

## QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN ZUR STRUKTUR DES 1,2-DITHIINS

R. BORSDDORF, H.-J. HOFMANN, H.-J. KÖHLER, M. SCHOLZ

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

und

J. FABIAN\*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden

(Received in Germany 3 October 1969; Received in the UK for publication 30 October 1969)

**Zusammenfassung**—Quantenchemische Berechnungen bestätigen für 1,2-Dithiin die vorgeschlagene Heterocyclusstruktur. Mit dem PPP-Verfahren lässt sich die Farbigkeit dieser Verbindung interpretieren. EHT-Rechnungen zeigen die positive Gesamtüberlappungspopulation der S—S-Bindung an.

**Abstract**—Quantum chemical calculations confirm the proposed heterocyclic structure of 1,2-dithiin. The PPP method allows the interpretation of the colour of this compound. EHT calculations point out the positive gross population of the S—S bond.

Über die Struktur der von Schroth *et al.* erstmalig dargestellten und als 1,2-Dithiin formulierten Verbindung I<sup>1</sup> bestehen immer noch verschiedene Meinungen, da einerseits ein grosses experimentelles Material für eine ringgeschlossene Form spricht,<sup>2</sup> die rote Farbe der Verbindung aber andererseits Vermutungen über das Vorliegen der Thioaldehydstrukturen II und III zulässt.<sup>3</sup>

Aus HMO-Berechnungen konnten auch bei einer systematischen Variation der Parameter für Coulomb- und Resonanzintegrale keine wesentlichen Hinweise zur Struktur und Farbigkeit dieser Verbindung erhalten werden. Die berechneten  $\pi$ -Bindungsordnungen der S—S-Bindung von I nehmen im Gegensatz zu anderen heterocyclischen Disulfiden<sup>4</sup> in nahezu allen Fällen einen negativen Wert an. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 1 angegeben. Führt man im Rahmen der  $\pi$ -Näherung die Elektronenwechselwirkung ein und berechnet 1,2-Dithiin mit dem SCF-PPP-Verfahren, so findet man ebenfalls negative Bindungsordnungen für die S—S-Bindung. Auch hier ist das Ergebnis von den Parametern in weiten Grenzen unabhängig. Beispielsweise wurden mit S-Parametern aus früheren Arbeiten<sup>5,6</sup> nahezu die gleichen  $\pi$ -Bindungsordnungen von  $-0.028$  bzw.  $-0.029$  erhalten. Mit gleichem Rechenverfahren, verknüpft mit einer begrenzten Konfigurationswechselwirkung, lässt sich jedoch eine Interpretation der Farbigkeit des 1,2-Dithiins geben. Berechnet mit den in<sup>6</sup> eingehend geprüften Parametern und unter Annahme einer CC-Bindungsalternierung ( $\beta_{C=C} = -2.529$  eV bzw.  $\beta_{C-C} = -2.065$  eV) wurde ein  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang bei  $439$  m $\mu$  ( $1g f = -1.06$ ) gefunden, der die beobachtete Farbe erklärt ( $\lambda_{max} = 451$  m $\mu$  in Cyclohexan). Er wird als ein nahezu reiner 1-1'-Übergang ermittelt, der senkrecht zur zweizähligen Molekülachse polarisiert ist.

\* Aus der von Prof. Dr. R. Mayer geleiteten Schwefelarbeitengruppe.

Das Ergebnis bleibt im wesentlichen erhalten, wenn möglichen aplanaren Strukturen durch Verminderung der Resonanzintegrale  $\beta_{C-C}$ ,  $\beta_{C-S}$  und  $\beta_{S-S}$  Rechnung getragen wird. Für die valenzisomere Thioaldehydstruktur IIa, die in einer variablen  $\beta$ ,  $\gamma$ -Näherung des PPP-Verfahrens berechnet wurde, sind wesentlich andere spektrale Absorptionen zu erwarten. Neben einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang bei 376 m $\mu$  ( $lg f = -1.1$ ) tritt ein weiterer sehr schwacher Übergang bei 762 m $\mu$  auf. Die zur Diskussion der Farbe wichtige Thiocarbonylvorbande ( $n$ - $\pi^*$ -Übergang), ist sogar bei extrem langen Wellenlängen zu erwarten und die experimentell beobachtete Absorption kommt für alle denkbaren isomeren Thioaldehyde als  $n$ - $\pi^*$ -Übergang nicht in Betracht. Zum gleichen Ergebnis führten schon frühere Berechnungen im einfacheren Janssen-Sandstromschen HMO-SC-Verfahren.<sup>7</sup>

Die Berechnungen der spektralen Absorption weisen auf eine ringgeschlossene Form hin. Die Frage der Bindungsverhältnisse zwischen den Schwefelatomen ist dabei aber noch nicht geklärt. Es interessierten deshalb EHT-Rechnungen, die wegen der Berücksichtigung der  $\sigma$ -Elektronen konkretere Aussagen über die Molekülstruktur liefern können.

Die EHT-Methode<sup>8</sup> wurde zur Berechnung verschiedener Konformationen von I sowie der ringoffenen Thioaldehydstrukturen IIa, IIb und III angewandt. Die verwendeten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sowie die erhaltenen Gesamtenergien sind aus den Strukturbildern und den Tabellen 2 und 3 ersichtlich. Wir benutzten für die Valenzzustandsionisierungspotentiale (VSIP) folgende Werte: H(1s) = -13.6 eV, C(2s) = -21.4 eV, C(2p) = -11.4 eV, S(3s) = -20.0 eV, S(3p) = -13.3 eV.<sup>9, 10</sup>

Die Slaterexponenten für H, C und S waren 1,000, 1,625 und 1,817. Die d-Orbitale des Schwefels blieben unberücksichtigt. Die Berechnung der Nichtdiagonalelemente der Hamilton-Matrix erfolgte nach der Wolfsberg-Helmholz-Gleichung<sup>12</sup> mit einem Wert von  $k = 1.75$ . Es zeigt sich, dass von den ringgeschlossenen Formen Ia-d die planare Form Ia den niedrigsten Energieinhalt hat. Mit Vergrößerung des Torsionswinkels  $\omega$  steigt dieser zunächst allmählich, dann stärker an. Da der Energieunterschied zwischen der planaren Struktur Ia und der tordierten Form Ib nur 1.74 kcal/Mol beträgt, lassen sich schwach tordierte Formen nicht ausschließen. Aus der Verkürzung der C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Bindung auf 1.50 Å in den Formen Ie und If, die der durch die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der C-Atome hervorgerufenen Bindungsverkürzung Rechnung tragen soll, resultiert ein höherer Energieinhalt, was bei der EHT-Methode auf Grund der Überbetonung der Überlappungsterme jedoch zu erwarten war. Dennoch ergibt sich die gleiche energetische Abstufung wie bei den Formen Ia-d.

Von den Thioaldehydstrukturen ist die *cis*-Konformation IIa, in der sich die S-Atome auf 1.27 Å nähern, erheblich (ca. 88 kcal/Mol) instabiler als die Formen IIb und III. Sie dürfte für die weiteren Diskussionen auszuschließen sein. Die Strukturen IIb und III haben praktisch den gleichen Energieinhalt, der sich nur unwesentlich vom Energieinhalt der Strukturen Ia und Ib des 1,2-Dithiins unterscheidet. An Hand dieser Resultate kann keine energetische Bevorzugung der ringoffenen Formen IIb und III gegenüber der ringgeschlossenen Ia und Ib und umgekehrt festgestellt werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass im EHT-Verfahren infolge der Vergrößerung des Wertes der Überlappungsintegrale bei einer Bindungsverkürzung wie sie bei der C=S-Bindung der Thioaldehyde gegenüber der C-S-Bindung des 1,2-Dithiins vorgenommen wird, eine positivere Energie erhalten wird, d.h. ein

TABELLE 1. BINDUNGSORDNUNGEN  $p_{s-s}$  FÜR VERSCHIEDENE PARAMETER DER COULOMB- UND RESONANZINTEGRALE NACH DEM HMO-VERFAHREN

$h_s$	$k_{c-s}$	$k_{s-s}$	$p_{s-s}$
1.0	0.3	0.5	-0.008
1.0	0.5	0.5	-0.021
1.0	0.7	0.5	-0.035
1.0	1.0	0.5	-0.051
1.0	0.7	0.3	-0.053
1.0	0.7	0.7	-0.019
1.0	0.7	1.0	+0.006
0.5	0.7	0.5	-0.049
0.0	0.7	0.5	-0.064
1.5	0.7	0.5	-0.026

TABELLE 2. BEI DEN EHT-BERECHNUNGEN VERWENDETE BINDUNGLÄNGEN (Å)

Form	C—C	C=C	C—S	C=S	C—H	S—S <sup>11</sup>
Ia-d	1.54	1.34	1.76	—	1.08	2.04
Ie, f	1.50	1.34	1.76	—	1.08	2.04
II, III	1.54	1.34	—	1.61	1.08	—

TABELLE 3. BINDUNGS-, TORSIONSWINKEL UND GESAMTENERGIEN DER FORMEN I, II UND III

Form	$\alpha$	$\omega^a$	$E$ (kcal/Mol)
Ia	126.08°	0.00°	-12567.26
Ib	124.00°	23.12°	-12565.52
Ic	122.00°	31.36°	-12560.29
Id	120.00°	37.00°	-12550.60
Ie	126.37°	0.00°	-12563.99
If	120.27°	37.00°	-12547.77
IIa	120.00°	0.00°	-12477.67
IIb	120.00°	0.00°	-12565.68
III	120.00°	0.00°	-12565.50

<sup>a</sup> Torsion um die C—C-Einfachbindung.

quantitativer Vergleich ist nicht zulässig. In Tabelle 4 sind die berechneten Überlappungspopulationen für die Bindungen in allen berechneten Formen angegeben. Dabei ist bemerkenswert, dass mittels der EHT-Methode für die planaren Formen Ia und Ie des 1,2-Dithiins negative  $\pi$ -Überlappungspopulationen der S—S-Bindung erhalten wurden, was in Analogie zu den negativen  $\pi$ -Bindungsordnungen des HMO- und PPP-Verfahrens steht. Die Gesamtüberlappungspopulation ist aber positiv und für den S—S-Abstand von 2.04 Å von vernünftiger Grösse.

Bei der Torsion des planaren Systems Ia stellten wir eine Abnahme der negativen  $\pi$ -Überlappungspopulation der S—S-Bindung fest, die bei der Form Ib Null und bei weiterer Torsion sogar positiv wird (Id:  $n_\pi = 0.127$ ).

Die Zunahme der Gesamt- und  $\pi$ -Überlappungspopulation der C—C-Einfachbindung bei der Torsion wird durch die Verkleinerung des Winkels  $\alpha$  der Formen Ia-f von 126° auf 120° verständlich. Die Annäherung an den idealen Winkel eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms überkompensiert offensichtlich den gegenläufigen Einfluss der Torsion auf die Überlappung.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die aus den PPP-Berechnungen erhaltenen spektralen Absorptionen und die nach der EHT-Methode für die S—S-Bindung ermittelten positiven Gesamtüberlappungspopulationen für die von Schroth und Mitarbeitern vorgeschlagene Heterocyclenstruktur sprechen.

TABELLE 4. ÜBERLAPPUNGSPOPULATIONEN NACH MULLIKEN<sup>1,3</sup>

Bindung	Ia	Ib	Ic	Id	Ie	If	Ila	Ilb	III
1-2 g	0.649	0.655	0.654	0.648	0.646	0.646	1.442	0.000	0.000
$n_\pi$	-0.071	-0.002	0.066	0.127	-0.074	0.128	0.531	0.000	0.000
1-6 g	0.789	0.773	0.760	0.751	0.787	0.750	0.823	1.090	1.102
$n_\pi$	0.058	0.043	0.032	0.024	0.055	0.023	0.041	0.279	0.280
3-4 g	1.245	1.254	1.261	1.266	1.241	1.261	0.782	0.838	0.825
$n_\pi$	0.382	0.388	0.392	0.394	0.381	0.391	0.035	0.088	0.084
4-5 g	0.781	0.796	0.807	0.816	0.812	0.848	1.261	1.232	1.259
$n_\pi$	0.043	0.049	0.054	0.057	0.052	0.066	0.382	0.355	0.362
3-3'	0.828	0.826	0.825	0.824	0.828	0.825	0.829	0.826	0.823
4-4'	0.836	0.831	0.827	0.824	0.836	0.824	0.829	0.829	0.824

g = Gesamtüberlappungspopulation.

$n_\pi$  =  $\pi$ -Überlappungspopulation.

## LITERATUR

- W. Schroth, H. Langguth und F. Billig, *Z. Chem.* **5**, 353 (1965).
- W. Schroth, F. Billig und G. Reinhold, *Angew. Chem.* **79**, 685 (1967).
- F. Bohlmann, *Fortschr. chem. Forsch.* **6**, 89 (1966).
- R. Zahradnik, *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Herausg.: A. R. Katritzky). Vol. 5. Academic Press, N.Y. (1965).
- R. Zahradnik, J. Fabian, A. Mehlhorn und V. Kvasnicka, *Organosulfur Chemistry* (Herausg.: M. J. Janssen). Interscience, N.Y. (1965).
- J. Fabian, K. Fabian und H. Hartmann, *Theoret. Chim. Acta* **12**, 319 (1968).
- J. Fabian und W. Schroth, unveröffentl. Arbeit (1966).
- R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- H. A. Skinner und H. O. Pritchard, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).

- <sup>10</sup> R. Gleiter und R. Hoffmann, *Tetrahedron* **24**, 5899 (1968).  
<sup>11</sup> J. H. Noordik und A. Vos, *Rec. Trav. Chim.* **86**, 158 (1967).  
<sup>12</sup> M. Wolfsberg und L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).  
<sup>13</sup> R. S. Mulliken, *Ibid.* **23**, 2343 (1955).