

Elektronenabsorptionsspektren von Verbindungen mit einer CS₃-Gruppe

Von

A. Müller und B. Krebs

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 19. Januar 1967)

Die Elektronenabsorptionsspektren von Verbindungen des Typs R₂CS₃ werden verglichen und die Absorptionsbanden zugeordnet. Ein Vergleich der Spektren mit denjenigen von Thioketonen zeigt für alle Verbindungen R₂CS₃ charakteristische Bandenlagen und -intensitäten, die zur Unterscheidung der beiden Verbindungsklassen und zum analytischen Nachweis von CS₃-Gruppen dienen können.

The electron absorption spectra of compounds containing a CS₃ group are compared. Assignments of the observed absorption bands are made. A comparison of the spectra with those of thioketones R₂CS shows characteristic differences which can be of analytical value to identify the CS₃ group.

In einer früheren Arbeit haben wir über die Messung der Elektronenabsorptionsspektren der Trichalkogenocarbonat-Ionen CO₃²⁻, CS₃²⁻ und CSe₃²⁻ berichtet¹. Die Spektren wurden an Hand eines vereinfachten MO-Schemas diskutiert und zugeordnet. Die beiden längstwelligen Banden ließen sich einem n → π*- und einem π → π*-Übergang zuordnen. In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, ob man diese Zuordnung auch auf Verbindungen des Typs R₂CS₃ übertragen kann und inwieweit das Elektronenabsorptionsspektrum zum Nachweis einer CS₃-Gruppe in Verbindungen des Typs R₂CS₃ von analytischem Wert sein kann.

Die gemessenen Absorptionsspektren von Trithiokohlensäuredimethyl- und -diäthylester, des cyclischen Äthylenesters, der Trithiokohlensäure, des Di(trifluormethyl)esters, des CS₃²⁻-Ions, des 2-Thio-4,5-dioxo-dithiolans und einer Reihe von Thioketonen (Mittelwerte) sowie die ermittelten molaren

¹ A. Müller, H. Seidel und W. Rittner, Spectrochim. Acta **23A**, 1619 (1967).

Extinktionskoeffizienten gehen aus Tab. 1 hervor². Abgesehen vom CS₃²⁻ und C₃O₂S₃ sind für alle anderen Molekülen bisher keine Zuordnungen getroffen und auch keine Diskussionen der Spektren durchgeführt worden.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima (in nm) und Extinktionskoeffizienten (in l · Mol⁻¹ · cm⁻¹) der Elektronenspektren von Verbindungen mit einer CS₃-Gruppe sowie mittlere Lagen der Absorptionsmaxima von gesättigten aliphatischen Thioketonen

	n → π*		π → π*		n → σ*?		Lösungs- mittel	Lit.
	λ _{max.}	ε _{max.}	λ _{max.}	ε _{max.}	λ _{max.}	ε _{max.}		
(CH ₃) ₂ CS ₃	430	2,8 · 10 ¹	302	1,7 · 10 ⁴	238	3,8 · 10 ³	Cyclohexan	a
(C ₂ H ₅) ₂ CS ₃	432	3,6 · 10 ¹	305	1,9 · 10 ⁴	238	4,0 · 10 ³	Cyclohexan	a, b
(CH ₂) ₂ CS ₃ (cycl)	460	6,9 · 10 ¹	311	1,3 · 10 ⁴			Petroläther	a
			292	1,1 · 10 ⁴				
H ₂ CS ₃	~ 465	1,4 · 10 ¹	~ 290	2,2 · 10 ³			Petroläther	c
(CF ₃) ₂ CS ₃	496	1,6 · 10 ¹	299	6,4 · 10 ³	259	4,9 · 10 ³	Petroläther	a
C ₃ O ₂ S ₃	540	1,1 · 10 ¹	324	4,0 · 10 ⁴			Benzol	d
			290	3,8 · 10 ⁴				
CS ₃ ²⁻	500	3,0 · 10 ¹	336	1,0 · 10 ⁴	223	1,0 · 10 ⁴	Wasser	e
R ₂ CS	~ 500	~ 1,0 · 10 ¹	~ 235	~ 1,0 · 10 ⁴	~ 215	~ 1,0 · 10 ⁴	Cyclohexan	f

^a R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. **1955**, 3871.

^b F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth und R. Emmott, J. Chem. Soc. **1953**, 292.

^c H. v. Halban, A. Mackert und W. Ott, Z. Elektrochem. **29**, 445 (1923).

^d A. Müller, B. Krebs und R. Ahlrichs, Z. Naturforsch. **21b**, 389 (1966).

^e Siehe ¹.

^f Siehe ⁴.

Vorausgestellt sei zunächst eine Erörterung des CS₃²⁻-Spektrums. Das vereinfachte MO-Schema wurde bereits in einer früheren Arbeit angegeben. Hierbei wurden näherungsweise lediglich die 3p-Niveaus des Schwefels sowie die 2s- und 2p-Funktionen des Kohlenstoffs berücksichtigt. Hiermit ergibt sich für den Grundzustand des CS₃²⁻ folgende Konfiguration:

$$(1a_1)^2(1e')^4(1a_2'')^2(2e')^4(1e'')^4(1a_2')^2.$$

Die längstwellige Bande ist entweder einem 2e' → 2a₂'- oder einem 1a₂' → 2a₁'-Übergang zuzuordnen¹. Dies bedeutet in vereinfachter Bezeichnungweise einen n → π*-Übergang. Die weiteren Banden sollten 1e' → 2a₂'- (29 800 cm⁻¹) und 2e' → 2a₁' (44 800 cm⁻¹) Übergängen zuzu-

² Bei einer Reihe von cyclischen und polymeren Estern der Trithio-kohlensäure fanden D. Braun und M. Kiessel [Mh. Chem. **96**, 631 (1965)] ebenfalls immer eine Bande bei etwa 310 nm mit Extinktionskoeffizienten von etwa 10³. Da die anderen möglichen Übergänge nicht angegeben wurden, haben wir die Ergebnisse in Tab. 1 nicht mit aufgeführt. Die Messungen der Autoren bestätigen andererseits unsere Annahme, daß der π → π*-Übergang bei etwa 310 nm signifikant für Verbindungen vom Typ R₂CS₃ (Trithio-kohlensäureester) ist.

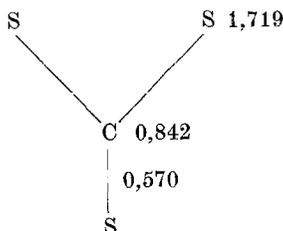
ordnen sein. Für die Bande bei $29\,800\text{ cm}^{-1}$ entspräche das einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, für die Bande bei $44\,800\text{ cm}^{-1}$ einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang.

Vergleicht man nun die Absorptionsmaxima im Spektrum des CS_3^{2-} mit denjenigen der anderen Molekeln mit einer CS_3 -Gruppierung, so zeigt sich, daß die Bandenlagen (und Bandenintensitäten) recht konstant sind.

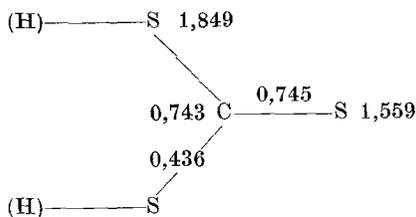
Es lassen sich 3 Bereiche für die Absorptionsmaxima in den untersuchten Verbindungen angeben. Sie liegen (I) zwischen 430 und 540, (II) zwischen 290 und 324 und (III) zwischen 223 und 259 nm. Eine entsprechende Regelmäßigkeit zeigen die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten.

Aus den niedrigen ε_{max} -Werten der Banden im Bereich (I) folgt eindeutig, daß es sich hier um symmetrieverbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge handelt. Entsprechend läßt sich aus der hohen Absorptionsintensität der Banden im Bereich (II) auf erlaubte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge schließen. Über die Lage von $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen bei CS-Verbindungen ist bisher wenig bekannt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich im Falle der Banden im Bereich (III) um $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge handelt. Dies ist auch in Anbetracht der relativ großen ε_{max} -Werte verständlich.

Beim Vergleich des CS_3^{2-} -Ions mit den anderen betrachteten Verbindungen ist folgendes zu berücksichtigen: Während im CS_3^{2-} -Ion entsprechend dem aus einer HMO-Rechnung¹ folgenden Moleküldiagramm



vollständiger Bindungsausgleich der π -Bindungen vorliegt, ist die π -Bindung in allen anderen betrachteten Verbindungen im wesentlichen in der Thiocarbonylgruppe lokalisiert. Daß trotzdem zumindest ein teilweiser Bindungsausgleich vorliegen kann, zeigt qualitativ das Moleküldiagramm³ des H_2CS_3 -Moleküls:



³ A. Müller, B. Krebs und G. Gattow, Z. anorg. allgem. Chem. **349**, 74 (1967).

Dies soll zeigen, daß man zur exakteren Zuordnung der Elektronenübergänge in Verbindungen des Typs R₂CS₃ die zu betrachtenden Niveaus nicht nur in der Thiocarbonylgruppe lokalisiert denken darf, sondern daß man die 3-p-Funktionen aller drei Schwefelatome berücksichtigen muß. In der hier benutzten Terminologie soll unter dem n-Niveau ein solches verstanden werden, das im wesentlichen am Thiocarbonyl-Schwefelatome zentriert ist, sowie unter π -, π^* - und σ^* -Niveaus solche MO's, die sich zwar über die ganze CS₃-Gruppe erstrecken, in die aber die p-Funktionen der beiden äquivalenten S-Atome nur mit kleinen Koeffizienten eingehen.

Auffällig ist die konstante Lage der Banden im Bereich (II). Diese Tatsache ist möglicherweise von analytischem Interesse für die Identifizierung einer CS₃-Gruppe. Die geringe Schwankung der beobachteten Frequenzen ist erstaunlich, da sich allgemein die Lage der π -bindenden MO's in der Reihe der untersuchten Verbindungen (vor allen Dingen bei Mitberücksichtigung von CS₃²⁻ und C₃O₂S₂) stark verschoben sollte. Die Lagekonstanz bedeutet, daß die Lage der letzten besetzten relativ zur ersten unbesetzten π -MO etwa konstant ist.

In der Reihe der in Tab. 1 angegebenen Verbindungen weisen CS₃²⁻ und C₃O₂S₃ eine Rotverschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ und besonders des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges auf. Im Falle des CS₃²⁻-Ions ist dies verständlich, da hier keine mehr oder weniger lokalisierte Thiocarbonylgruppe wie in den anderen angeführten Verbindungen mehr vorhanden ist. Die starke Verschiebung z. B. der „ $n \rightarrow \pi^*$ -Bande“ im C₃O₂S₃ nach einer größeren Wellenlänge (die Verbindung ist tiefrot gefärbt) zeigt, daß man im C₃O₂S₃ eine stärkere Beeinflussung der „Niveaus der Thiocarbonylgruppe“ durch den Molekülrest annehmen muß als bei den anderen Verbindungen des Typs R₂CS₃. Hierfür ist wohl im wesentlichen ein Resonanzeffekt mit den Carbonylgruppen verantwortlich.

Im Falle des (CF₃)₂CS₃ ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ebenfalls relativ langwellig. Der Grund ist wahrscheinlich die Positivierung (induktiver Effekt) der beiden äquivalenten Schwefelatome durch die stark elektro-negativen CF₃-Gruppen. Dies führt möglicherweise im wesentlichen zu einer Erniedrigung der Energie des π^* -Niveaus.

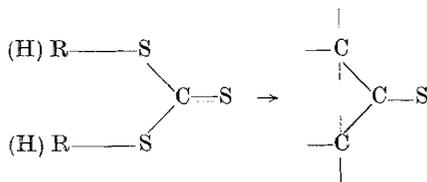
Interessant erscheint weiterhin ein Vergleich mit $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in Thiocarbonylverbindungen des Typs R₂CS zu sein⁴. Die Verschiebung der Übergangsenergien in CS₃-Gruppen gegenüber diesen Verbindungen läßt sich qualitativ mit Hilfe des Resonanzeffektes erklären⁵. (Der induktive Effekt durch die beiden Schwefelatome scheint wegen der etwa gleichen Elektronegativität von C und S hier nicht entscheidend zu sein.) Durch den Resonanzeffekt wird zwar sowohl das oberste

⁴ J. Fabian und R. Mayer, Spectrochim. Acta **20**, 299 (1964).

⁵ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, 1962.

besetzte π -Niveau des Gesamtsystems als auch π^* nach höheren Energien verschoben, jedoch π mehr als π^* . Dadurch sollte eine Rotverschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs resultieren. Dies wird auch bei den Verbindungen R₂CS₃ gegenüber einfachen Thiocarbonylverbindungen beobachtet.

Entsprechend sollte man eine Rotverschiebung der „n \rightarrow π^* -Bande“ beim Übergang



wegen annähernd gleicher Lage des n-Niveaus, aber Verschiebung von π^* nach höheren Energien im Falle R₂CS₃ erwarten. Dies wird auch im Falle der ersten fünf Verbindungen in Tab. 1 beobachtet. Die Abweichung beim C₃O₂S₃ ist nicht einfach zu erklären. Offensichtlich kann hier die CS₃-Gruppe nicht mehr unabhängig vom Molekülrest betrachtet werden (vgl. oben).

Durch Messung des Elektronenabsorptionsspektrums läßt sich also eindeutig zwischen Estern der Trithiokohlensäure des Typs R₂CS₃ und Thioketonen des Typs R₂CS unterscheiden (im wesentlichen auf Grund der unterschiedlichen Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge). Das gilt besonders, wenn es sich bei R um einen Alkylrest handelt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. Glemser für großzügige Unterstützung.