

LCAO-MO-Berechnungen an schwefelhaltigen  $\pi$ -Systemen, VI<sup>1)</sup>**Die UV-S-Absorptionen der 2H-1,3-Dithiol-2-thione**

Von J. FABIAN und E. FANGHÄNEL

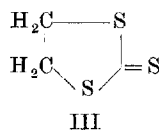
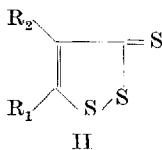
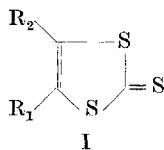
Mit 7 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Die UV-S-Absorptionsspektren von 36 2H-1,3-Dithiol-2-thionen wurden in einem Bereich von 215–500 m $\mu$  in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Einige Banden sind zur Identifizierung dieser Verbindungsklasse brauchbar. Der Einfluß von Substituenten auf die Absorptionen wurde diskutiert und die längstwelligen intensiven Absorptionen wurden HMO-Indices gegenübergestellt.

**Einleitung**

Leistungsfähige Synthesen haben die 2H-1,3-Dithiol-2-thione (Isotri-thione) (I) zu einer leicht zugänglichen Verbindungsklasse gemacht<sup>2-4)</sup>. Als ein brauchbares Hilfsmittel des Nachweises und der Identifizierung dieser Verbindungen — besonders auch zur Unterscheidung von den bisweilen simultan gebildeten isomeren 3H-1,2-Dithiol-3-thionen (Trithionen) (II) — hat sich die UV-S-Spektroskopie erwiesen.



<sup>1)</sup> V. Mitteilung: A. MEHLHORN u. J. FABIAN, Z. Chem. **5**, 420 (1965); die Arbeiten werden in dem von Herrn Prof. Dr. MAYER geleiteten Schwefelarbeitenkreis durchgeführt.

<sup>2)</sup> D. LEAVER, W. A. H. ROBERTSON u. D. M. MCKINNON, J. chem. Soc. London **1962**, 5104. W. R. H. HURTLEY u. S. SMILES, J. chem. Soc. London **1936**, 1821. E. KLINGSBERG, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5290 (1964). W. SCHROTH u. U. SCHMIDT, Z. Chem. **4**, 270 (1964).

<sup>3)</sup> R. MAYER, B. GEBHARDT, J. FABIAN u. A. K. MÜLLER, Angew. Chem. **76**, 143 (1964). R. MAYER u. B. GEBHARDT, Chem. Ber. **97**, 1298 (1964). E. FANGHÄNEL, Z. Chem. **4**, 70 (1964); **7**, 58 (1967).

<sup>4)</sup> R. MAYER u. S. BLEISCH, unveröffentlicht. E. FANGHÄNEL, unveröffentlicht.

Obwohl auf die spektrale Charakteristik von I im Unterschied zu II und 2H-4,5-Dihydro-1,3-dithiol-2-thion (Äthylentriithiocarbonat) (III) schon von CHALLENGER und Mitarb. hingewiesen wurde<sup>5)</sup>, fehlen im Gegensatz zu den Trithionen<sup>6)</sup> umfassende und detaillierte Angaben über Isotrithione. Es soll deshalb hier einiges experimentelles Material bekanntgegeben werden.

Neben der präparativen Schwefelchemie interessiert sich auch die theoretische organische Chemie für das spektrale Verhalten der Isotrithione, die als iso- $\pi$ -elektronische Thiotropone aufzufassen sind<sup>7)</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt wurden erste quantenchemische Untersuchungen von ZAHRADNIK und Mitarb. durchgeführt<sup>8)</sup>. In dieser Arbeit soll geprüft werden, inwieweit schon die einfache HÜCKELsche MO-LCAO-Methode (HMO-) eine Systematisierung und Beschreibung der längstwelligsten spektralen Absorptionen der Isotrithione erlaubt.

### Experimentelles

Die Darstellung der Isotrithione wurde bereits früher beschrieben<sup>3)</sup> oder erfolgte nach neuen Verfahren, die an anderer Stelle veröffentlicht werden<sup>4)</sup>.

Die Spektren wurden mit dem Gitterspektralgerät CF 4 (Optica Milano) und zur graphischen Wiedergabe teilweise auf dem Spektralphotometer „Spektromom 210“ (MOM Budapest) aufgenommen. Die Fehler der angegebenen Wellenlängen und der molaren Extinktionskoeffizienten liegen bei 1 m $\mu$  (unter 400 m $\mu$ ) und 2 m $\mu$  (über 400 m $\mu$ ) bzw. 0,05 log-Einheiten. Die Reinigung der Lösungsmittel Cyclohexan und Acetonitril erfolgte wie üblich<sup>9)</sup>. Als Äthanol fand ein spektroskopisch reines 96proz. Handelsprodukt Verwendung.

### Durchführung der Berechnungen

Die HMO-Berechnungen erfolgten nach dem Standardverfahren<sup>10)</sup> durch Diagonalisierung der topologischen Matrizen nach JACOBI [vgl. <sup>11)</sup>]. Das Programm für den elektronischen Digitalrechner ZRA 1 erstellten die Herren Dipl.-Päd. J. BORMANN und Dipl.-Geophys. L. NAAKE vom Institut für maschinelle Rechentechnik der TU Dresden. Für Schwefel wurde das p-Modell verwendet<sup>11)</sup>. Als Schwefelparameter dienten, soweit nicht anders vermerkt, nach  $\alpha_X = \alpha + h_X\beta$  und  $\beta_{CX} = k_{CX}\beta$ :  $h_{S-} = 1,0$ ;  $h_{-S} = 0,5$ ;  $k_{C-S} = 0,7$ ;  $k_{-S} = 0,9$ .

<sup>5)</sup> F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH u. R. EMMOTT, *J. chem. Soc.* **1953**, 292.

<sup>6)</sup> R. MAYER, P. ROSMUS u. J. FABIAN, *J. Chrom.* **15**, 153 (1964).

<sup>7)</sup> R. MAYER, H. HARTMANN, J. FABIAN u. A. MEHLHORN, *Z. Chem.* **7**, 209 (1967).

<sup>8)</sup> R. ZAHRADNIK in „Advances of Heterocyclic Chemistry“ Bd. V (Herausgeber: A. KATRITZKY), New York 1965.

<sup>9)</sup> M. PESTEMER, *Angew. Chem.* **67**, 740 (1955); W. BUNGE in „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)“ Bd. I/2, Stuttgart 1959.

<sup>10)</sup> A. SETTEWIESER, „Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry“, New York, 1962.

<sup>11)</sup> J. FABIAN, A. MEHLHORN, J. BORMANN u. R. MAYER, *Wiss. Z. Techn. Universität Dresden* **14**, 285 (1965).

Ein  $I_{\pi}$ -Effekt auf den Kohlenstoff wurde für die meisten Fälle mit 10% der COULOMB-Integrale aller benachbarten Heteroatome berücksichtigt.

### Ergebnisse der Absorptionsmessungen

In Tab. 1 sind die charakteristischen Absorptionen von I, Benzo[d]- (IV) ( $R_{1,2} = H$ ), 1H-Indeno[3,2-d]- (V), 4,5-Dihydronaphtho[1,2-d]- (VI) und Naphtho[1,2-d]2H-1,3-dithiol-2-thion (VII), die in Cyclohexan und Äthanol ermittelt wurden, zusammengestellt.

Isotrithion (I,  $R_{1,2} = H$ ) zeigt in Cyclohexan zwischen 215 und 500  $m\mu$  fünf Banden: Bei 230 bzw. 363  $m\mu$  zwei Banden hoher, zwischen 250 und 310  $m\mu$  zwei Banden mittlerer (eine bei etwa 300  $m\mu$  schwach angedeutet als Schulter und deshalb nicht tabellarisch erfaßt) und schließlich bei 428  $m\mu$  eine Bande geringer Intensität. Bezüglich der Zahl und Lage der Banden unterscheidet sich das Spektrum des Isotrithions signifikant von dem des Äthylen- (III) und Oxalyl-trithiocarbonats (VIII) (vgl. Abb. 1).

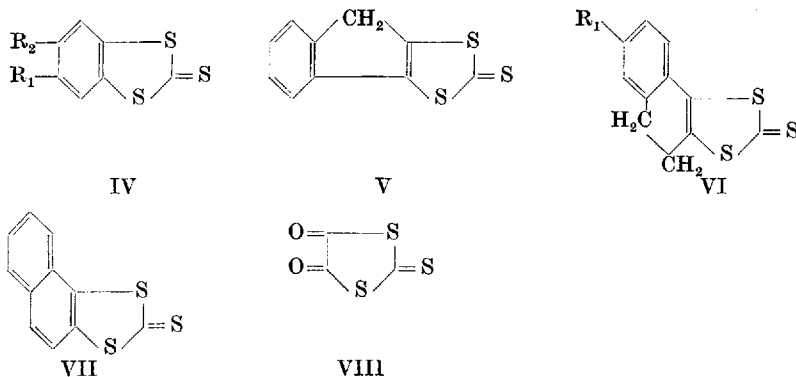
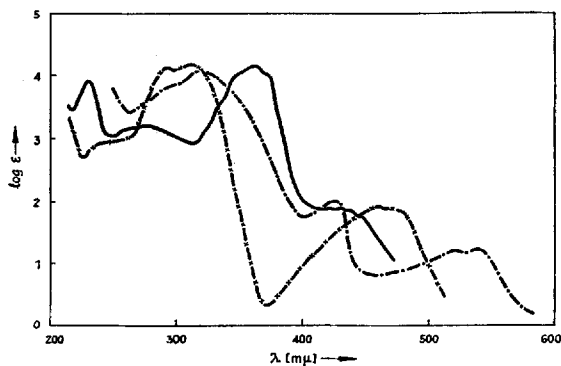


Abb. 1. UV-S-Absorptionsspektren von 2H-1,3-Dithiol-2-thion (I/1) (—), 4,5-Dihydro-1,3-dithiol-2-thion (III) (-x-x-x) und 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion (VIII) (-·-·-·) in Cyclohexan



Die Vorbande des Isotrithions weist, worauf wir hier nicht näher eingehen wollen, eine auffallende Feinstruktur auf (Teilbanden in Abständen von etwa  $500\text{ cm}^{-1}$ ). Alle obengenannten Banden treten in leicht modifizierter

Form auch bei den alkylsubstituierten Isotrithionen auf. Während die kurzwellige Bande recht lagekonstant zwischen 230 und 236  $m\mu$  erscheint und kaum lösungsmittelabhängig ist, zeigt die langwellige intensive Bande, ausgezeichnet durch angegedeutete Feinstruktur (bei I/7, I/8 und I/14 mit zwei Maxima) und positive Solvatochromie, eine merkliche Rotverschiebung mit steigender Alkylsubstitution (vgl. Abb. 2). Die Vorbande, die in Äthanol als schwache Schulter schlecht lokalisierbar ist, wird bei den alkylsubstituierten Isotrithionen in Cyclohexan teilweise von der intensiven Bande verdeckt.

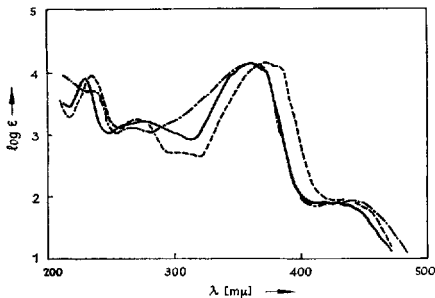


Abb. 2. UV-S-Absorptionsspektren von 2H-1,3-Dithiol-2-thion (I/1) (—), 4,5-Tetramethylen- (I/7) (---) und 4-Methyl-5-carbäthoxy-1,3-dithiol-2-thion (I/10) (— · — · —) in Cyclohexan

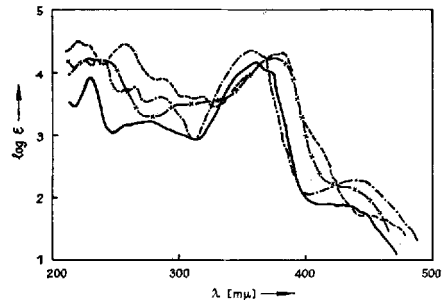
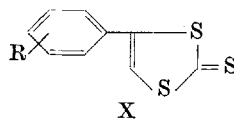
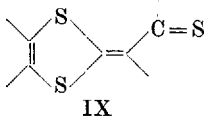


Abb. 3. UV-S-Absorptionsspektren von 2H-1,3-Dithiol-2-thion (I/1) (—), 4-Phenyl- (X/1) (-x-x-x), Benzo[d]- (IV) (- · - · -) und Naphtho[1,2-d]2H-1,3-dithiol-2-thion (VII) (---) in Cyclohexan

Charakteristisch für alle bisher vermessenen Isotrithione ist die längstwellige intensive Bande zwischen 350 und 410  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  etwa 4,1 bis 4,4) (bathochrome Verschiebung des Bandenmaximums beim Wechsel von Cyclohexan zum Äthanol um etwa  $300 \text{ cm}^{-1}$ ). Interessant ist, daß die Ancondensation eines Benzolringes zu IV ( $R_{1,2} = \text{H}$ ) (im Gegensatz zu VII) (vgl. Abb. 3) und die Substitution mit Elektronenakzeptoren (vgl. Tab. 1) zu einer Blauverschiebung dieser Bande führt.

Am Rande sei vermerkt, daß die Spektren der Dithiafulventhiocarbonylverbindungen IX<sup>12)</sup> große Ähnlichkeit mit denen der Isotrithione zeigen.

Gesondert tabelliert wurden die charakteristischen Absorptionen der phenylsubstituierten Isotrithione (X) in Acetonitril (siehe Tab. 2).



<sup>12)</sup> H. BEHRINGER u. R. WIEDENMANN, Tetrahedron Letters 1965, 3705. E. FANGHÄNEL, unveröffentlicht.

Tabelle 1  
Charakteristische Absorptionen und Lösungsmittelleffekt  
von Isotrithionen

Substanz- bezeichnung	Substituenten R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Cyclohexan		Äthanol		$\Delta\tilde{\nu}$ [kcm <sup>-1</sup> ]
		$\lambda$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	$\lambda$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	
I/1	H a)	230	3,91	231	3,89	0,2 (b)
		276	3,12	287 S	2,8	
	H	363	4,17	367	4,19	0,3 (b)
		428	1,85			
I/2	H b)	232	3,87	233	3,98	0,2 (b)
		272	3,26	259 S	3,2	
	CH <sub>3</sub>	368	4,15	372	4,17	0,3 (b)
		425 S	1,9			
I/3	H	232	3,87	232	3,97	0,2 (b)
		270	3,25	261 S	3,5	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	367	4,17	372	4,16	
		433 S	2,0			
I/4	CH <sub>3</sub>	233	3,95	233	4,02	0,5 (b)
		273	3,27	259 S	3,5	
	CH <sub>3</sub>	372	4,17	379	4,24	
		433 S	2,2			
I/5	CH <sub>3</sub>	233	3,98	233	4,03	0,5 (b)
		273	3,33	260 S	3,53	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	373	4,09	380	4,28	
		432 S	2,1			
I/6	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	232	3,95	232	3,96	0,3 (b)
		267	3,31			
		384	4,18	389	4,22	
		432 S	2,1			
I/7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	236	3,99	234	3,97	0,3 (h)
		272	3,27	259 S	3,3	0,4 (b)
		375	4,18	380	4,26	
		383	4,15			
		425 S	1,9			
	435	1,92				
I/8	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	233	3,99	233	4,01	0,1 (b)
		271	3,23	259 S	3,49	
		373	4,12			
		381	4,10	382	4,23	
		433 S	2,2			
I/9	$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	232	3,97	235	3,93	0,5 (b)
		278	3,30	267	3,14	1,5 (h)
		377	4,24	381	4,31	0,2 (b)
		430 S	2,0			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Substanz- bezeichnung	Substituenten R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Cyclohexan		Äthanol		$\Delta\tilde{\nu}$ [kcm <sup>-1</sup> ]			
		$\lambda$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	$\lambda$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$				
I/10	CH <sub>3</sub>	234 S	3,7	237	3,68				
		267	3,12						
	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	363	4,16	364	4,40				
		438	1,92	430 S	1,8				
I/11	COOH	220		231 S	3,8				
		259							
	COOH	361	361	4,14					
I/12	CONH <sub>2</sub>			370 S	4,0				
				230 S	4,1				
	CONH <sub>2</sub>			359	4,23				
I/13	CN	236	4,08	232	4,1	0,7 (h)			
		293	2,06						
	CN	348	4,18	354	4,16	0,5 (b)			
		460	1,73						
I/14	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	236	4,01	236	3,99				
		277	3,42						
	CH <sub>2</sub> -S	371	4,27	377	4,28		2,1 (h)		
		380	4,24				0,4 (b)		
		436	1,98						
X/1	H	230	4,28	231	4,28	0,2 (b)			
		241	4,20						
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	299 S	3,4	298	3,51				
		327 S	3,6						
		375	4,22				318	3,59	
		426 S	2,1				380	4,28	0,4 (b)
I/15	CH <sub>3</sub>	225	4,21	233 S	4,3				
		291	3,44						
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			313	3,32				
		375	4,23			380		4,33	0,4 (b)
		423 S	2,0						
		433	2,02						
I/16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	234	4,38	238	4,31		0,7 (b)		
		378	4,22			383	4,21	0,4 (b)	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	384 S	4,2						
IV	d)	225	4,23	224	4,43	0,2 (h)			
		235	4,23	235	4,09				
		242	4,23	241	4,09	0,2 (h)			
		258	3,73	256	3,66	0,3 (h)			
		266	3,76	264	3,60	0,3 (h)			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Substanz- bezeichnung	Substituenten R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Cyclohexan		Äthanol		$\Delta\tilde{\nu}$ [kcm <sup>-1</sup> ]
		$\lambda$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	$\lambda$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	
IV		288	3,59	290	3,46	0,2 (b)
		301 S	3,21			
		359	4,34	363	4,34	0,3 (b)
		367 S	4,3			
		440	2,24	418 S	2,1	
V	e)	232	4,32	231	4,28	0,2 (h)
		306	3,74	310	3,65	0,4 (b)
		317	3,73	316	3,66	0,1 (h)
		326 S	3,72			
		399	4,35	403	4,38	0,3 (b)
VI/1	H	235	4,21	235	4,28	
		253 S	4,0	254 S	4,0	
		315 S	3,6	310 S	3,6	
		333	3,70	321	3,69	1,1 (h)
		345	3,69	337 S	3,6	
		383 S	4,14			
		397	4,23	400	3,31	0,2 (b)
VI/2	OCH <sub>3</sub>	237	4,11	232	4,01	0,9 (h)
		262	4,13	258	4,6	0,6 (h)
		313	3,82	308	3,89	0,5 (h)
		327	3,78	321	3,82	0,6 (h)
		343	3,70			
		402	4,27	407	4,23	0,3 (b)
		422	4,51	223	4,73	0,2 (b)
VII		228 S	4,5			
		260	4,45	252	4,69	1,2 (h)
		289	3,97	291	3,84	0,2 (b)
		320	3,65	315	3,53	0,5 (h)
		369 S	4,2			
		379	4,27			
		384	4,29	385	4,27	

Abkürzungen: b = bathochrom, h = hypsochrom, S = Schulter

a) Vgl. <sup>5)</sup>:  $\lambda_{\max}$  [m $\mu$ ] (log  $\epsilon$ ) in Cyclohexan: 228,5 (3,94), 276 (3,16), 362 (4,17)

b) Vgl. <sup>13)</sup>:  $\lambda_{\max}$  [m $\mu$ ] (log  $\epsilon$ ) in Äthanol: 233,4 (3,85); 254,5 S (3,18)  
292 S (2,73), 371 (4,13), 4,21 (2,24)

c) Vgl. <sup>13)</sup>:  $\lambda_{\max}$  [m $\mu$ ] (log  $\epsilon$ ) in Äthanol: 317,5 (3,48), 380 (4,13)

d) Angaben über substituierte Verbindungen vgl. <sup>14)</sup>, <sup>15)</sup>

e) Darstellung s. <sup>13)</sup>

<sup>13)</sup> H. BERGER, Dissertation Freiburg/Br. 1965.

<sup>14)</sup> R. WIZINGER u. D. DÜRR, Helv. chim. Acta **46**, 2167 (1963).

<sup>15)</sup> W. SCHROTH, Privatmitteilung.

<sup>16)</sup> E. FANGHÄNEL, unveröffentlicht.

Tabelle 2

## Charakteristische Absorptionen von Phenylisotrithionen (X) in Acetonitril

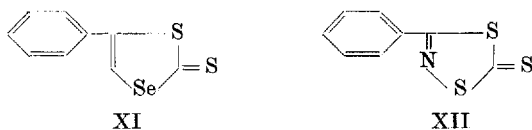
Substanzbezeichnung	Substituent R	Absorptionen $\lambda$ [ $m\mu$ ] ( $\log \epsilon$ )					
X/1	H	230 (4,28)	292 (3,56)	314 (3,62)	380 (4,23)		
X/2	p-CH <sub>3</sub>	231 (4,28) 381 (4,22)	242 S (4,2)	295 (3,56)	312 (3,67)		
X/3	p-Cl	238 (4,31)	297 (3,67)	314 (3,72)	380 (4,25)		
X/4	p-Br	243 (4,34)	298 S (3,7)	318 (3,75)	380 (4,29)		
X/5	p-OH	233 (4,12) 387 (4,20)	254 (4,16)	301 S (3,8)	314 S (3,8)		
X/6 a)	p-OCH <sub>3</sub>	232 (4,11) 385 (4,17)	254 (4,17)	297 S (3,8)	301 S (3,8)		
X/7	p-SCH <sub>3</sub>	225 (4,21)	280 (4,20)	312 (4,03)	386 (4,32)		
X/8	p-NH <sub>2</sub>	223 (4,13)	282 (4,12)	318 (4,12)	392 (4,04)		
X/9 a)	p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	227 (4,16)	303 S (4,2)	332 (4,27)	403 (4,13)		
X/10	p-NHCOCH <sub>3</sub>	228 (4,11) 385 (4,24)	265 (4,29)	303 S (4,0)	318 S (4,0)		
X/11	p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	221 (4,11)	265 (4,38)	321 (3,95)	384 (4,36)		
X/12	p-COOH	230 S (4,1) 327 S (3,5)	248 S (4,2) 380 (4,20)	251 (4,20)	291 S (3,5)		
X/13	p-COOCH <sub>3</sub>	229 S (4,2) 321 S (3,8)	247 S (4,3) 380 (4,29)	252 (4,35)	302 S (3,7)		
X/14	m-NO <sub>2</sub>	229 (4,60)	320 S (4,3)	378 (4,27)			
X/15	p-NO <sub>2</sub>	223 (4,21)	251 (4,21)	378 (4,44)			

a) Über Angaben in Äthanol vgl. auch <sup>13</sup>).

Erstaunlich wenig substituentenabhängig ist ihre längstwellige intensive Bande. Lediglich die Donatoren OCH<sub>3</sub>, OH, SCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> führen in steigendem Maße zur deutlichen bathochromen Verschiebung. Stark substituentenabhängig in der genannten Reihe ist aber eine intensive Bande zwischen 230 und 340  $m\mu$ . Große Ähnlichkeit mit X (R = H) zeigen die UV-Spektren des 5-Phenyl-2H-1-thia-3-selenol-2-thions (XI) [ $\lambda_{\max}$  [ $m\mu$ ] ( $\log \epsilon$ ) in Äthanol: 240 (4,20), 260 S (4,0), 294 (3,57), 314 S (3,5), 387 (4,20), 427 S (2,9)] und des 4-Phenyl-5-aza-1,3-dithiol-2-thions (XII) [ $\lambda_{\max}$  [ $m\mu$ ] ( $\log \epsilon$ ) in Äthanol: 257 (4,21), 294 S (3,7), 353 (4,12), 362 S (4,1)], wobei das lang-



wellige intensive Absorptionsmaximum bathochrom bzw. hypsochrom verschoben ist (bezüglich der Synthesen siehe <sup>17</sup>).



## Diskussion

Negative Solvatochromie und geringe Intensität erlauben in üblicher Weise <sup>18</sup>) die Vorbande einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen, der von einer Elektronenanregung vom höchsten lokalisierten Orbital des Thiocarbonylschwefels zu dem tiefsten antibindenden Molekülorbital [nach MULLIKEN  $N \rightarrow A_1$ -Übergang <sup>19</sup>)] herrührt. Ebenso bereitet die Zuordnung der ersten intensiven Bande zu einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, einem „Einelektronensprung“ von dem höchsten besetzten zu dem tiefsten unbesetzten Molekülzustand [ $N \rightarrow V_1$ -Übergang nach <sup>19</sup>)], keine Schwierigkeiten, zumal die Bande auch positive Solvatochromie zeigt. Bemerkenswert ist, daß die entsprechende Bande der Trithione (II) sich hinsichtlich des Lösungsmittelleffektes anders verhält <sup>6</sup>). An Hand der Änderung der Elektronenverteilung von I ( $R = H$ ) (vgl. Abb. 4) und II bei der  $N \rightarrow V_1$ -Anregung läßt sich aber leicht zeigen, daß nur für II eine Verkleinerung des Dipolmomentes zu erwarten ist <sup>20</sup>) <sup>21</sup>), die wegen der Beibehaltung der Solvatationshülle bei der Elektronenanregung zur Destabilisierung des angeregten Zustandes führt und damit die durch Dispersionswechselwirkung bedingte Rotverschiebung <sup>22</sup>) überkompensieren kann.

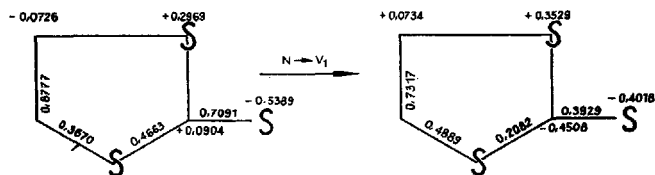


Abb. 4.  $\pi$ -Ladungsdichten und  $\pi$ -Bindungsordnungen für den  $N$ - und  $V_1$ -Zustand des 2H-1,3-Dithiol-2-thions (I/1)

<sup>17</sup>) R. MAYER u. A. K. MÜLLER, Z. Chem. 4, 384 (1964). R. MAYER u. A. K. MÜLLER, unveröffentlicht.

<sup>18</sup>) M. KASHA, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950). J. W. SIDMAN, Chem. Reviews 58, 689 (1958).

<sup>19</sup>) R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 7, 20 (1939).

<sup>20</sup>) J. FABIAN, Dissertation TU Dresden, 1965, dort auch ältere Literatur.

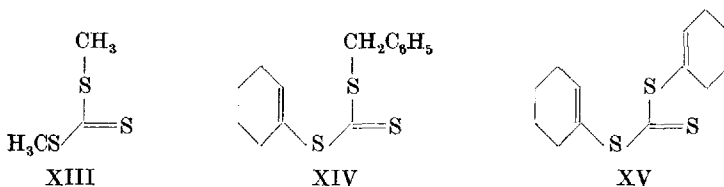
<sup>21</sup>) A. MEHLHORN u. J. FABIAN, unveröffentlicht.

<sup>22</sup>) Vgl. CHR. REICHARDT, Angew. Chem. 77, 30 (1965), dort auch ältere Literatur.

Die kurzwelligen Übergänge sind schwieriger zu klassifizieren. Zweifellos handelt es sich bei den intensiven Banden um  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, während bei den schwächeren Absorptionen, soweit ihre Maxima negative Solvatochromie zeigen,  $n\text{-}\pi^*$ - und  $n\text{-}\sigma^*$ -Übergänge nicht ausgeschlossen sind.

Da wir als quantenchemische Äquivalente HMO-Eigenwerte heranziehen wollen, also keine Elektronen- und Konfigurationswechselwirkung in Rechnung stellen, werden wir uns im folgenden nur eingehend mit den langwelligsten Banden beschäftigen.

Um den  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang in das HMO-Schema aufnehmen zu können, haben wir die Energien des höchsten  $n$ -Elektronenniveaus grob zu  $x_s = +0,3\beta$  fixiert, also auf die übliche Ermittlung des selbst-konsistenten Coulomb-Integral nach JANSSEN<sup>23)</sup> verzichtet<sup>24)</sup>. Gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung stellt man fest, wenn man die  $N \rightarrow A_1$ <sup>24)</sup> und  $N \rightarrow V_1$ -Übergänge<sup>25)</sup> von Isotrithionen und Trithionen gegenüberstellt. Vergleicht man andererseits die Übergangsenergien von I, III, und XIII–XV mit den gefundenen Absorptionswellenlängen (Angaben in  $m\mu$  [ $\log \epsilon$ ] für  $N \rightarrow V_1$ - und  $N \rightarrow A_1$ -Bande; soweit nicht tabelliert: III: 294 (4,11), 313 (4,18), 461 (1,87); XIII: 302 (4,23), 429 (1,53); XIV: 308 (4,22), 442 (1,80); XV: 311 (4,06), 459 (1,60); Lösungsmittel Cyclohexan), so findet man, daß mit der „durchgehenden Konjugation“ im Isotrithionring eine signifikante Änderung der Elektronenstruktur verbunden ist.



Einer besonderen Bemerkung bedarf das 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion (VIII), dessen UV-Spektrum kürzlich diskutiert wurde<sup>26)</sup>.

Berechnungen mit den verschiedensten Parametern für die Carbonylgruppe sagen gleichlautend voraus, daß sowohl der  $N \rightarrow A_1$ - wie der  $N \rightarrow V_1$ -Übergang langwelliger als bei den anderen Trithiocarbonaten absorbieren sollten<sup>20)</sup>. Dies wird auch mit Maxima von 522 und 540  $m\mu$  für die Vorbande bestätigt; die Aussage für den  $N \rightarrow V_1$ -Übergang bleibt aber offen. Eine Absorption bei 417  $m\mu$ , die recht gut der Berechnung entspricht, ist nur von geringer Intensität ( $\log \epsilon$  etwa 2) und wurde auf Grund des Lösungsverhaltens in<sup>26)</sup> versuchsweise einem  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe

<sup>23)</sup> M. J. JANSSEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 454 (1960).

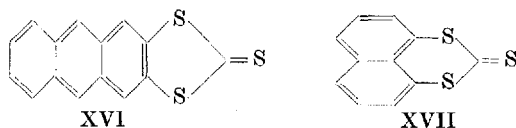
<sup>24)</sup> J. FABIAN u. A. MEHLHORN, *Z. Chem.* **7**, 192 (1967).

<sup>25)</sup> J. FABIAN, A. MEHLHORN u. R. MAYER, *Z. Chem.* **5**, 22 (1965).

<sup>26)</sup> A. MÜLLER, B. KREBS u. R. AHLRICHS, *Z. Naturforsch.* **21b**, 389 (1966).

zugeordnet. Wir möchten jedoch zu bedenken geben, daß die geringe Breite dieser Bande für einen  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang nicht charakteristisch ist.

Die Theorie sagt richtig voraus, daß die  $N\rightarrow V_1$ -Banden des Benzo-isotrithions (IV) etwas kurzwelliger als bei Isotrithion liegen wird, dagegen das Naphtho-isotrithion VII, Phenyl-isotrithion (X) und seine strukturell nahestehenden Polycyclen V und VI langwelliger absorbieren. Nach unseren Berechnungen sollte das bisher unbekannte Anthraceno[2,3-d]1,3-dithiol-2-thion (XVI) wesentlich langwelliger als VII, das ebenfalls bisher nicht synthetisierte 2H-Naphtho[1,8-d,e]1,3-dithiin (XVII) aber im Bereich der bisher bekannten kondensierten Isotrithione absorbieren.



Eine quantitative Gegenüberstellung experimenteller und theoretischer Werte (vgl. Abb. 5) zeigt, daß eine sowohl  $n\text{-}\pi^*$ - wie  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge erfassende lineare Beziehung nachweisbar ist. Daß die Vorbande von VIII zu langwellig berechnet wird, kann davon herrühren, daß das Ausgangsniveau infolge der Akzeptorgruppen energieärmer als bei den übrigen Trithiocarbonaten ist.

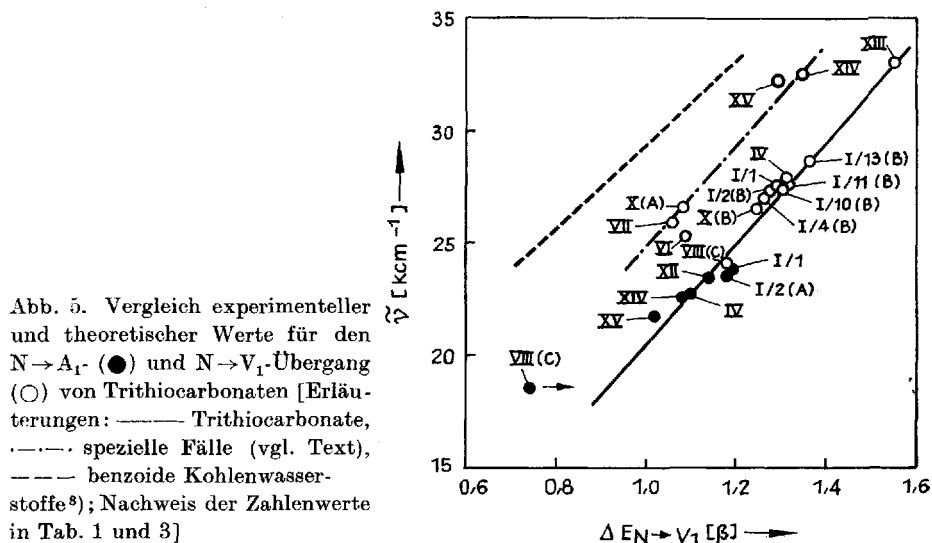


Abb. 5. Vergleich experimenteller und theoretischer Werte für den  $N\rightarrow A_1$ - (●) und  $N\rightarrow V_1$ -Übergang (○) von Trithiocarbonaten [Erläuterungen: — Trithiocarbonate, - - - spezielle Fälle (vgl. Text), ····· benzoide Kohlenwasserstoffe<sup>8)</sup>; Nachweis der Zahlenwerte in Tab. 1 und 3]

Gleichfalls zu langwellig wird Phenyl-isotrithion berechnet, worauf wir in allgemeinerem Zusammenhang schon früher hingewiesen hatten.<sup>25)</sup> Es ist nicht überraschend, daß die Fixierung des ankonjugierten Benzolrestes

zu V und VI eine bathochrome Verschiebung bringt. Wegen des uniformen Ansatzes über die CC-Resonanz-Integrale ist die Abweichung der sicher nicht planaren X (R = H), XIV und XV verständlich. Durch eine Störung erster Ordnung<sup>27)</sup> läßt sich für I (und darüber hinaus auch für andere Dithio- und Trithio-carbonsäureester<sup>20)</sup> zeigen, daß eine Verminderung des Resonanz-Integrales der den Heterocyclus und das Benzol verknüpfenden CC-Bindung um  $\Delta k_{CC} = 0,5$  notwendig ist, um die phenylsubstituierten Verbindungen in die quantitative Beschreibung einschließen zu können. Diese Reduktion von  $\beta_{CC}$  ist trotz der im Hinblick auf das Biphenyl zu erwartenden Abweichung von der Coplanarität erstaunlich groß. Wir wollen deshalb noch auf einen anderen Gesichtspunkt hinweisen: J. KOUTECKY und Mitarbeiter konnten zeigen<sup>28)</sup>, daß die HMO-Daten die spektralen Eigenschaften der Polyene und benzoiden Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedenen linearen Beziehungen beschreiben, die Diphenylpolyene aber mit wachsender Zahl der Doppelbindungen einen Übergang bilden. Es ist deshalb durchaus denkbar, daß das „effektive Feld“, welches das Verhalten der delokalisierten Elektronen der phenylsubstituierten Schwefelverbindungen beschreibt, schon stark Kohlenwasserstoffcharakter hat. Eine gewisse Bestätigung könnte man darin sehen, daß Naphthoisotrithion wie auch Naphthotrithion ebenfalls zu langwellig berechnet wurde.

Abschließend sei der Einfluß der polaren Substituenten aufgezeigt. Substitution der Wasserstoffe des Isotrithions durch -M-Gruppen führt nicht, den Aussagen der Theorie entsprechend (vgl. Berechnung A für I/13 in Tab. 3), zu einer bathochromen Verschiebung. Dieser Einfluß wird aber durchaus verständlich, wenn man lediglich oder vorrangig einen  $I_{\pi}$ -Effekt des Substituenten in Betracht zieht. Da die Elektronendichte an den Isotrithionkohlenstoffatomen bei der  $N \rightarrow V_1$ -Anregung abnimmt (vgl. Abb. 4), führt ein +I-Substituent zu einer bathochromen, ein -I-Substituent zu einer hypsochromen Verschiebung. In der Tat sind dann die Substituenteneinflüsse in I/2 bis I/13 verständlich. Der Störparameter für die Nitrilgruppe errechnet sich mit  $\Delta h_{C_{\alpha}(CN)} = 0,55$  höher als bei Azulenen<sup>29)</sup>.

Für die Prüfung des quantenchemischen Modells als besonders geeignet erweisen sich die phenylsubstituierten Isotrithione. Falsch berechnete die HMO-Methode die  $N \rightarrow V_1$ -Absorptionen für X mit R = +M- und -M-Substituenten. Im Hinblick auf die Coplanarität von I und das über den

<sup>27)</sup> C. A. COULSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. London A **191**, 39 (1947).

<sup>28)</sup> J. KOUTECKY, J. PALDUS u. R. ZAHRADNIK, J. chem. Physics **36**, 3129 (1962).

<sup>29)</sup> M. SCHOLZ u. W. TREIBS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. **65**, 120 (1961). J. N. MURRELL, Meldola Medal lectures, 1962, lectures Series 1963, Number 2.

Substituenteneinfluß Gesagte könnte auch hier eine dominierende Rolle des induktiven Effektes vermutet werden. Derartige Störungen der UV-Spektren phenylsubstituierter Verbindungen sind durchaus bekannt und lassen sich mehr oder weniger gut mit HAMMETT- $\sigma$ -Werten beschreiben (z. B. der  $n-\pi^*$ -Übergang der Thiobenzophenone<sup>30)</sup><sup>30)</sup> und der  $\pi-\pi^*$ -Übergang der Phenylazo-azulene<sup>31)</sup>). Die Beobachtung aber, daß Methylmercapto-X nicht in der Lage seiner  $N \rightarrow V_1$ -Bande zwischen Grundkörper und Methoxy-X steht, sondern eher eine Staffelung im Sinne der spektroskopischen Substituentenkonstanten [vgl. <sup>32)</sup>] auftritt, werten wir als einen Hinweis, daß bei den für das Isotrithion typischen Übergang Konfigurationen beimischen, in denen das Gesamt- $\pi$ -elektronensystem delokalisiert ist.

Um außerdem abzuschätzen, welche Änderung der Inputparameter zu einer Änderung des Substituenteneinflusses in X führt, haben wir an X/1 und X/8 Störungsrechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6

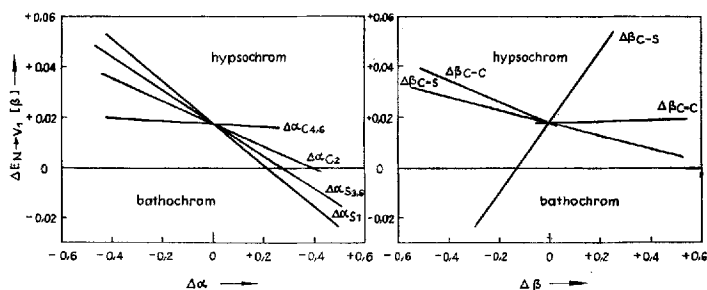


Abb. 6. Abhängigkeit der Differenzen der  $N \rightarrow V_1$ -Übergangsenergien zwischen X/8 ( $R = p\text{-NH}_2$ ) und X/1 ( $R = H$ ) von der Wahl der Inputparameter ( $\Delta\alpha_\mu =$  Änderung der COULOMB-Integrale der Atome  $\mu$  des heterocyclischen Ringes,  $\Delta\beta_{\mu\nu} =$  Änderung der Resonanz-Integrale der Bindungen  $\mu\nu$ ,  $C=C = CC$ -Bindung im Heterocyclus,  $C-C = CC$ -Bindung zwischen Heterocyclus und Benzol)

zusammengestellt. Danach sollte eine Vergrößerung von  $h_{s-}$  oder eine Verminderung von  $k_{C-S}$  die Richtung des Substituenteneinflusses richtigstellen. Komplette Berechnungen von X/1 und X/6 mit entsprechenden veränderten Parametern bestätigen es (vgl. Tab. 3).

Mit dieser neuen Berechnung für X/1 läßt sich leicht aus der Änderung der Ladungsdichte bei der  $N \rightarrow V_1$ -Anregung durch Störungsrechnung ableiten, daß der Ersatz eines Schwefels durch das weniger elektronegative Selen

<sup>30)</sup> O. KORVER, J. U. VEENLAND u. TH. J. DEBOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 84, 289, 304 (1965).

<sup>31)</sup> F. GERSON u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta 42, 1877 (1959).

<sup>32)</sup> J. FABIAN u. ST. SCHEITHAUER, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Tabelle 3

HMO-Energien der Grenz-Orbitale,  $N \rightarrow V_1$ - und  $N \rightarrow A_1$ -Übergangsenergien als HÜCKELSche Zahlen für cyclische Trithiocarbonate

Substanzbezeichnung	Bezeichnung a)	$x_{\text{HBM O}}$	$-x_{\text{NFMO}}$	$E_{N \rightarrow V_1}$	$E_{N \rightarrow A_1}$	Bemerkungen zu den Berechnungen
I/1		0,4061	0,8839	1,2900	1,1839	
I/2	A	0,3901	0,8850	1,2751	1,1850	Indukt. Modell $\Delta h_{\text{C}\alpha}(\text{CH}_3) = -0,1$ wie A, Störungsrechn.
	B			1,2754		
	C	0,3796	0,8848	1,2644	1,1848	Hyperkonj. Modell <sup>10)</sup>
I/4				1,2608		Indukt. Modell $\Delta h_{\text{C}\alpha}(\text{CH}_3) = -0,1$ (Störungsrechn.)
I/10				1,2973		Indukt. Modell $\Delta h_{\text{C}\alpha}(\text{CH}_3) = -0,1$ $h_{\text{C}\alpha}(\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0,15$ (Störungsrechn.)
I/11				1,3119		Indukt. Modell $\Delta h_{\text{C}\alpha}(\text{COOH}) = 0,15$ (Störungsrechn.)
I/13	A	0,4187	0,5158	0,9345	0,8158	$h_{\text{=N}} = 0,5$ ; $k_{\text{C=N}} = 1,4$
	B			1,3700		Indukt. Modell $h_{\text{C}\alpha}(\text{CN}) = 0,55$ (Störungsrechn.)
III		0,7122	0,8383	1,5505	1,1383	Ohne Berücksichtigung der Methylengruppe
IV/1		0,5032	0,8032	1,3065	1,1032	
IV/2				1,3019		Indukt. Modell $\Delta h_{\text{C}\alpha}(\text{CH}_3) = -0,1$ (Störungsrechn.)
IV/3		0,4907	0,8040	1,2947	1,1040	O-Parameter wie bei X/6
VI		0,3570	0,7310	1,0880	1,0310	Ohne Berücksichtigung der Methylengruppe
VII		0,4105	0,6534	1,0639	0,9534	
VIII	A	0,7677	0,2381	1,0058	0,5381	$h_{\text{=O}} = 1,3$ ; $h_{\text{C}\alpha} = 0,2$ ; $k_{\text{C=O}} = 1,4$
	B	0,7274	0,6282	1,3567	0,9282	$h_{\text{=O}} = 1,0$ ; $h_{\text{C}\alpha} = 0,2$ ; $k_{\text{C=O}} = 1,8$
	C	0,7474	0,4296	1,1770	0,7296	$h_{\text{=O}} = 1,2$ ; $h_{\text{C}\alpha} = 0,2$ ; $k_{\text{C=O}} = 1,6$
X/1	A	0,3570	0,7310	1,0880	1,0310	
	B			1,2501		Verminderung von $k_{\text{CC}}$ : $\Delta k_{\text{CC}} = -0,5$ (Störungsrechn.)
X/1	C	0,5290	0,4775	1,0065	0,7775	$h_{\text{-S}} = 1,2$ ; $h_{\text{=S}} = 0,6$ ; $k_{\text{C-S}} = 0,5$ ; $k_{\text{C=S}} = 0,7$
X/6		0,3368	0,7675	1,1043	1,0675	$h_{\text{-O}} = 2,0$ ; $k_{\text{C}\alpha} = 0,2$ ; $k_{\text{C-O}} = 0,8$

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Substanz- bezeich- nung	Be- rech- nung a)	$x_{\text{HBMO}}$	$-x_{\text{NFMO}}$	$E_{\text{N} \rightarrow \text{V}_1}$	$E_{\text{N} \rightarrow \text{A}_1}$	Bemerkungen zu den Berechnungen
X/8	A	0,3094	0,7962	1,1056	1,0962	$h_{\text{N}} = 1,5; k_{\text{CN}} = 1,0$ S-Parameter wie bei X/1/C N-Parameter wie oben
	B	0,5240	0,4775	1,0015	0,7775	
X/10		0,3207	0,7567	1,0774	1,0567	N und O--Parameter wie oben
X/12		0,3699	0,5386	0,9085	0,8386	O-Parameter wie oben
XIV		0,5701	0,7760	1,3461	1,0760	Ohne Berücksichtigung der Substituenten und der fehlenden Coplanarität
XV		0,5589	0,7300	1,2890	1,0300	s. Bemerkung unter XIV
XVI		0,3606	0,4114	0,7720	0,7114	
XVII		0,4043	0,6893	1,0936	0,9893	

## Abkürzungen:

HBMO = höchstes besetztes Molekülorbital

HFMO = niedrigstes freies Molekülorbital

 $E_{\text{N} \rightarrow \text{V}_1} = -(x_{\text{NFMO}} - x_{\text{HOMO}}) = x_{\text{HOMO}} - x_{\text{NFMO}}$  $E_{\text{N} \rightarrow \text{A}_1} = -(x_{\text{NFMO}} - x_{\text{S}}) = 0,3 - x_{\text{NFMO}}$  (vgl. Text) $x = E - \alpha/\beta$  („HÜCKELSche Zahl“)

a) Über HMO-Berechnungen einiger Trithiocarbonate mit leicht unterschiedlichen Parametern vgl. <sup>8)</sup>, <sup>26)</sup>.

zu XI oder eines Kohlenstoffs durch den elektronegativeren Stickstoff zu XII zu einer bathochromen bzw. hypsochromen Verschiebung führt.

Die in der Literatur verwendeten Werte zeigen, daß die Richtung der Parameteränderung prinzipiell nicht unvernünftig ist:  $h_{\text{S}-}$ : 1,1<sup>33)</sup> <sup>34)</sup>; 1,25<sup>35)</sup>; 1,5<sup>36)</sup> <sup>37)</sup> und 2,0<sup>37)</sup>,  $k_{\text{C}-\text{S}}$ : 0,2<sup>38)</sup>; 0,35<sup>39)</sup>; 0,42<sup>40)</sup> <sup>41)</sup>; 0,5<sup>42)</sup>; 0,502<sup>43)</sup>;

<sup>33)</sup> F. A. MATSEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5243 (1950).<sup>34)</sup> A. ADAMS u. R. SLACK, J. chem. Soc. London **1959**, 3061.<sup>35)</sup> B. LAMOTTE, Proc. Colloqu. Ampere **12**, 282 (1963).<sup>36)</sup> A. J. H. WACHTERS u. D. A. DAVIS, Tetrahedron **20**, 2841 (1964).<sup>37)</sup> C. A. COULSON u. M. D. POOLE, Proc. chem. Soc. London **1964**, 220.<sup>38)</sup> A. PULLMAN, Bull. Soc. Chim. France **1958**, 641.<sup>39)</sup> C. SANDORFY, Bull. Soc. Chim. France **1949**, 615.<sup>40)</sup> M. KREEVOY, Tetrahedron Papers Symposium, zit. nach <sup>44)</sup>.<sup>41)</sup> A. KUBOYAMA, J. Amer. chem. Soc. **86**, 164 (1964).<sup>42)</sup> A. ZWEIG u. A. K. HOFFMANN, J. org. Chemistry **30**, 3997 (1965).<sup>43)</sup> D. S. SAPPENFIELD u. M. KREEVOY, Tetrahedron **19**, Suppl. **2**, 157 (1963).

0,566<sup>44)</sup>; 0,6<sup>23)45)46)8)47)48)</sup> und 0,67<sup>49)</sup>. Eine verbindliche Aussage zur Problematik des Substituenteneinflusses und der Parametrisierung in X muß Gegenstand einer umfassenderen Untersuchung sein.

Wie ein Vergleich der Spetraldaten substituierter Benzoisotrithione IV ( $\lambda_{\max}$  [m $\mu$ ]: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> -IV/3- in Benzol: 380<sup>14)</sup>; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> -IV/2- in Äthanol 375<sup>15)</sup>) mit Berechnungen in Tab. 3 zeigt, wird die Verschiebung der langwelligsten intensiven Bande zumindestens qualitativ richtig wiedergegeben.

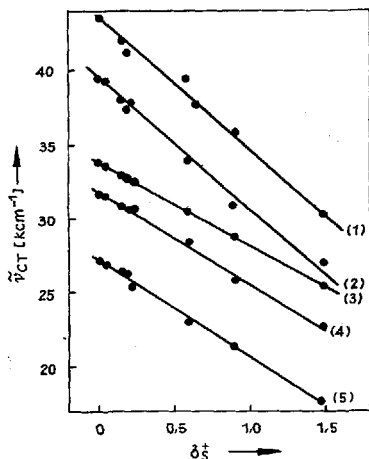


Abb. 7. Die intramolekulare CT-Bande in Abhängigkeit von spektroskopischen Substituentenkonstanten<sup>32)</sup> bei p-substituierten Phenyl-2 H-1,3-dithiol-2-thionen (X) in Acetonitril (1), Benzophenonen in Methanol<sup>51)</sup> (2), Benzoesäuredithioester in Cyclohexan<sup>32)</sup> (3), Thio-benzophenone in Methanol<sup>51)</sup> (4) und Phenyltropyliumionen in Acetonitril<sup>52)</sup> (5)

Am Rande wollen wir vermerken, daß der kurzwellige, substituentenabhängige Übergang von X, in dem wahrscheinlich stärker CT-Zustände beimischen, sich allgemein beschreiben läßt. Abb. 7 bringt eine Gegenüberstellung der Wellenzahlen der Absorptionsmaxima von X mit spektroskopischen Substituentenkonstanten, die unter weitgehender Anlehnung an die BLOOR-COPLEYsche Skala aus Dithiobenzoesäureester-Absorptionen errechnet wurden<sup>32)</sup>. Der Hauptunterschied zur früheren Skala besteht im  $\sigma_S^+$ -Wert für N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [1,04 bzw. 1,27 in<sup>50)</sup> gegenüber 1,48 in<sup>32)</sup>]. Über eine eingehendere Diskussion vgl. <sup>32)</sup>.

<sup>44)</sup> E. A. C. LUCKEN, Theoret. chim. Acta (Berlin) **1**, 397 (1963). R. GERDIL u. E. A. C. LUCKEN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 213 (1965).

<sup>45)</sup> B. PULLMAN u. A. PULLMAN, Rev. mod. Physics **30**, 1633 (1959).

<sup>46)</sup> F. L. PILAR u. J. R. MORRIS, J. chem. Physics **34**, 389 (1961).

<sup>47)</sup> J. SANDSTRÖM, Acta chem. Scand. **18**, 871 (1964).

<sup>48)</sup> J. P. MALRIEN u. B. PULLMAN, Theoret. chim. Act. (Berlin) **2**, 293 (1964).

<sup>49)</sup> G. GIACOMETTI u. G. RIGAITI, J. chem. Physics **30**, 1633 (1959).

<sup>50)</sup> J. E. BLOOR u. D. B. COPLEY, Chem. and Ind. **1960**, 526.

<sup>51)</sup> J. GROHMANN, Dissertation Freiburg/Br. 1965.

<sup>52)</sup> F. VOITHEINLEITNER, Dissertation TH München 1964.



Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. MAYER für die tatkräftige Förderung der Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. A. MEHLHORN für zahlreiche Diskussionen sowie Frau B. FRIEBE für die fleißige Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1967.