

# QUANTITATIVE BESCHREIBUNG DER UV-S-ABSORPTIONEN EINFACHER THIOCARBONYLVERBINDUNGEN<sup>1</sup>

J. FABIAN, H. VIOLA und R. MAYER

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

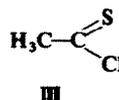
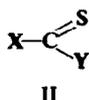
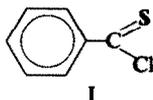
(Received in Germany 27 January 1967; accepted for publication 22 February 1967)

**Zusammenfassung**—Die Vorbande aliphatischer und aromatischer Thiocarbonylverbindungen lässt sich empirisch und quantenchemisch unter Verwendung statistischer Methoden quantitativ beschreiben. Aus den Absorptionen von 60 Verbindungen des Typs  $X-CS-Y$  ( $X, Y = CH_3, CF_3, CF_2Cl, CN, C_6H_5, CONH_2, COOC_2H_5, CSNH_2, OCH_3, OC_6H_5, NH_2, NHCH_3, N(CH_3)_2, NHC_6H_5, NHCOCH_3, SCH_3, SCF_3, SC_6H_5, F, Cl$ ) zwischen 250 und 650  $m\mu$  werden substituentenspezifische Absorptionssinkremente abgeleitet, die die experimentellen Werte gut beschreiben. Für einige der aliphatischen Typen ( $X, Y = NH_2, NHCOCH_3, OCH_3, SCH_3, Cl$ ) werden die aus den Inkrementen berechneten Werte für die Vorbande mit den Ergebnissen quantenchemischer HMO—SC-Berechnungen nach der Janssen-Methode verglichen. Weiterhin werden Wellenlängen der Absorptionsmaxima für die erste intensive Bande quantenchemisch ermittelt. Sowohl die quantenchemischen als auch die empirischen Ansätze erlauben, die spektralen Eigenschaften bisher unbekannter oder nicht spektroskopisch untersuchter Verbindungen vorauszusagen. So werden Vorhersagen über die ersten beiden Absorptionen des noch unbekanntes Thioacetylchlorids getroffen.

**Abstract**—The long-wave band of aliphatic and aromatic thiocarbonyl compounds can be described empirically and quantumchemically using statistical methods. From the absorptions of 60 compounds of the types  $X-CS-Y$  ( $X, Y = CH_3, CF_3, CF_2Cl, CN, C_6H_5, CONH_2, COOC_2H_5, CSNH_2, OCH_3, OC_6H_5, NH_2, NHCH_3, N(CH_3)_2, NHC_6H_5, NHCOCH_3, SCH_3, SCF_3, SC_6H_5, F, Cl$ ) between 250 and 650  $m\mu$  absorption increments which specifically characterize the substituents are derived. The values calculated by means of these increments are in good agreement with the experimental results. For some aliphatic types ( $X, Y = NH_2, NHCOCH_3, OCH_3, SCH_3, Cl$ ) the values of the long-wave bands calculated in this manner are compared with those obtained by quantumchemical HMO—SC-calculations following the Janssen-procedure. Furthermore, the frequencies of the first intense absorptions are determined quantumchemically for the last mentioned compounds. The quantumchemical as well as the empirical methods permit spectral properties of compounds not as yet prepared or spectroscopically investigated to be deduced. Thus, the first two spectral absorptions of the thioacetyl chloride hitherto unknown are predicted.

## EINLEITUNG

WÄHREND Thiobenzoylchlorid (I)<sup>2</sup> und zahlreiche Thiokohlensäurechloride (II)<sup>3</sup> hergestellt und eingehender untersucht wurden, ist das Thioacetylchlorid (III) bisher unbekannt. Dessen chemische und physikalische Eigenschaften sind aber, wie wir



<sup>1</sup> 83. Mitteil. über Organische Schwefelverbindungen.

<sup>2</sup> 82. Mitteil.: S. Scheithauer und R. Mayer, *Chem. Ber.* im Druck.

<sup>3</sup> Vgl. R. Mayer und S. Scheithauer, *Chem. Ber.* **98**, 829 (1965).

<sup>4</sup> H. Viola und R. Mayer, in Vorbereitung.

fanden, aus den Daten der Thiocarbonylchloride I und II abzuleiten, wobei Abschätzungen über das zu erwartende spektrale Verhalten im Ultravioletten und Sichtbaren für Syntheseveruche besonders nützlich sind.

Wir hatten soeben festgestellt,<sup>4</sup> dass Substituenten an der Thiocarbonylgruppe einen weitgehend gleichartigen Einfluss auf die langwelligste Absorption im Elektronenspektrum ausüben. Beschreibt man Substituenten  $X = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3, \text{SCH}_3, \text{NHCOCH}_3$  und  $\text{Cl}$  von II in verschiedenen Serien mit  $Y = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3, \text{NHCOCH}_3$  durch eine Beziehung  $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_0) | \tilde{\nu}_0 = \sigma_s \rho$  ( $\tilde{\nu} =$  Wellenzahl des Absorptionsmaximums,  $\tilde{\nu}_0 =$  Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Bezugssubstanz,  $\sigma_s =$  spektroskopische Substituentenkonstante,  $\rho =$  Konstante einer Vergleichsserie), so erweisen sich die  $\rho$ -Werte als nahezu identisch. Die Vorbande lässt sich also durch substituentenspezifische Absorptionsinkremente  $a_X$  und  $a_Y$  beschreiben. Andererseits wies bereits Bock darauf hin, dass die Spektraldaten der Thiocarbonylverbindungen  $X-\text{CS}-X, Y-\text{CS}-Y$  und  $X-\text{CS}-Y$  in einem einfachen Zusammenhang stehen und durch ein additives Inkrementsystem erfasst werden können.<sup>5</sup>

In dieser Arbeit unternahmen wir den Versuch, das zur Verfügung stehende experimentelle Material über die Thiocarbonyl-vorbande durch ein additives Inkrementsystem allgemein zu erfassen. Auf quantenchemischer Basis bietet sich für eine quantitative Behandlung zudem das Janssen'sche Iterationsverfahren an, welches zu seiner Anwendung auf chlorhaltige Systeme der Ableitung geeigneter Eingangsparameter bedarf.

*Berechnung der Absorptionsinkremente.* Für die Vorbanden lässt sich ein additives Inkrementsystem entwickeln, das, wie wir fanden, nach Gleichung (1) eine einheitliche Beschreibung der Absorptionsmaxima gestattet.

$$\lambda_{n \rightarrow \pi^*} [\text{m}\mu] = 10^4 / (\tilde{\nu}_0 + a_X + a_Y) \quad (1)$$

Als Bezugssystem wurde die Vorbande des Thioacetons gewählt ( $\lambda_0 = 10^4 / \tilde{\nu}_0 = 499 \text{ m}\mu$ <sup>6</sup>;  $a_{\text{CH}_3} = 0$ ), da Thioformaldehyd unbekannt ist und andere Thioformylverbindungen nur spärlich untersucht sind. Zur statistischen Auswertung wurden die ersten 55 der in Tabelle 1 aufgeführten Spektraldaten verwendet. Dabei wurden weitgehend Angaben aus Messungen in unpolaren Lösungsmitteln verwendet. Eine Zusammenstellung der nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Inkremente bringt Tabelle 2.

*Berechnung der quantenchemischen Daten.* Die Übergangsenergien der Vorbande ( $n - \pi^*$ -Übergang) und der ersten intensiven Bande ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) aliphatischer Verbindungen des Typs II ( $X, Y = \text{NH}_2, \text{NHCOCH}_3, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3$ ) wurden aus den Arbeiten von Janssen<sup>7</sup> und Sandström<sup>8</sup> entnommen. Für die Sauerstoffverbindung führten wir nach einem Vorschlag in<sup>7</sup> Neuberechnungen durch (Tabelle 3). Die Chlorverbindungen wurden versuchsweise in 3 Kombinationen von Ausgangsparametern berechnet (Tabelle 3). Die der statistischen Auswertung zugrunde

<sup>4</sup> J. Fabian und S. Scheithauer, in Vorbereitung.

<sup>5</sup> H. Bock, *Angew. Chem.* **77**, 469 (1965).

<sup>6</sup> J. Fabian und R. Mayer, *Spectrochim. Acta* **20**, 299 (1964).

<sup>7</sup> M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim.* **79**, 1066 (1960).

<sup>8</sup> J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **17**, 678 (1963).

liegenden Übergangsenergien stammen aus Berechnungen mit den in Tabelle 4 zusammengestellten Heteroatom-Parametern. Die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die lineare Beziehung zwischen den experimentellen Wellenzahlen und den berechneten Übergangsenergien führt, ausgedrückt in Wellenlängen, zu den Gleichungen 2 und 3:

$$\lambda_{n \rightarrow \pi^*} [\text{m}\mu] = 10^4 / [(33.79 \pm 1.22) \Delta \epsilon_{n \rightarrow \pi^*} - (15.03 \pm 1.52)] \quad (2)$$

$$s = 0.64; r = 0.9897; n = 18$$

$$\lambda_{n \rightarrow \pi^*} [\text{m}\mu] = 10^4 / [(31.77 \pm 5.71) \Delta \epsilon_{n \rightarrow \pi^*} - (17.48 \pm 9.21)] \quad (3)$$

$$s = 0.80; r = 0.8035; n = 19$$

( $\Delta \epsilon$  = Übergangsenergie,  $s$  = Streuung,  $r$  = Korrelationskoeffizient der linearen Beziehung zwischen den Wellenzahlen der Maxima  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  [ $\text{kcm}^{-1}$ ] und den Übergangsenergien  $\Delta \epsilon$  [ $\beta$ ],  $n$  = Zahl der Korrelationspunkte).

Durch die statistische Auswertung wird die frühere Beobachtung bestätigt, dass die Vorbande besser als die erste intensive Bande beschrieben wird. Ungewöhnlich ist das aus dem Anstieg berechenbare Energieäquivalent für  $\beta$ : 4.18 eV ( $n - \pi^*$ -Übergang) bzw. 3.93 eV ( $\pi - \pi^*$ -Übergang) vgl.<sup>7,8</sup>.

#### DISKUSSION

In Tabelle 1 sind den experimentell gefundenen Absorptionen die nach Gleichung (1) berechneten empirischen und die nach den Gleichungen (2) und (3) quantenchemisch berechneten Werte gegenübergestellt. Wenn man bedenkt, dass die Spektraldaten nicht unter völlig gleichen Aufnahmebedingungen erhalten wurden, ist die Übereinstimmung bei einer Abweichung von meist  $< 10 \text{ m}\mu$  sehr gut.

Erhebliche Abweichungen ergeben sich lediglich bei Thiobenzophenon und bei Tetramethylthioharnstoff: So wird die Vorbande des Thiobenzophenons<sup>9</sup> nach der Inkrementmethode zu langwellig, die Vorbande des Tetramethylthioharnstoffs<sup>10</sup> andererseits zu kurzellig berechnet. Die Richtung der Abweichung weist darauf hin, dass man die fehlende Planarität beider Verbindungen (vgl.<sup>9</sup> bzw.<sup>10</sup>) dafür verantwortlich machen kann. In gleichem Zusammenhang können auch einige Thioamide gesehen werden, die nach Sandström<sup>11</sup> ebenfalls nicht eben gebaut sind.

In die Tabelle 1, nicht aufgenommen ist das ebenfalls von uns berechnete  $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5$  dessen Abweichung von  $+ 87 \text{ m}\mu$  (exp. Angabe aus<sup>20</sup>) möglicherweise auf einer Wechselwirkung zwischen dem Fluor und dem Benzolring resultiert, auf die bereits in anderem Zusammenhang<sup>12</sup> hingewiesen wurde.

Die abgeleiteten Absorptionsinkremente sind in ihrer Grösse deutlich differenziert. Die Heteroatoms substituenten mit einsamen Elektronenpaar haben durchweg positive Inkremente, wirken also auf die Thiocarbonylvorbande im Vergleich zu Thioacetone hypsochrom verschiebend. Die Sequenz  $\text{N} > \text{O} > \text{F} > \text{S} > \text{Cl}$  folgt nur annähernd qualitativ den  $\sigma_R$  und  $(\sigma_p - \sigma_m)$ -Substituentenkonstanten.<sup>13</sup>

<sup>9</sup> O. Korver, J. U. Veenland und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim.* **84**, 289 (1965).

<sup>10</sup> M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim.* **79**, 454 (1960).

<sup>11</sup> B. Persson und J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1059 (1964).

<sup>12</sup> W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2410 (1965).

<sup>13</sup> O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 65 (1966).

TABELLE 1. EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE ABSORPTIONSMAXIMA FÜR DIE VORBANDE ( $n \rightarrow \pi^*$ -ÜBERGANG) UND DIE ERSTE INTENSIVE BANDE ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -ÜBERGANG)

X	Substituent	LM	Lit.	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande				$\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande				
				$\lambda_{exp}$ [m $\mu$ ]	(log $\epsilon$ )	$\lambda_{emp\ ber}$ [m $\mu$ ]	$ \Delta\lambda ^a$ [m $\mu$ ]	$\lambda_{quant\ ber.}$ [m $\mu$ ]	$ \Delta\lambda ^b$ [m $\mu$ ]	$\lambda_{exp}$ [m $\mu$ ]	(log $\epsilon$ )	$\lambda_{ber}$ [m $\mu$ ]
Me	Me	CH	6	499	—	499	0	511	12	—	—	—
Me	Ph	CH	17	573	—	567	6	—	—	—	—	—
Me	NH <sub>2</sub>	H	8	367	(1.55)	373	6	370	3	267	(4.14)	268
Me	NHMe	I, CH	10	360	(1.41)	363	3	—	—	264	(4.06)	—
Me	NMe <sub>2</sub>	I, CH	10	365	(1.61)	366	1	—	—	272	(4.17)	—
Me	NHPh	CH	—	394S	(1.74)	392	2	—	—	330	(3.49)	—
Me	NHAc	H	8	425	(1.58)	433	8	415	10	278.5	(4.36)	282
Me	OEt	CH	16	377	(1.29)	374	3	387	10	241	(3.92)	247
Me	SMe	CH	17	456	(1.19)	452	4	469	13	302	(4.06)	285
Ph	NH <sub>2</sub>	H	18	418	(2.33)	409	9	—	—	298	(3.81)	—
Ph	NHMe	H	18	402	(2.48)	398	4	—	—	288	(3.81)	—
Ph	NHPh	CH	17	438	(2.42)	432	6	—	—	320	(3.95)	—
Ph	NHAc	A	18	476	(2.19)	482	6	—	—	298	(3.94)	—
Ph	OMe	CH	17	418	(2.04)	411	7	—	—	287	(2.02)	—
Ph	SMe	CH	17	504	(2.11)	507	3	—	—	329S	(3.8)	—
Ph	SPh	CH	17	521	(1.49)	534	13	—	—	290S	(3.7)	—
Ph	Cl	CH	2	530	(1.82)	542	12	—	—	313	(4.14)	—
Ph	OPh	CH	17	441	(1.96)	442	1	—	—	288	(4.03)	—
CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH	20, 21	580	(1.10)	594	14	—	—	—	—	—
CF <sub>3</sub>	SEt	CH	22	494	(1.23)	487	7	—	—	322	(4.08)	—
CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH	21	532	(1.06)	530	2	—	—	—	—	—
CF <sub>2</sub> Cl	F	CH	21	425	(1.50)	427	2	—	—	—	—	—
CF <sub>2</sub> Cl	Cl	CH	21	510	(1.06)	507	3	—	—	—	—	—
CN	NH <sub>2</sub>	M(H)	11	438	(1.51)	432	6	—	—	294	(3.87)	—
CN	NMe <sub>2</sub>	H	11	433	(1.32)	423	10	—	—	308.5	(3.97)	—
CN	NHPh	CH	—	448	(1.84)	458	10	—	—	330	(4.12)	—
CN	SMe	—	23	530	(1.34)	542	12	—	—	342	(3.94)	—
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	D	16	290S	(1.9)	297	7	289	1	253	(4.16)	247
NH <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	D	16	295S	—	293	2	—	—	254	(4.16)	—
NH <sub>2</sub>	OMe	H	8	295	(1.88)	298	3	280	15	242.5	(4.08)	245

TABELLE I—cont.

NH <sub>2</sub>	SMe	H	16	357	(1:60)	346	11	348	9	279	(3:91)	270	9
NHMe	NHMe	D	16	290S	—	285	5	—	—	248	(4:12)	—	—
NHMe	SMc	I, CH	10	343	(1:59)	337	6	—	—	274	(3:90)	—	—
NHMe	OMe	H	8	285S	(1:90)	292	7	—	—	241	(4:11)	—	—
NMe <sub>2</sub>	NHAc	H	8	338	(2:60)	329	9	—	—	277	(4:17)	—	—
NMe <sub>2</sub>	OMe	I, CH	10	286S	(1:82)	294	8	—	—	247	(4:02)	—	—
NMe <sub>2</sub>	SMe	I, CH	10	343	(1:71)	340	3	—	—	277	(4:02)	—	—
NMe <sub>2</sub>	Cl	CH	—	352	(1:65)	359	7	362	10	276	(4:11)	267	9
NHAc	NHAc	C	8	382	(1:62)	381	1	359	23	289	(4:22)	284	5
NHAc	OMe	C(H)	8	333	(1:98)	335	2	332	1	257	(4:15)	262	5
NHAc	SMe	C(H)	8	397	(1:71)	396	1	388	9	305	(4:12)	287	18
OEt	OEt	CH	16	307	(1:07)	299	4	306	3	228	(3:68)	239	11
OEt	SEt	I	16	357	(1:72)	347	10	360	3	278	(4:12)	266	12
OEt	Cl	CH	—	369	(0:89)	363	6	375	6	234	(3:67)	251	15
SMc	SMc	CH	16	429	(1:45)	413	16	431	2	303	(4:21)	293	10
Me	Cl	CH	—	437	(1:40)	436	1	450	13	302	(4:11)	283	19
SMc	Oph	CH	—	371	(1:99)	368	3	—	—	278	(4:18)	—	—
SCF <sub>3</sub>	SCF <sub>3</sub>	L	24	497	(1:22)	480	17	—	—	299	(3:80)	—	—
SCF <sub>3</sub>	F	L	24	394	(1:39)	401	7	—	—	269	(3:87)	—	—
SCF <sub>3</sub>	Cl	CH	21	468	(1:03)	471	3	—	—	—	—	—	—
SPh	SPh	CH	—	460	(1:73)	450	10	—	—	310	(3:95)	—	—
SPh	Cl	CH	—	458	(1:52)	456	2	—	—	284	(3:67)	—	—
F	F	—	25	352	(0:65)	344	8	—	—	204	(3:89)	—	—
Cl	Cl	CH	26	472	(0:85)	462	10	472	0	260	(3:76)	250	10
Cl	Oph	CH	—	388	(1:42)	387	1	—	—	253	(3:87)	—	—
Oph	Oph	CH	27	330	(1:74)	333	3	—	—	241S	(3:78)	—	—
NHPh	NHPh	D	—	330S	(2:75)	322	8	—	—	—	—	—	—
NH <sub>2</sub>	NHAc	H	8	—	—	334	—	—	—	—	—	—	—
NH <sub>2</sub>	COOEt	H(M)	11	454	(1:42)	464	10	—	—	262	(4:18)	267	5
NHMe	COOEt	H(M)	11	439	(1:26)	450	11	—	—	301	(3:86)	—	—
NHMe	CONH <sub>2</sub>	M	11	399	(1:40)	399	0	—	—	303	(3:91)	—	—
NHMe	CSNH <sub>2</sub>	H(M)	11	486	(1:28)	487	1	—	—	300	(3:85)	—	—
										310	(4:01)	—	—

Abkürzungen: CH = Cyclohexan, H = Heptan, Ä = Äthanol, M = Methylchlorid, D = Dioxan, C = Chloroform, L = Leichtbenzin.  
<sup>a</sup> als mittlerer Fehler  $\Delta_m = \sum |(\bar{\nu}_{ber.} - \bar{\nu}_{exp})|/n$  ( $n$  = Anzahl der Vergleichswerte) wurde  $\Delta_m = 380 \text{ cm}^{-1}$  errechnet.  
<sup>b</sup>  $\Delta_m = 610 \text{ cm}^{-1}$ .  
<sup>c</sup>  $\Delta_m = 1320 \text{ cm}^{-1}$ .

TABELLE 2. SUBSTITUENTENSPEZIFISCHE ABSORPTIONSINKREMENTE

Substituent X(Y)	Inkrement <sup>a</sup>	$\alpha_X(a_Y)$ [ $\text{kcm}^{-1}$ ]	Substituent X(Y)	Inkrement <sup>a</sup>	$\alpha_X(a_Y)$ [ $\text{kcm}^{-1}$ ]
NH <sub>2</sub>	6.8	(7)	F	4.5	(3)
NHMe	7.5	(5)	Cl	0.8	(9)
NMe <sub>2</sub>	7.3	(7)	CF <sub>3</sub>	-1.6	(3)
NHPh	5.5	(3)	CF <sub>2</sub> Cl	-1.1	(2)
NHAc	3.1	(6)	CN	-3.7	(4)
OMe	6.7	(9)	COOEt	-5.3	(2) <sup>b</sup>
OPh	5.0	(4)	CONH <sub>2</sub>	-2.5	(1) <sup>b</sup>
SMe	2.1	(12)	CSNH <sub>2</sub>	-7.0	(1) <sup>b</sup>
SPh	1.1	(3)	Ph	-2.4	(10)
SCF <sub>3</sub>	0.4	(4)	Me	0	(9)

<sup>a</sup> Zahl der zur statistischen Auswertung zugrunde gelegten experimentellen Werte.

<sup>b</sup> Wegen des begrenzten experimentellen Materials nicht in die statistische Behandlung eingeschlossen.

TABELLE 3. QUANTENCHEMISCHE ÜBERGANGSENERGIE  $N\Delta\epsilon_{n \rightarrow \pi^*}$  UND  $\Delta\epsilon_{\pi \rightarrow \pi^*}$ <sup>a</sup> UND EXPERIMENTELLE WELLENZAHLEN EINIGER ALIPHATISCHER THIOCARBONYLVERBINDUNGEN VOM TYP X—CS—Y

Substituent			$\lambda$ [ $\text{m}\mu$ ] ( $\log \epsilon$ )	$\bar{\nu}$ [ $\text{kcm}^{-1}$ ]	$\Delta\epsilon$ [ $\beta$ ]	$\lambda$ [ $\text{m}\mu$ ] ( $\log \epsilon$ )	$\bar{\nu}$ [ $\text{kcm}^{-1}$ ]	$\Delta\epsilon$ [ $\beta$ ]
X	Y	LM						
—	O	CH	377 (1.29) <sup>16</sup>	26.53	1.209	241 (3.92)	41.49	1.685
S	O	I	357 (1.72) <sup>16</sup>	28.01	1.266	278 (4.12)	35.97	1.606
O	O	CH	303 (1.07) <sup>16</sup>	33.0	1.412	228 (3.68)	43.86	1.741
N	O	H	295 (1.88) <sup>8</sup>	33.90	1.439	242.5 (4.08)	41.24	1.711
—	Cl				1.044 <sup>b</sup>			1.761
					1.048 <sup>c</sup>			1.730
					1.060 <sup>d</sup>			1.705
S	Cl	CH	437 (1.40)	22.80	1.099 <sup>b</sup>	302 (4.11)	33.11	1.539
					1.103 <sup>c</sup>			1.536
					1.115 <sup>d</sup>			1.539
O	Cl	CH	369 (0.89)	27.10	1.231 <sup>b</sup>	234 (3.67)	42.74	1.682
					1.234 <sup>c</sup>			1.676
					1.247 <sup>d</sup>			1.674
N	Cl	CH	352 (1.65)	28.41	1.260 <sup>b</sup>	276 (4.11)	36.23	1.606
					1.263 <sup>c</sup>			1.604
					1.276 <sup>d</sup>			1.609
Cl	Cl	CH	472 (0.85) <sup>26</sup>	21.19	1.065 <sup>b</sup>	260 (3.76)	38.46	1.726
					1.072 <sup>c</sup>			1.683
					1.014 <sup>d</sup>			1.672

Abkürzungen: CH Cyclohexan, I Isooctan, H Heptan.

<sup>a</sup>  $\Delta\epsilon_{n \rightarrow \pi^*}[\beta] = 1.5 - q_s^2 - x_{\text{NFMO}}$ ;  $q_s$  = "self-konsistente" Elektronendichte am Thiocarbonylschwefel;  $x_{\text{NFMO}}$  = Hückel'sche Zahl des niedrigsten freien MO.

$-\Delta\epsilon_{\pi \rightarrow \pi^*}[\beta] = x_{\text{HBMO}} - x_{\text{NFMO}}$ ;  $x_{\text{HBMO}}$  = Hückel'sche Zahl des höchsten besetzten MO. Die Eigenwerte konvergieren schlechter als die Elektronendichten. Die Iteration wurde, anders als in früheren Arbeiten<sup>13, 14</sup> abgebrochen, wenn die Eigenwerte in der 3. Stelle nach dem Komma gesichert waren.

<sup>b</sup>  $\alpha_{\text{Cl}} = \alpha + 2.5 \beta$ ;  $\beta_{\text{C-Cl}} = 0.5 \beta$ .

<sup>c</sup>  $\alpha = \alpha + 2.0 \beta$ ;  $\beta_{\text{C-Cl}} = 0.5 \beta$ .

<sup>d</sup>  $\alpha_{\text{Cl}} = \alpha + 2.0 \beta$ ;  $\beta_{\text{C-Cl}} = 0.6 \beta$ .

<sup>e</sup> Die Klassifizierung der langwelligsten Absorptionen als  $n \rightarrow \pi^*$  bzw.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande erfolgte in der üblichen Weise. Die Vorbande der angeführten Thiocarbonylchloride zeigte beim Wechsel vom Cyclohexan zum Acetonitril negative Solvatochromie ( $300\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ ).

TABELLE 4. QUANTENCHEMISCHE EINGANGSPARAMETER

X(Y)	Coulomb-integral $\alpha_X \cdot \alpha_Y$	Resonanz-integral $\beta_{CX} \cdot \beta_{CY}$	Lit
>N—	$\alpha + 1.5\beta$	$1.2\beta$	7.8
—O—	$\alpha + 3.0\beta$	$1.4\beta$	
=O	$\alpha + 1.1\beta$	$1.8\beta$	
—S—	$\alpha + 1.0\beta$	$0.6\beta$	
=S	$\alpha + 0.5\beta$	$0.6\beta$	
—Cl	$\alpha + 2.0\beta$	$0.5\beta$	

Konjugative Reste am Heteroatom schwächen die Wirksamkeit der Heteroatom-substituenten. Die bisher untersuchten C-Substituenten bewirken (abgesehen von der Methylgruppe) eine bathochrome Verschiebung, die in der folgenden Reihe anwächst:



Die quantenchemische Methode liefert bei wesentlich höherem Rechenaufwand Absorptionswellenlängen in ähnlicher Fehlerbreite. Da die Eingangsparameter nicht optimiert wurden, ist die Leistungsgrenze dieser Methode allerdings nicht erreicht. Die quantenchemischen Berechnungen bieten darüber hinaus den Vorteil, auch Abschätzungen über die erste intensive Bande zu ermöglichen, die sich nach Tabelle 1 als recht befriedigend erweisen.

Sowohl die quantenchemischen als auch die empirischen Ansätze erlauben, auf die spektralen Absorptionen bisher unbekannter oder nicht spektroskopisch untersuchter Verbindungen zu schliessen. Das Inkrementsystem in Tabelle 2 kann die Vorbande von über 100 Thiocarbonylverbindungen vorhersagen. Die Zuverlässigkeit dieser Abschätzungen steigt natürlich mit der Anzahl der für die Ableitung der Inkremente verfügbaren experimentellen Daten. Für das unbekannte Thioacetylchlorid ergibt sich für die farbbestimmende Vorbande ein Maximum bei  $(480 \pm 9) \text{ m}\mu$  (empirisch) bzw.  $(491 \pm 15) \text{ m}\mu$  (quantenchemisch) und für die erste intensive Bande  $(241 \pm 8) \text{ m}\mu$  (quantenchemisch).

*Anerkennung*—Den Mitarbeitern des Instituts für Maschinelle Rechentechnik der TU (Direktor: Prof. Dr. Lehmann) danken wir für das Entgegenkommen bei der Durchführung der Berechnungen. Das Programm für die Lösung der quantenchemischen Aufgaben wurde von Dipl.-Geophys. L. Naake für den ZRA-I geschrieben. Herrn Dr. M. J. Janssen sind wir für die Durchsicht des Manuskriptes sehr verbunden.

<sup>14</sup> K. Rosengren, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2284 (1962).

<sup>15</sup> A. Mehlhorn und J. Fabian, *Z. Chem.* **5**, 421 (1965).

<sup>16</sup> M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim.* **79**, 464 (1960).

<sup>17</sup> J. Fabian, Dissertation TU Dresden 1965.

<sup>18</sup> J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1616 (1962).

<sup>19</sup> H. Horstmann, Dissertation Bonn 1959.

<sup>20</sup> W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2589 (1962).

<sup>21</sup> W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30**, 1375 (1965).

<sup>22</sup> H. C. Brown und R. Pater, *J. Org. Chem.* **27**, 2858 (1962).

<sup>23</sup> H. E. Simons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4756 (1962).

<sup>24</sup> R. H. Haszeldine und I. M. Kidd, *J. Chem. Soc.* 3873 (1955).

<sup>25</sup> A. J. Downs, *J. Chem. Soc.* 4361 (1962).

<sup>26</sup> M. J. Janssen, Dissertation T.N.O. Utrecht 1959.

<sup>27</sup> P. Rosmus, geplante Dissertation TU Dresden.