

Über die Protonierung iso- π -elektronischer Thiotropone¹⁾

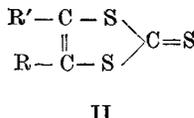
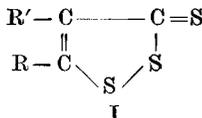
Von R. BOHNENSACK²⁾, J. FABIAN und R. MAYER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

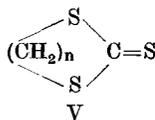
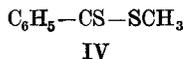
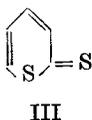
Es wird die Protonierung der mit Thiotroponen iso- π -elektronischen Trithione (I), Isotrithione (II) und α -Dithiopyrone (III) sowie die Protonierung des Dithiobenzoessäuremethylesters (IV) und der cyclischen Trithiocarbonate (V) in wäßriger Schwefelsäure untersucht. Die H_0 -Werte der Halbprotonierung werden spektrophotometrisch abgeleitet und die Basizitäten mit den HMO-Elektronendichten verglichen.

Trithione (1,2-Dithiol-3-thione) (I) und Isotrithione (1,3-Dithiol-2-thione) (II) werden an der Thiocarbonylgruppe protoniert und zeigen in genügend konz. Säuren ein anderes UV-Spektrum als in Alkohol oder in aprotischen organischen Lösungsmitteln³⁾.



- a: R=H; R'=H
 b: R=H; R'=CH₃
 c: R=CH₃; R'=CH₃
 d: R=H; R'=C₆H₅
 e: R=C₆H₅; R'=H

- f: R/R' = -(CH₂)₃-
 g: R/R' = -(CH₂)₄-
 h: R/R' = -(CH₂)₅-
 i: R/R' = -CH=CH-CH=CH-



- a: n=2
 b: n=3

¹⁾ 91. Mitteil. über „Organische Schwefelverbindungen“. 86. Mitteil.: J. FAUST u. R. MAYER, Z. Chem. 7, 275 (1967). Die 87. Mitteil. (J. FAUST, H. SPIES u. R. MAYER, Z. Naturforschung 22b, 789 (1967)), 88. Mitteil. (J. FAUST, H. SPIES u. R. MAYER, Z. Chem. 7, 275 (1967)), 89. Mitteil. (R. MAYER, P. ROSMUS, M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER u. R. TÜMMLER, Z. Naturforschung, im Druck) und 90. Mitteil. (J. FABIAN, ST. SCHEITHAUER u. R. MAYER, Spectrochim. Acta, im Druck) sind nicht als solche gekennzeichnet.

²⁾ Diplomarbeit R. BOHNENSACK, TU Dresden, 1965.

³⁾ Vgl. J. FABIAN, Dissertation, TU Dresden, 1965.

Wie im folgenden am Beispiel von neun Trithionen (Ia—i), fünf Isotrithiononen (IIa, f—i) und beim α -Dithiopyron (III), Dithiobenzoessäure-methylester (IV) und den cyclischen Trithiocarbonaten Va—b gezeigt wird, lassen sich aus den spektralen Veränderungen mit Hilfe der HAMMETT-Indikator-Methode⁴⁾ Aciditätskonstanten der entsprechenden konjugierten Säuren ermitteln.

Die Messung des Protonierungsverhältnisses und die Auswertung geschah wie folgt: Da wegen des Mediumeffektes die Referenzspektren der reinen unprotonierten und der vollständig protonierten Verbindung in einem partiell protonierenden Medium nicht genau bekannt sind, wurde das Konzentrationsverhältnis der konjugierten Säure (BH^+) zur freien Base (B) nach dem von STEWART und GRANGER⁵⁾ angegebenen Verfahren ermittelt. Für jede Verbindung wählte man danach je eine Wellenlänge im Bereich des Absorptionsmaximums der konjugierten Säure (λ_1) und der freien Base (λ_2) und erhielt aus der Differenz der Extinktionskoeffizienten $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ und den Referenzwerten für die konjugierte Säure $\Delta\varepsilon_{BH^+}$ und die freie Base $\Delta\varepsilon_B$ das Konzentrationsverhältnis beider Formen im entsprechenden Medium nach Gl. (1):

$$\frac{c_{BH^+}}{c_B} = \frac{\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_B}{\Delta\varepsilon_{BH^+} - \Delta\varepsilon} \quad (1)$$

Die Referenzwerte wurden hier von Lösungen gewählt, deren H_0 -Werte um 2 größer bzw. kleiner als die H_0 -Werte der Halbprotonierung waren.

Bei den Trithionen, ausgenommen bei Ii, sind die langwelligsten Absorptionsmaxima zur Auswertung herangezogen worden, die bei Halbprotonierung von der Säure bzw. der Base herrühren. Bei allen anderen Verbindungen, bei denen unter diesen Bedingungen keine getrennten Absorptionsmaxima auftraten, war es erforderlich, die Maxima in konz. Schwefelsäure und in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu verwenden.

Für jede Verbindung wurde in dem Bereich $|\lg(c_{BH^+}/c_B)| < 0,8$ das Protonierungsverhältnis in 6 Lösungen unterschiedlicher Schwefelsäurekonzentration ermittelt und gleichzeitig für jede Lösung aus der pygnometrisch gemessenen Schwefelsäurekonzentration der Wert der Aciditätsfunktion H_0 bestimmt⁶⁾. Mit diesen 6 Wertepaaren konnten nach Gl. (2) der Wert der Aciditätsfunktion bei der Halbprotonierung ($c_{BH^+}/c_B = 1$) $H_{0,1/2}$ und der Anstieg von $\lg(c_{BH^+}/c_B)$ über $-H_0$ berechnet werden.

$$H_{0,1/2} = H_0 + 1/n \lg(c_{BH^+}/c_B). \quad (2)$$

Die Ergebnisse der Messungen enthält Tab. 1.

⁴⁾ M. A. PAUL u. F. A. LONG, Chem. Rev. **57**, 1 (1957).

⁵⁾ R. STEWART u. R. M. GRANGER, Canad. J. Chem. **39**, 2508 (1961).

⁶⁾ M. J. JORGENSEN u. D. R. HARTTER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 878 (1963).

Diphenyl-trithion, Phenyl-isotrithion und 4,6-Diphenyl- α -dithiopyron konnten wegen zu geringer Löslichkeit nicht vermessen werden.

Tabelle 1

Werte der H_0 -Funktion bei der Halbprotonierung $H_{0,1/2}$; Anstieg von $\lg(C_{BH^+}/C_B)$ über $-H_0$; Meßwellenlänge λ_1 (im Bereich des Absorptionsmaximums der freien Säure BH^+) und λ_2 (im Bereich des Absorptionsmaximums der freien Base B). (Die Unsicherheit der $H_{0,1/2}$ -Werte beträgt maximal 0,05.)

Verbindung		λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	$-H_{0,1/2}$	n
Ia	Trithion	348	398	3,96	1,50
b	4-Methyl-	352	400	3,77	1,45
c	4,5-Dimethyl-	348	398	3,40	1,43
d	4-Phenyl-	366	408	4,02	1,61
e	5-Phenyl-	372	416	3,68	1,52
f	4,5-Trimethylen-	348	394	3,52	1,42
g	4,5-Tetramethylen-	348	396	3,43	1,42
h	4,5-Pentamethylen-	350	398	3,33	1,41
i	4,5-Benzo-	324	442	4,93	1,59
IIa	Isotrithion	336	364	5,24	1,38
f	4,5-Trimethylen-	364	392	4,98	1,33
g	4,5-Tetramethylen-	360	382	4,76	1,47
h	4,5-Pentamethylen-	356	384	4,59	1,35
i	4,5-Benzo-	358	368	5,93	1,54
III	α -Dithiopyron	374	426	3,20	1,40
IV	Dithiobenzoessäuremethylester	298	352	5,68	1,73
Va	Äthylentrithiocarbonat	296	318	5,87	1,52
Vb	Trimethylentrithiocarbonat	312	340	5,31	1,52

Bei allen Verbindungen ist der Anstieg ($n = 1,33$ bis $1,73$) beträchtlich größer als bei HAMMETT-Basen (prim. Nitroaniline), die der H_0 -Funktion zugrunde liegen ($n = 1$). Demnach ist die H_0 -Funktion nicht geeignet, das Protonierungsverhalten der von uns untersuchten Verbindung richtig wiederzugeben. Die H_0 -Werte bei der Halbprotonierung dürfen daher nicht mit den pK-Werten gleichgesetzt und auch nicht mit entsprechenden Werten von Verbindungen, die andere Anstiege besitzen, verglichen werden. Die pK-Werte sollten auf Grund des Anstiegs n negativer als die $H_{0,1/2}$ -Werte sein.

Gleichgerichtete Abweichungen von den HAMMETT-Basen haben EDWARD und STOLLAR⁷⁾ sowie JANSSEN⁸⁾ bei Thioamiden gefunden. Ein qualitativ ähnliches Verhalten zeigen auch Olefine, für die DENO und Mitarbeiter eine

⁷⁾ J. T. EDWARD u. H. STOLLER, *Canad. J. Chem.* **41**, 721 (1963).

⁸⁾ M. J. JANSSEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 1197 (1963).

eigene Aciditätsfunktion H'_R aufstellten⁹⁾. Wir haben versuchsweise unsere Ergebnisse in diese Aciditätsskala umgerechnet und gefunden, daß die Anstiege zwar weniger stark von $n = 1$ abweichen, jedoch beträchtlich streuen ($n = 0,76$ bis $1,20$). Demnach erscheint auch diese Aciditätsfunktion zur Beschreibung nicht geeignet²⁾.

Die Abweichungen von den HAMMETT-Basen nehmen mit steigender Acidität der Schwefelsäure, die zur Halbprotonierung erforderlich ist, zu. Wie ein Vergleich der jeweils zusammengehörigen Werte von $H_{0,1/2}$ und n zeigt, sind die Abweichungen bei den Trithionen (I) und beim Dithiobenzoessäuremethylester (IV) größer als bei den Isotrithionen (II) und Trithiocarbonaten (V). Die $H_{0,1/2}$ -Werte können deshalb auch innerhalb der untersuchten Verbindungsgruppe nur ein relatives und grob angenähertes Bild von den Basizitätsbeziehungen geben. Dies ist bei allen quantitativen Vergleichen zu berücksichtigen.

Für das Trimethylentrithiocarbonat (Vb) haben wir einen Wert von $H_{0,1/2} = -5,31$ gefunden, der mit dem von JANSSEN¹⁰⁾ für das Dimethyltrithiocarbonat angegebenen Wert ($H_{0,1/2} = -5,3$) gut übereinstimmt. Demgegenüber ist die analoge Fünfringverbindung Va schwächer basisch ($H_{0,1/2} = -5,87$). Eine ähnliche Abstufung ist bei cyclischen Thioharnstoffen¹⁰⁾, Thiolactamen⁷⁾, Lactamen¹¹⁾ und Benzlactamen¹²⁾ bekannt.

Die gleichen Effekte treten, wenn auch weniger ausgeprägt, bei den cyclischen Polymethylentrithionen (If-h) und -isotrithionen (IIf-h) auf, obwohl sich die Thiocarbonylgruppe hier außerhalb des Ringes und in beiden Verbindungsklassen in unterschiedlicher räumlicher Lage zu dem Ring befindet.

Vergleich der Ergebnisse mit HMO-Berechnungen

In der quantenchemischen π -Elektronennäherung werden Trithione (I), Isotrithione (II) und α -Dithiopyrone (III) als iso- π -elektronische Thiotropone aufgefaßt¹³⁾. Die HMO-Berechnungen der Verbindungen I, II, III und V mit einem einheitlichen Satz von Parametern¹⁴⁾ erlaubten eine befriedigende Beschreibung einiger physikalischer Eigenschaften wie der langwelligsten Absorptionen im Ultravioletten und Sichtbaren ($N \rightarrow V_1$ -¹⁵⁾ und

⁹⁾ N. C. DENO, P. T. GROVES u. G. SAINES, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5790 (1959).

¹⁰⁾ M. J. JANSSEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **81**, 650 (1962).

¹¹⁾ R. HUISGEN u. H. BRADE, Chem. Ber. **90**, 1432 (1957).

¹²⁾ R. HUISGEN, I. UGI, H. BRADE u. E. RAUENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. **586**, 30 (1957).

¹³⁾ R. MAYER, H. HARTMANN, J. FABIAN u. A. MEHLHORN, Z. Chem. **7**, 209 (1967).

¹⁴⁾ J. FABIAN, A. MEHLHORN, J. BORMANN u. R. MAYER, Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden **14**, 285 (1965).

¹⁵⁾ J. FABIAN, A. MEHLHORN u. R. MAYER, Z. Chem. **5**, 22 (1965).

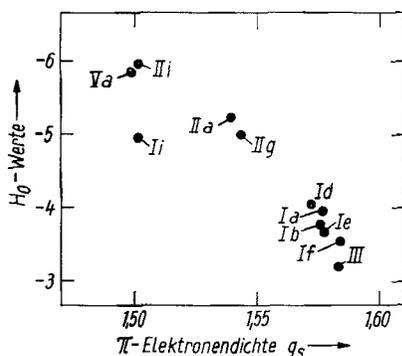
$N \rightarrow A_1$ -Übergang¹⁶⁾ und der Dipolmomente¹⁷⁾ (vgl. auch¹³⁾. Eine Interpretation von Reaktivitätsdaten ist dagegen schwierig und problematisch, da die chemische Reaktivität naturgemäß nicht allein durch die Änderungen der Energien der π -Elektronensysteme bestimmt ist.

Daß dennoch Beziehungen zwischen den Reaktivitäten und den HMO-Energien nachgewiesen werden konnten¹⁸⁾, ist nur so zu erklären, daß die nicht erfaßten Beiträge sich weitgehend gegenseitig kompensieren oder den berechneten Größen in den untersuchten Vergleichsreihen proportional sind¹⁹⁾.

Erfolgreiche Versuche, die Basizität organischer Carbonylverbindungen zu interpretieren²⁰⁾, veranlassen uns, auch bei den hier untersuchten Thio-carbonylverbindungen experimentelle und theoretische Werte gegenüberzustellen. Da in erster Näherung die Änderung der π -Elektronenenergie durch die π -Elektronendichte am Thiocarbonylschwefel gegeben ist¹⁸⁾, sind in Abb. 1 die H_0 -Werte der Halbprotonierung gegen die Elektronendichten aufgetragen. Wir finden eine annähernde Proportionalität, aus der nur das Benzotrithion bedeutend herausfällt. Durch die quantenchemischen Berechnungen wird also richtig wiedergegeben, daß Dithiopyron (III) basischer als Trithion (Ia) oder Isotrithion (IIa) ist, da der Ersatz einer Doppelbindung

Abb. 1.

H_0 -Werte der Halbprotonierung und HMO-Elektronendichten am Thiocarbonylschwefel für I, II, III und V. (Bei den carbocyclischen Verbindungen werden nur die exp. Daten der 5-Ringe verwendet; über Berechnungen vgl. ¹⁴⁾, der Alkylgruppeneinfluß ist durch einen induktiven Hilfsparameter $\Delta h = -0,1$ berücksichtigt und k_{cc} zwischen Ring und Heterocyclus wurde von 1 auf 0,5 reduziert).



¹⁶⁾ J. FABIAN u. A. MEHLHORN, Z. Chem. 1967, im Druck.

¹⁷⁾ A. MEHLHORN, Chem. Listy **61**, 32 (1967); Dissertation TU Dresden, 1967.

¹⁸⁾ A. STREITWIESER, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York 1962.

¹⁹⁾ Vgl. z. B. S. F. MASON in Progress in Organic Chemistry, Bd. 6, 214 (Herausg.: J. COOK u. W. CARRUTHERS), London 1963; A. N. HUMBLBY, Rev. pure appl. Chem. **15**, 87 (1965); C. D. RITCHIE u. W. F. SAGER in Progress in Physical Organic Chemistry, Bd. 2, 161 (Herausg.: S. G. COHEN, A. STREITWIESER, jr. u. R. W. TAFT), New York 1964.

²⁰⁾ G. GULBERTSON u. R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **85**, 741 (1963); A. KENDE in Advances in Chemical Physics **8**, 133 (1965) (Herausg.: R. DAUDEL). Interscience N. Y.; C. PÁRKÁNYI, V. HORÁK, J. PECKA u. R. ZAHRADNÍK, Collect. czechoslov. chem. Commun. **31**, 835 (1966).

in III trotz der Neigung des Schwefels zur Elektronenabgabe die Elektronendichte des Thiocarbonylschwefels verringert. Andererseits ist der Verlust des thiotroponoiden Charakters von Isotrithion (IIa) bei Übergang zu Äthylen-trithiocarbonat (Va) tatsächlich mit einer Verringerung der Basizität verbunden.

Beschreibung der Versuche

Alle untersuchten Verbindungen standen in unserem Arbeitskreis zur Verfügung. Sie wurden dünn-schichtchromatographisch und spektroskopisch auf Reinheit geprüft und erforderlichenfalls durch Umkristallisieren oder Sublimieren gereinigt.

Zur Herstellung der Stammlösungen fand p. a. Äthanol, zur Bereitung der Schwefelsäurelösungen p. a. H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) Verwendung.

Die Meßlösungen bereitete man durch Auffüllen von 40 μl äthanolischer Stammlösung mit Schwefelsäuren gewünschter Konzentration auf 10,00 ml. Der dadurch bedingte Gehalt von 0,4 Vol.-% Äthanol wurde im weiteren vernachlässigt.

In unprotonierter Form zu wenig lösliche Substanzen wurden zunächst in wenigstens 2 ml einer Schwefelsäure gelöst, deren Konzentration zur vollständigen Lösung ausreichte. Die gewünschte Konzentration stellte man dann mit einer verdünnten Säure ein. So gelang es, auch in übersättigter Lösung zu messen. Alle Lösungen wurden auf 25,0 °C temperiert und ihre Extinktionen bei den gewählten Wellenlängen in 1-cm- oder 2-cm-Küvetten mit dem Spektralphotometer Spektromom 201 gegen Schwefelsäure gleicher Konzentration bestimmt. Mit Ausnahme des Dithiobenzoesäuremethylesters (IV) zeigten alle Lösungen während einer Stunde konstante Extinktionen. Für IV wurden aus der zeitlichen Abnahme der Extinktionen die Anfangswerte extrapoliert und den Berechnungen zugrunde gelegt.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1967.