hal zahlreiche Informationen über die Störung der SO-Gruppe<sup>4)</sup>. Bei Schwefelsäure-diestern und -diamiden überlappen jedoch eine Vielzahl von PE-Banden<sup>3)</sup> derart, daß Versuche zur Zuordnung aussichtslos sind. Die demgegenüber stärker strukturierten PE-Spektren der Sulfuryldihalogenide und Methansulfonylhalogenide mit  $X = F$  und  $Cl$  zeigt Abb. 9; die erkennbaren Bandenmaxima sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n$  (eV) von Sulfuryl- und Methansulfonylhalogeniden

XX	SO <sub>2</sub>	IE <sub>1</sub>	IE <sub>2</sub>	IE <sub>3</sub>	IE <sub>4</sub>	weitere Bandenmaxima		
X	X'							
F	CH <sub>3</sub>	12.53	12.53	12.53	13.91	15.57	16.25	18.04
F	F	13.75	13.92	15.16	15.29	16.68	18.33	19.84
Cl	CH <sub>3</sub>	11.6	11.94	12.36	12.6	13.32	15.54	16.75
Cl	Cl	12.41	12.41	12.41	13.17	13.67	14.21	16.9

Ausgangspunkt der Diskussion sei hier das PE-Spektrum von  $SO_2F_2$ , das von *DeKock* und *Lloyd*<sup>24)</sup> aufgrund der Schwingungsfeinstruktur und durch ab initio-Rechnung mit der Orbitalsequenz  $4b_2, 2a_2, 4b_1, 6a_1, 3b_2, 3b_1 \dots$  zugeordnet wurde. Die Molekülorbitale lassen sich durch Erweiterung des Dimethylsulfon-MO-Schemas um die symmetriegerechten  $n_F$ -Kombinationen ableiten, wobei der Austausch  $CH_3 \rightarrow F$  eine Absenkung aller Molekülorbitale durch den „Perfluoreffekt“<sup>25)</sup> bewirkt. Besonders stark sollte das oberste besetzte  $4b_1$ -Orbital von Dimethylsulfon abgesenkt werden, da hier zusätzlich der antibindende  $\sigma_{SC}^-$ -Anteil entfällt (Abb. 1). Demgegenüber lassen analoge qualitative Argumente für die Orbitale  $4b_2$  und  $2a_2$  wegen der wirksameren antibindenden Zumischung von Fluor-Orbitalen eine geringere Absenkung erwarten. Das so erweiterte MO-Schema kann zum Beispiel an der isoelektronischen Verbindungsreihe  $X_2SO_2$  ( $X = CH_3 \rightarrow F$ ) überprüft werden (Abb. 10).

<sup>24)</sup> R. L. DeKock, D. R. Lloyd, I. H. Hillier und V. R. Saunders, Proc. Roy. Soc. Ser. A **328**, 401 (1972).

<sup>25)</sup> C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972).

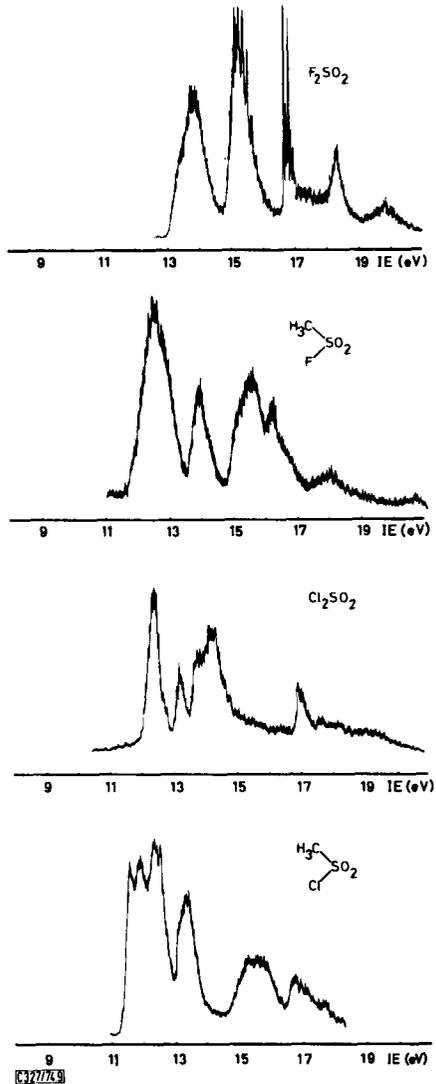


Abb. 9. PE-Spektren von Sulfuryldifluorid, Methansulfonylfluorid, Sulfuryldichlorid und Methansulfonylchlorid

Im PE-Spektrum des Methansulfonylfluorids (Abb. 10) drängen sich die drei ersten Ionisierungen in einer Bande zusammen; es folgen eine deutlich abgesenkte Einfachbande und schließlich ein wenig strukturiertes Bandengebirge. Ausgehend von den gesicherten Orbitalsequenzen für  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  und  $\text{F}_2\text{SO}_2$  ergibt die Korrelation der vier ersten Ionisierungsenergien (Abb. 10) für  $\text{CH}_3(\text{F})\text{SO}_2$  die Orbitalsequenz  $6a''$ ,  $10a'$ ,  $5a'$ ,  $9a'$ , die durch CNDO-Rechnungen mit *Koopmans*-Korrekturen voll bestätigt wird<sup>3)</sup>.

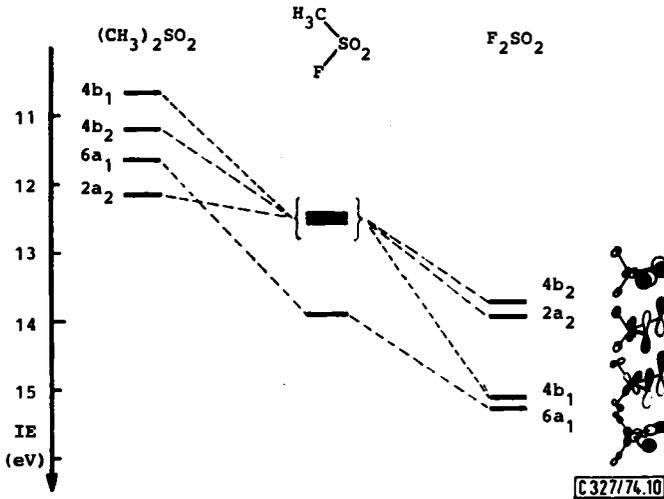


Abb. 10. Korrelation der PE-Ionisierungsenergien  $IE_1$  bis  $IE_4$  für die isoelektronische Verbindungsreihe  $(CH_3)_2SO_2 \rightarrow F_2SO_2$

Ein entsprechendes Korrelationsdiagramm der PE-Ionisierungsenergien läßt sich für die iso(valenz)elektronische Verbindungsreihe  $(CH_3)_2SO_2 \rightarrow Cl_2SO_2$  aufstellen und anhand der berechneten CNDO-Orbitalsequenzen stützen (Abb. 11).

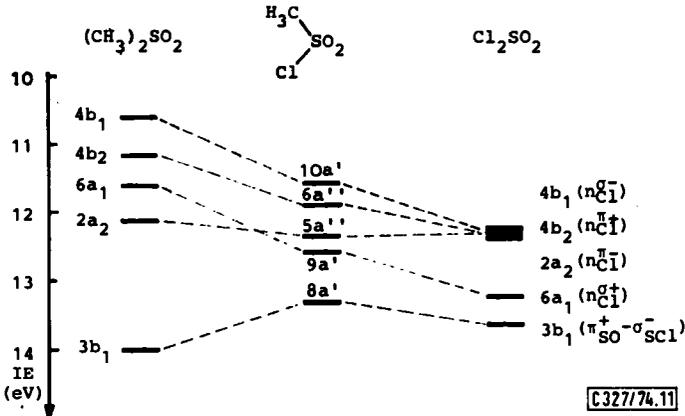


Abb. 11. Korrelation der PE-Ionisierungsenergien  $IE_1$  bis  $IE_4$  für die iso(valenz)elektronische Verbindungsreihe  $(CH_3)_2SO_2 \rightarrow Cl_2SO_2$

Durch die relative Lage der Ausgangsorbitale  $\alpha(n_{Cl}) < \alpha(n_F)$  wird eine stärkere Mischung mit  $SO_2$ -Gruppenorbitalen als bei  $n_F$  bewirkt. Dies führt bei Beachtung des Kreuzungsverbot<sup>13)</sup> mehrfach zu einem Wechsel des Orbitalcharakters. Da sich hier mindestens 8 Molekülorbitale in einem Bereich von nur etwa 2 eV zusammendrängen, wäre ein qualitatives MO-Modell überfordert. Die Zuweisung der Ionisierungsenergien in Abb. 11 erfolgt daher anhand der CNDO-Orbitalenergien, die insbesondere bei Anbringung von *Koopmans*-Korrekturen<sup>12)</sup> in der Regel korrekte

Spektrenzuordnungen ermöglichen — wie in l. c.<sup>3)</sup> durch eine *Koopmans*-Korrelation  $IE_n / -\epsilon_f^{SCF}$  aus 60 Wertepaaren von verschiedenartigen Schwefelverbindungen mit geringer Streuung um die Regressionsgerade belegt wird.

### E. Anmerkungen zu PE-Spektren und MO-Modellen von Schwefelsäure-Derivaten

Das qualitative MO-Modell für die obersten 4 besetzten Molekülorbitale von Dimethylsulfon (Abb. 1) ließ sich durch den Vergleich mit PE-Spektren weiterer Schwefelsäure-Derivate stützen: Die Störungen bei Strukturänderungen (Abb. 2 und 8) oder möglicher transannularer Überlappung (3) sind ebenso ableitbar wie die  $\pi$ -Wechselwirkungen mit Vinyl- oder Phenylgruppen in verschiedenen Konformationen (Abb. 4, 5 und 6). Der isoelektronische Austausch  $O \rightarrow NH$  (Abb. 8) oder  $CH_3 \rightarrow F$  (Abb. 10) läßt sich — jeweils ausgehend von  $(CH_3)_2SO_2$  — mit Störungsargumenten verstehen. Die so getroffenen Zuordnungen wurden zumeist durch CNDO-Rechnungen gestützt.

Unerwartet war die — soweit überprüfbar — befriedigende Wiedergabe von Orbitalsequenzen durch das hier verwendete semiempirische Rechenverfahren, eine modifizierte CNDO/2-Version. Daß die PE-spektroskopisch korrigierte Parametrisierung<sup>26)</sup> zu einer — in Anbetracht der Vereinfachungen wie „complete neglect of differential overlap“ — brauchbaren Gesamtwellenfunktion führt, läßt sich jedoch unter anderem<sup>3)</sup> durch die zufriedenstellende Wiedergabe — soweit bekannt — experimenteller Dipolmomente belegen (Tab. 5).

Tab. 5. Experimentelle und berechnete Dipolmomente  $\mu(D)$  von Schwefelsäure-Derivaten sowie CNDO-Gesamtatomladungen für die  $\text{>SO}_2$ -Gruppierung

$\begin{matrix} \text{XX'SO}_2 \\ \text{X} \quad \text{X}' \end{matrix}$	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{ber.}(D)}$	$q_{\text{O}}^{\text{CNDO}}$	$q_{\text{S}}^{\text{CNDO}}$
$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	4.25 <sup>27)</sup>	4.11	+0.36	-0.26
$\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}=\text{CH}_2$	—	3.12	+0.34	-0.24
$\text{Cl} \quad \text{Cl}$	—	3.48	+0.38	-0.2
$\text{F} \quad \text{F}$	1.11 <sup>10)</sup>	1.19	+0.72	-0.2
$\text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH}_2$	4.82 <sup>28)</sup>	3.37	+0.35	-0.24
$\text{CH}_3 \quad \text{Cl}$	—	4.10	+0.37	-0.23
$\text{CH}_3 \quad \text{F}$	3.88 <sup>10)</sup>	3.15	+0.52	-0.23
-----				
	—	3.11	+0.32	-0.21
$(\text{CH}_3)_2\text{S}_{\text{NH}}^{\text{O}}$	—	1.64	+0.32	O: -0.26 N: -0.3
$(\text{CH}_3)_2\text{S}_{\text{NH}}^{\text{NH}}$	—	0.3	+0.27	N: -0.31

26) J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, *Tetrahedron* **28**, 1585 (1972).

27) R. Passerini, *Bull. Soc. Chim. France* **1955**, 1179.

28) V. Baliah und S. Shanmuganathan, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 232 (1959).

Wie ersichtlich entsprechen die CNDO-Gesamtladungen am zentralen Schwefel denjenigen Effekten der Substituenten X und Y wie sie auch an anderen Verbindungen mit anderen Meßwert-Korrelationen gefunden werden.

Den *Farbwerken Hoechst AG* sowie der *Max-Buchner-Stiftung* danken wir für die Förderung der Untersuchungen. Herr Dr. *E. Vilsmeier*, Universität Erlangen, stellte entgegenkommen- derweise das Äthylensulfon zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

Die meisten der untersuchten Sulfone wurden durch Peressigsäure-Oxidation der entsprechenden Sulfide oder Sulfoxide nach bekannten Literaturvorschriften<sup>29)</sup> oder in Analogie dazu hergestellt.

Methylvinylsulfon<sup>30)</sup> läßt sich durch Wasserabspaltung aus Methyl(2-hydroxyäthyl)sulfid und anschließende Oxidation gewinnen. Die Synthese von 2,2'-Biphenylsulfon erfolgte durch Wasserstoffperoxid-Oxidation von 2,2'-Biphenylsulfid<sup>31)</sup>. Einige Sulfone sind in verschiedenen Reinheitsgraden kommerziell erhältlich. Nach Reinigung durch Umkondensation i. Hochvak. wurde die Identität der Substanzen massenspektroskopisch sowie durch NMR- und PE-Spektren überprüft. Letztere Methode eignet sich dazu meist vorzüglich; so kann z. B. bei den hydrolyseempfindlichen Sulfurylhalogeniden eindeutig nachgewiesen werden, ob durch unsachgemäße Handhabung HF oder HCl entstanden ist.

Die Photoelektronen(PE)-Spektren wurden mit einem PE-Spektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen, und schwerflüchtige Substanzen wie die Arylsulfone über ein geheiztes Einlaßsystem verdampft. Alle Spektren wurden mit der Argon-Linie 15.755 eV (Halbwertsbreite ca. 25 m eV) geeicht.

Für die umfangreichen Rechnungen stand die Univac 1108 des zentralen Rechenzentrums der Universität Frankfurt zur Verfügung.

<sup>29)</sup> *A. Schöberl* und *A. Wagner* in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) Bd. 9, S. 227, sowie *Lit.-Zit.*, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>30)</sup> *C. C. Price* und *R. G. Gillis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4750 (1958).

<sup>31)</sup> *R. Kavcic* und *B. Plesnicar*, *Eull. Sci., Censcil Acad. RPF Yougoslavie* **10**, 177 (1965) [*C. A.* **64**, 674f (1966)].