

Photoisomerisierung von Halogendimethylsulfiden

Günther Maier*^a, Ulrich Flögel^a, Hans Peter Reisenauer^a, B. Andes Hess, Jr.^b und Lawrence J. Schaad^b

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen, F.R.G.

Department of Chemistry, Vanderbilt University^b,
Nashville, Tennessee 37235, U.S.A.

Eingegangen am 8. Mai 1991

Key Words: Matrix isolation / Halogen shift / Calculations, ab initio / Photochemistry

Photoisomerization of Halogenodimethyl Sulfides

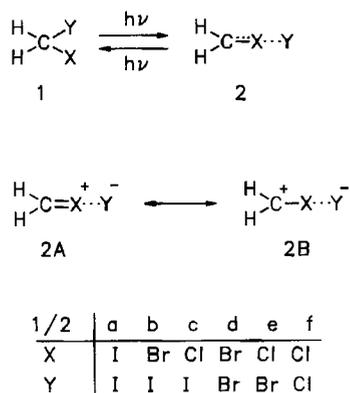
Photolysis of iodo- (**3a**), bromo- (**3b**), and chlorodimethyl sulfide (**3c**) in an argon matrix at 12 K gives rise to isomeric species **4a–c**. Ab initio calculations indicate that in these isomers the halogen has been removed from the carbon atom and

forms a weak bond to the sulfur atom. This conclusion is based on the comparison of observed and calculated IR spectra of the photoisomers.

Die von uns gefundene Photoisomerisierung von Dihalogendimethanen **1** in Argon- und Stickstoff-Matrizes bei 12 K zu den ungewöhnlichen Isomeren **2**¹⁾ hat uns veranlaßt zu untersuchen, wie sich andere Halogenmethan-Derivate unter ähnlichen Bedingungen verhalten. Dabei war es von besonderem Reiz, solche Substituenten zu wählen, die einen stabilisierenden Effekt auf die *iso*-Form **2** haben. Geht man davon aus, daß die tatsächliche Struktur des Photoisomers am besten durch die Grenzstrukturen **2A** und **2B** wiedergegeben wird, boten sich für eine Untersuchung²⁾ vor allem die halogenierten Dimethylsulfide **3a–c** an, ist doch bekannt, daß eine Alkylthio-Gruppe in Nachbarschaft zu elektronenarmen Zentren gute Donoreigenschaften aufweist.

dungen **3a–c** nimmt die Intensität der Eduktbanden ab, und im IR- und UV-Spektrum sind neue Banden zu erkennen, die sich deutlich von denen der Ausgangsverbindungen unterscheiden. Die bei der Photoanregung verwendeten Wellenlängen müssen dabei darauf abgestimmt werden, daß bei der jeweiligen Belichtung maximaler Stoffumsatz erzielt wird. Aber auch unter dieser Prämisse unterscheiden sich die Anteile der gebildeten Isomeren **4** stark voneinander (**4a**: ca. 50%; **4b**: ca. 90%; **4c**: < 10%).

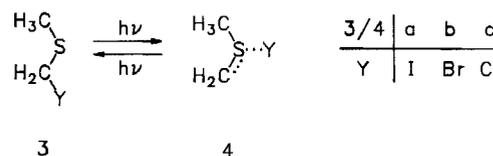
Schema 1



Photoisomerisierung der Halogendimethylsulfide **3**

Tatsächlich führt die Bestrahlung der in einer Argon-Matrix bei 12 K isolierten Thioether **3** zu ganz analogen Photoisomeren **4**. So beobachtet man bei der Belichtung der Halogendimethylsulfide sowohl im IR- als auch im UV-Spektrum markante Veränderungen. Bei allen drei Verbindungen

Schema 2



Strahlt man nun in die neu entstandenen UV-Maxima, die alle gegenüber den Eduktmaxima deutlich in den langwelligen Bereich verschoben sind, ein, so stellt man fest, daß sich die Halogenthioether, wenn nicht quantitativ, so doch in beträchtlichem Maße, zurückbilden. Das heißt, die bei der Belichtung von **3a–c** entstehenden neuen Spezies müssen Isomere der Edukte sein.

In den abgebildeten Differenzspektren (Abb. 1) der Paare **3a/4a**, **3b/4b** und **3c/4c** (Hinreaktion – Rückreaktion) sind die IR-Banden des Photoisomers nach oben und die des zurückgebildeten Eduktes nach unten gerichtet. Man erkennt schon beim flüchtigen Betrachten der Spektren, daß sich die Banden der Photoisomere **4a**, **4b** und **4c** hinsichtlich der Lage und der Intensität der Banden sehr ähneln. Die auffälligsten Absorptionen der entstandenen Photoisomere sind diejenigen bei 1390–1370 und 750–720 cm⁻¹, die beim Übergang vom Chlor- über das Brom- zum Iod-Derivat (Abb. 1) eine systematische langwellige Verschiebung zeigen (Tab. 1 und 2). Ein analoger Effekt ist auch bei

den entsprechenden Banden der *iso*-Dihalogenmethane $\text{CH}_2\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdots\text{Br}$ und $\text{CH}_2\text{Cl}\cdots\text{I}$ zu beobachten¹⁾. Überhaupt legen die Spektren der *iso*-Halogendimethylsulfide die Vermutung nahe, daß eine ganz ähnliche Konstitution wie bei den *iso*-Dihalogenmethanen vorliegt, deren intensivste Banden ebenfalls bei ähnlichen Wellenzahlen liegen und den CH_2 -scissoring- (ca. $1400\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) bzw. den CH_2 -wagging-Schwingungen (ca. $770\text{--}620\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet wurden¹⁾.

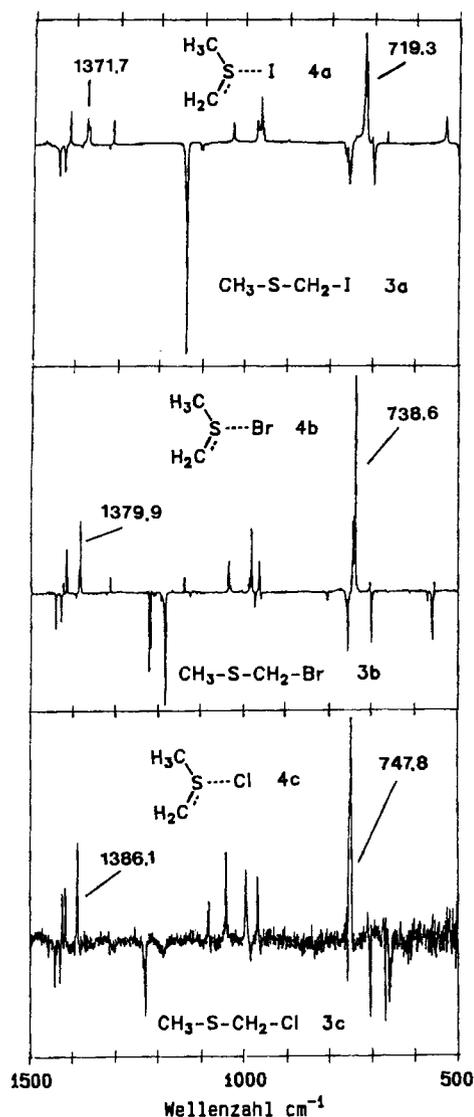


Abb. 1. Photoisomerisierung von Iod- (3a; oben), Brom- (3b; Mitte) und Chlordimethylsulfid (3c; unten); Differenzspektren (Hinreaktion – Rückreaktion); 3a: 190 min 270 nm, dann 5 min 411 nm; 3b: 90 min 254 nm, danach 5 min $>320\text{ nm}$; 3c: 120 min 185 nm, dann 1 min 282 nm

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich (Tab. 2) der IR-Daten der Photoisomere der nicht deuterierten ($\text{ClCH}_2\text{SCH}_3$, 4c-H₂) und der deuterierten Chlor-Verbindung ($\text{ClCD}_2\text{SCH}_3$, 4c-D₂) instruktiv. Man erkennt, daß lediglich die intensiven Banden von 4c-H₂ bei 1386.1 und 747.8 cm^{-1} eine starke Verschiebung nach 1120.0 und 589.6

Tab. 1. IR-Banden [cm^{-1}] der Photoisomere von ICH_2SCH_3 (3a) und $\text{BrCH}_2\text{SCH}_3$ (3b); rel. Intensitäten (%) in Klammern

4a		4b	
3019.6	(4)	3019.1	(2)
2935.2	(2)	2940.5	(1)
1420.4	(4)	1421.8	(4)
1412.2	(28)	1414.6	(20)
1371.7	(20)	1379.9	(32)
1310.4	(20)	1312.4	(6)
		1138.8	(6)
1028.4	(16)	1033.7	(14)
971.5	(40)	980.2	(30)
962.3	(40)	962.3	(14)
719.3	(100)	738.6	(100)
529.4	(24)		

Tab. 2. Experimentelle Grundschwingungen [cm^{-1}] der Photoisomere von $\text{ClCH}_2\text{SCH}_3$ (3c-H₂) und $\text{ClCD}_2\text{SCH}_3$ (3c-D₂) im Vergleich zu den berechneten (SCF/6-31G*) IR-Spektren für 4c und 5c; rel. Intensitäten (%) in Klammern

4c-H ₂ , exp.	4c-D ₂ , exp.	4c-H ₂ , ber.	5c-H ₂ , ber.
—	—	3471.99 (2)	3345.63 (3)
—	—	3389.11 (7)	3321.64 (3)
—	—	3363.68 (1)	3232.75 (9)
—	—	3360.16 (3)	3202.80 (63)
3026.8 (2)	2186.9 (2)	3257.49 (6)	3137.37 (33)
1423.3 (23)	1422.8 (10)	1618.12 (6)	1626.67 (7)
1415.5 (25)	1410.2 (8)	1603.79 (8)	1599.30 (5)
1386.1 (50)	1120.0 (63)	1595.69 (7)	1565.45 (0)
—	—	1517.00 (1)	1517.85 (4)
1039.0 (47)	993.7 (5)	1196.47 (6)	1093.24 (6)
993.7 (30)	—	1145.50 (8)	1091.58 (2)
965.2 (27)	961.4 (18)	1109.03 (6)	769.57 (2)
—	892.9 (8)	1026.69 (0)	564.19 (30)
747.8 (100)	589.6 (100)	979.45 (100)	547.34 (100)
—	—	765.97 (1)	386.99 (0)
—	—	662.88 (14)	262.91 (1)
—	—	356.43 (1)	215.52 (0)
—	—	251.51 (9)	90.93 (8)
—	—	230.13 (86)	55.95 (24)
—	—	190.85 (10)	38.85 (7)
—	—	162.08 (39)	15.46 (1)

cm^{-1} zeigen und damit der Methylen-Einheit zukommen müssen. Die restlichen Banden, besonders die bei 1423.3 , 1415.5 und 965.2 cm^{-1} , die nur eine Verschiebung nach 1422.8 , 1410.2 und 961.4 cm^{-1} erfahren, sind sehr wahrscheinlich – eine Bestätigung findet sich auch im Vergleich mit den unbelichteten Verbindungen – der Methyl-Gruppe zuzuschreiben.

Neben 4 könnte man für die erhaltenen Photoisomere auch eine Struktur der Art $\text{H}_2\text{C}-\text{Y}\cdots\text{S}-\text{CH}_3$ (5) in Betracht ziehen. Dagegen sprechen jedoch die berechneten IR-Spektren (Abb. 2, Tab. 2) für die beiden möglichen Photoisomere 4c und 5c des Chlordimethylsulfids. Diese zeigen für den Fall des Isomerentyps 4c, berücksichtigt man die übliche Verschiebung der berechneten Banden zu höheren Wellenzahlen, eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dagegen läßt das für 5c berechnete Spektrum keine Ähnlichkeit mit dem experimentellen erkennen.

Instruktiv ist auch ein Vergleich der berechneten relativen Energien von 3c, 4c und 5c (Abb. 3). Danach sollte 4c um mehr als 200 kJ/mol energieärmer als 5c sein.

Zieht man an dieser Stelle noch einmal eine Parallele zur Photoisomerisierung der Dihalogenmethane 1, so stellt man fest, daß dort immer dasjenige Halogen-Atom wandert, das

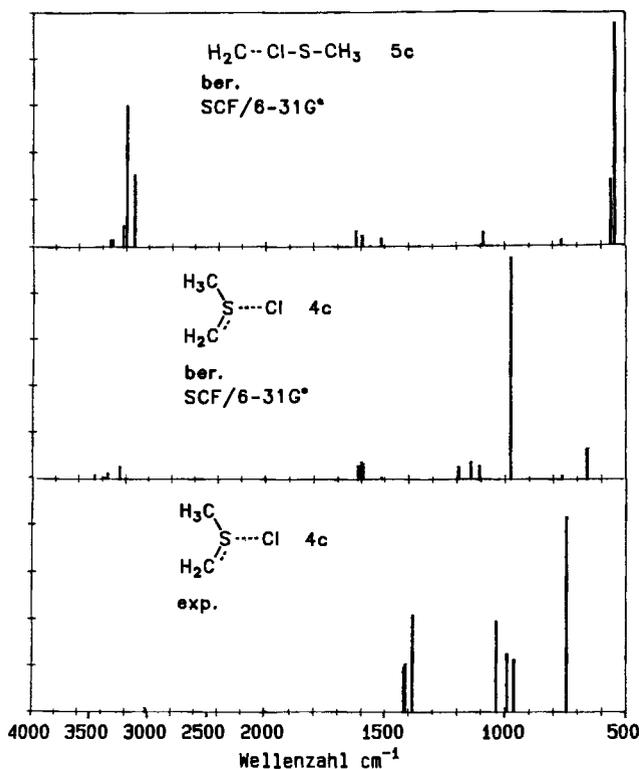


Abb. 2. Berechnete (SCF/6-31G*) und experimentelle Grundschwingungen des Photoisomers von Chlordimethylsulfid (**3c**); oben: Photoisomer **5c**; Mitte: Photoisomer **4c**; unten: experimentell (Daten aus Tab. 2)

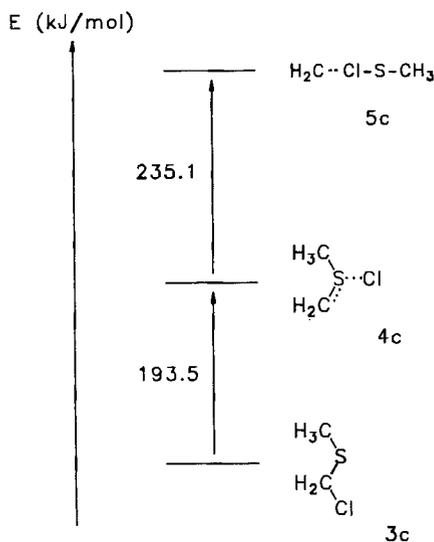


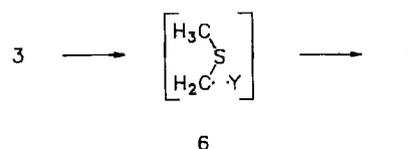
Abb. 3. Berechnete (SCF/6-31G*) relative Energien [kJ/mol] der Photoisomere **4c** ($E = -935.55491$ a.u.) und **5c** ($E = -935.46531$ a.u.) bezogen auf das Edukt **3c** ($E = -935.62866$ a.u.)

die schwächste Bindung zum Kohlenstoff-Atom ausbildet. Wendet man dieses Kriterium auf die Halogendimethylsulfide an, so kommt man zu keinem eindeutigen Ergebnis. Da die C–S- (275 kJ/mol in $C_2H_5SH^3$) etwa die Stärke der C–Br-Bindung (293 kJ/mol in CH_3Br^4) hat und somit energetisch zwischen der C–Cl- (351 kJ/mol in CH_3Cl^4) und der C–I-Bindung (234 kJ/mol in CH_3I^4) liegt, könnte

es durchaus sein, daß bei Belichtung von Chlordimethylsulfid (**3c**) die C–S-Bindung gebrochen und Photoisomer **5c** gebildet wird, im Fall von **3a** aber unter Ausbildung von **4a** das Halogen-Atom wandert und unter Umständen beim Brom-Derivat beide Photoisomere vorliegen.

Diesen Spekulationen widerspricht das einheitliche Aussehen der IR-Spektren. Ein Vergleich der beiden Substanzklassen scheint zudem gewagt, da die Methylthio-Gruppe vermutlich ganz andere Donoreigenschaften aufweist als die Halogen-Atome. So sind z.B. Carbokationen wie $^+CH_2-S-CH_3 \leftrightarrow CH_2=S^+=CH_3$ durch die freien Elektronenpaare des Schwefel-Atoms besonders stabilisiert. Graduell dürfte dies auch für die analogen Radikale gelten. Jedenfalls sprechen in allen Fällen die experimentellen Fakten für eine Abspaltung des Halogen-Atoms und eine anschließende Rekombination im Radikalpaar **6** innerhalb des Matrixkäfigs zum Photoisomer **4**.

Schema 3



Diese Aussagen werden auch durch die UV-Spektren der *iso*-Halogendimethylsulfide gestützt. Man erkennt deutlich eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der Photoisomere vom Chlor- (**4c**: $\lambda_{max} = 282$ nm) über das Brom- (**4b**: $\lambda_{max} = 306$ nm, Schulter bei ca. 360 nm) zum Iod-Derivat (**4a**: $\lambda_{max} = 334$ nm und 436 nm). Vergleicht man dies mit dem Trend, den die analogen *iso*-Dihalogenmethane aufweisen, so erkennt man, daß der Gang der erhaltenen Maxima dem der UV-Maxima von $H_2C-Cl\cdots Cl$, $H_2C-Cl\cdots Br$ und $H_2C-Cl\cdots I$ (Tab. 3), also Isomeren des Typs $H_2C-X\cdots Y$ mit konstantem Halogen-Atom am Kohlenstoff-Atom und nicht der Serie $H_2C-Y\cdots X$ mit konstantem „gewandertem“ Halogen-Atom entspricht. Da diese erste Serie den *iso*-Halogendimethylsulfiden **4a**–**c** gleichzusetzen ist (die umgekehrte Verschiebung wäre für die Isomere des Typs **5** zu erwarten), sind auch die UV-Spektren

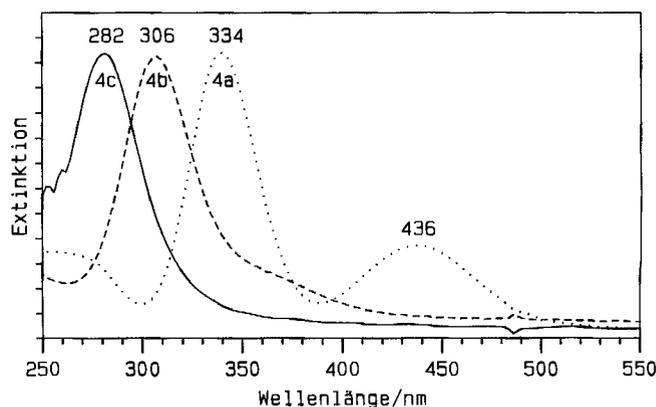


Abb. 4. UV-Spektren der *iso*-Halogendimethylsulfide **4c** (—), **4b** (---) und **4a** (···)

Tab.3. Vergleich der UV-Maxima [nm] der *iso*-Dihalogenmethane¹⁾ **2** und der *iso*-Halogendimethylsulfide **4**

H ₂ C-X...Y	λ _{max}	H ₂ C-Y...X	λ _{max}
H ₂ C-Cl...Cl	360	H ₂ C-Cl...I	438
H ₂ C-Cl...Br	382	H ₂ C-Br...I	403
H ₂ C-Cl...I	438	H ₂ C-I...I	370

Edukt	λ _{max}	Zuordnung
H ₃ C-S-CH ₂ -Cl (3c)	282	4c
H ₃ C-S-CH ₂ -Br (3b)	306	4b
H ₃ C-S-CH ₂ -I (3a)	334	4a

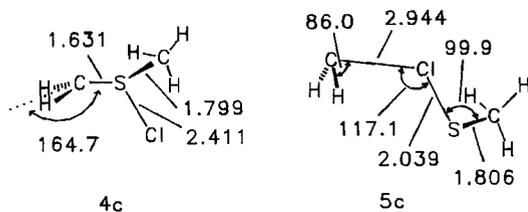
als Stütze für die getroffene Strukturzuordnung (**4** anstatt **5**) zu werten.

Außer den Untersuchungen in den Argon- und Stickstoff-Matrizes bei 12 K wurde die Belichtung von **3a** auch in einer organischen Matrix (3-Methylpentan) bei 77 K durchgeführt, in der Hoffnung, auf diese Weise Auskunft über die thermische Beständigkeit des Photoisomers **4a** zu erhalten. Dabei stellte sich heraus, daß das gebildete Photoprodukt **4a** unter Ausschluß von Licht selbst bei 77 K mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min thermisch wieder in Edukt **3a** übergeht. Die kinetische Stabilität der Photoisomere ist also nicht größer als bei den *iso*-Dihalogenmethanen.

Berechnete Geometrien der *iso*-Halogendimethylsulfide

Die Struktur des aus **3c** entstandenen Photoisomers **4c** zeigt nach den durchgeführten Berechnungen (**4c**: MP2/6-31G*; **5c**: SCF/6-31G*) große Analogie zu den *iso*-Dihalogenmethanen. Die H₂C-S-Bindung (1.631 Å) ist gegenüber der S-CH₃-Bindung (1.799 Å) sehr kurz und zeigt daher offensichtlich partiellen Doppelbindungscharakter. (Zum Vergleich⁴⁾: C=S in COS 1.558 Å, C-S in Thiophen 1.73 Å, C-S in Methylthiol 1.81 Å.) Hingegen ist die S-Cl-Bindung mit 2.411 Å ungewöhnlich lang (z.B. S-Cl in SCl₂ 1.99 Å, in S₂Cl₂ 2.01 Å⁴⁾).

Schema 4

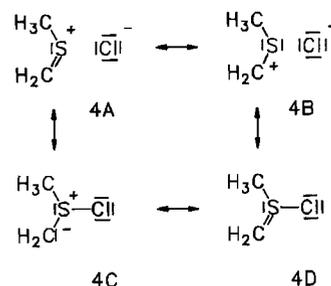


Wie aus Schema 4 ersichtlich, liegt das H₂CS-Fragment nicht in einer Ebene, sondern zeigt leicht gewinkelte Struktur – ähnlich wie bei den *iso*-Dihalogenmethanen. Der H-C-H-Winkel beläuft sich hingegen erwartungsgemäß auf fast genau 120° (119.29°). Bemerkenswert ist, daß der H₂C-S-Cl-Winkel (118.68°) gegenüber dem Cl-S-CH₃-Winkel (89.22°) um nahezu 30° größer ist und die Methylgruppe nahezu senkrecht auf der durch die Atome C, S, Cl gebildeten Ebene steht.

Hingegen ergibt sich aus den Rechnungen für das ebenfalls angesprochene, alternative Photoisomer **5c** eine überraschende Geometrie. Es zeigt sich, daß nicht – wie erwartet – die Cl-S-Bindung, sondern die C-Cl-Bindung eine ungewöhnliche Länge aufweist. Dies deutet offenbar darauf hin, daß es sich hier um ein Carben-Addukt von Methansulfonylchlorid (Koordination am Chlor-Atom) handelt.

Das Isomer **4c** kann zwar formal auch als ein Carben-Komplex mit Methansulfonylchlorid (Koordination am Schwefel-Atom) aufgefaßt werden, der kurze C-S-Bindungsabstand ist aber für eine nur koordinative Wechselwirkung viel zu kurz. In anderen Worten: Analog zu den *iso*-Dihalogenmethanen sind auch die neuen Isomere vom Typ **4** durch mehrere Grenzstrukturen zu beschreiben. **4A** und **4B** deuten an, daß die H₂C-S-Bindung relativ kurz, die S-Cl-Bindung dagegen sehr lang sein sollte. Man möchte meinen, daß die Grenzstrukturen **4C** und **4D** ein besonderes Gewicht hätten, da das Schwefel-Atom besonders gerne ylidische bzw. hypervalente Strukturen ausbildet. Dies ist nicht der Fall, wie insbesondere der berechnete lange S-Cl-Abstand von 2.411 Å ausweist.

Schema 5



Dem *Fond der Chemischen Industrie* und der *NATO* (Grant CRG 900 351) danken wir für finanzielle Unterstützung. B. A. H. und L. J. S. sind der *National Science Foundation* für die Bereitstellung (Instrument Grant CHE 8808018) des in dieser Arbeit eingesetzten Computers SCS-40 zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

ClCH₂SCH₃⁶⁾ (**3c**), BrCH₂SCH₃⁷⁾ (**3b**) und ICH₂SCH₃⁸⁾ (**3a**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. ClCD₂SCH₃ wurde aus CD₂(SCH₃)₂, das im wesentlichen nach einer Vorschrift von Feher und Vogelbruch⁹⁾ aus NaSCH₃ und CD₂Cl₂ synthetisiert wurde, unter Abspaltung einer SCH₃-Gruppe mit Cl₂ analog einer Vorschrift von Böhme und Gran¹⁰⁾ und anschließender Reinigung durch präparative Gaschromatographie erhalten.

Geräte zur Matrixisolierung der Photoisomere 4: Kryostat: Displex-Closed-Cycle-System CSA 202 (Air Products). – Bestrahlungsquellen: Hg-Niederdruck-Spirallampe (Grüntzel); Excimer-Laser LPX 100 (Lambda Physik); Hg-Hochdrucklampe HBO 200 (Osram) mit Gittermonochromator High Intensity 5 (Bausch & Lomb). – Spektrometer: FTIR IFS 85 (Bruker), 4000–300 cm⁻¹; Dioden-Array-Spektrometer HP 8452 (Hewlett-Packard), 190–820 nm.

Matrixphotolysen: Aus einem auf –70°C gekühlten Vorratsgefäß wurde Chlordimethylsulfid (**3c**) 75 min zusammen mit einem hohen

Überschuß an Argon auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster gedampft und anschließend 120 min durch einen 185-nm-Interferenzfilter mit einer Hg-Niederdrucklampe belichtet. Die Rückisomerisierung erfolgte durch 1min. Bestrahlung mit 282-nm-Licht (Hg-Hochdrucklampe, Gittermonochromator). Analoges gilt für die deuterierte Verbindung. — **3b**: 60 min bei -60°C aufgedampft; 90 min mit Hg-Niederdrucklampe, 254-nm-Interferenzfilter, belichtet, danach 5 min mit $\lambda > 320\text{ nm}$ (Hg-Hochdrucklampe, Kantenfilter) bestrahlt. — **3a**: 30 min bei -20°C aufgedampft; 190 min mit 270 nm (Hg-Hochdrucklampe, Gittermonochromator) belichtet, dann 5 min mit 411 nm (Hg-Hochdrucklampe, Gittermonochromator).

Rechnungen: Alle Berechnungen wurden mit dem Programm CADPAC 4.0¹¹⁾ durchgeführt. Für **3c**, **4c**, und **5c** wurden vollständige Geometrieoptimierungen (SCF/6-31G*) angestellt. Im Falle von **3c** wurde C_s -Symmetrie angenommen. Die Ergebnisse finden sich in den Formelbildern **4c** und **5c** (Bindungslängen [\AA], Winkel [$^{\circ}$]). Beide Verbindungen haben C_1 -Symmetrie. Anschließende Berechnungen (SCF/6-31G*) der Schwingungsfrequenzen bestätigten, daß **3c**, **4c** und **5c** Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen.

CAS-Registry-Nummern

3a: 43034-68-0 / **3b**: 24276-77-5 / **3c**: 2373-51-5

- ¹⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Hu, L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5117; G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chemie* **98** (1986) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 819.
- ²⁾ U. Flögel, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1991.
- ³⁾ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., S. 23, John Wiley, New York 1985.
- ⁴⁾ R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 66. Aufl., CRC Press Inc., Boca Raton 1985.
- ⁵⁾ Lit.³⁾, S. 773.
- ⁶⁾ W. E. Truce, G. H. Birum, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3594.
- ⁷⁾ F. Boberg, G. Winter, G. R. Schultze, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1161.
- ⁸⁾ H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **563** (1949) 54.
- ⁹⁾ F. Feher, K. Vogelbruch, *Chem. Ber.* **91** (1958) 996.
- ¹⁰⁾ H. Böhme, H. J. Gran, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **577** (1952) 68.
- ¹¹⁾ R. D. Amos, J. E. Rice, CADPAC, Version 4.0, Cambridge University.

[185/91]