

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND BINDUNGSZUSTÄNDE SCHWEFELORGANISCHER VERBINDUNGEN—I

DIPOLMOMENTUNTERSUCHUNGEN AN SCHWEFEL-YLIDEN DES DICYANOMETHYLENS UND INDANDIONYLENS

H. GOETZ, B. KLABUHN, F. MARSCHNER, H. HOHBERG¹ und W. SKUBALLA²
Ordinariat für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 25 September 1970; Received in the UK for publication 12 October 1970)

Zusammenfassung— Mit Dipolmomentmessungen und theoretischen Untersuchungen wird an *p*-X-Phenyl-methyl-sulfonium-dicyanomethyliden, -indandion-yliden und -sulfoxiden der Einfluss der Substituenten X mit unterschiedlichen *M*- und *I*-Effekten auf die Ladungsverteilung im Grundzustand diskutiert. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass in diesen Schwefel-yliden das Auftreten einer semipolaren Bindung zwischen Schwefel und Methylen-Kohlenstoff nicht zu beweisen ist, aber eine grosse Wahrscheinlichkeit für eine polare d_{π} - p_{π} -Bindung zwischen diesen Atomen besteht. Die Polarisierbarkeit der $-\overset{\ominus}{S}(=R)CH_3$ -Gruppe ist abhängig von stärkeren *M*-Effekten der Substituenten X.

Abstract— Dipole moment measurement and theoretical treatment of *p*-X-phenyl-methyl-sulfonium-dicyanomethanides, -indandione ylides, and -sulphoxides revealed the influence of the substituents X with several *M*- and *I*-effects on the charge distribution in the ground state. From our results there is no evidence for a semipolar bond between sulphur and methylen carbon, but there seems to be a high probability for a polar d_{π} - p_{π} -bond between these atoms. The polarizability of the $-\overset{\ominus}{S}(=R)CH_3$ group is found to be dependent on stronger *M*-effects of X.

A. Ausgangspunkt und experimentelle Befunde

FÜR Schwefel-ylide wird in der Regel in der Literatur die Bindung zwischen Schwefel und Methylen-Kohlenstoff entweder semipolar formuliert oder eine "Ylen-Ylid-Mesomerie" angenommen.^{3a, 4, 5a-c, 6} Einige theoretische Arbeiten⁷ schliessen zwar die Möglichkeit des Auftretens einer d_{π} - p_{π} -Bindung nicht aus, experimentelle Hinweise für ihr Auftreten in Schwefel-yliden sind jedoch bisher spärlich^{3b} und folgen ausserdem nur aus vergleichenden Untersuchungen des Reaktionsverhaltens,⁸ der pK_a -Werte^{9, 10} und der UV-Spektren.¹⁰ Zur Diskussion dieses Problems der d_{π} - p_{π} -Bindung erscheint es daher primär notwendig, die Ladungsverteilung im Grundzustand zu untersuchen. Deshalb haben wir die Dipolmomente der in Tabelle 1 aufgeführten, kürzlich nach bekannten Verfahren^{4, 5a} dargestellten *p*-X-Phenyl-methyl-sulfonium-ylide^{1, 2} einer kritischen Betrachtung unterzogen. Zusätzlich wurden in die Dipolmomentuntersuchungen die *p*-X-Phenyl-methyl-sulfoxide der Tabelle 1 einbezogen, weil der Vergleich dieser Verbindungsklassen dann auch Aussagen darüber ermöglichen sollte, ob und in welchem Ausmass ein *M*-Effekt der Gruppe $-\overset{\ominus}{S}(=R)CH_3$ als Substituent an Phenyl vom *p*-ständigen Zweitsubstituenten X abhängig wird.

Die μ_{exp} -Werte wurden aus den bei 20° bei 1, 2 und 3a-d in Dioxan und bei 4,

TABELLE 1. EXPERIMENTELLE DIPOLMOMENTE μ_{exp} [D] VON SCHWEFELYLIDEN DES TYPUS $R_1R_2S \rightarrow R_3$ MIT $R_3 =$ INDANDIONYLEN (1-3d) UND $R_3 =$ DICYANOMETHYLEN (4-5e) UND VON SULFOXIDEN (6a-e)

Nr.	R_1	$R_1R_2S \rightarrow R_3$			μ_{exp}	Lit.	Nr.	$R_1R_2S = O$			μ_{exp}
		R_2	X					R_1	R_2	X	
1	CH ₃	CH ₃	—	3.96	—	6a	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	H	3.98	
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—	4.09	—	b	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	CH ₃ O	4.24	
3a	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	H	4.32	—	c	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	Cl	3.08	
b	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	CH ₃ O	4.79	—	d	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	Br	3.26	
c	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	Cl	4.18	—	e	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	CH ₃ CO	3.31	
d	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	Br	3.45	—						
4	CH ₃	CH ₃	—	7.40	—						
5a	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	H	8.24	—						
b	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	CH ₃ O	8.38	8.0 ⁴						
c	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	Cl	7.38	—						
d	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	Br	7.30	7.0 ⁴						
e	CH ₃	<i>p</i> -X · C ₆ H ₄	CH ₃ CO	6.94	—						

5a-e und 6a-e in Benzol erhaltenen Messwerten der DK und der Brechungsindices nach dem Le-Fèvre-Verfahren¹¹ bestimmt. Aussagen über den Einfluss der Substituenten X auf die Ladungsverteilung im Grundzustand sind dann aus dem Vergleich dieser Werte mit den durch Vektoraddition aus geeigneten Partialmomenten m_i abgeschätzten Dipolmomenten μ_{ber} zu gewinnen. Als geeignete m_i -Werte, weil durch die Valenzwinkel am Schwefel in ihren Koordinaten festgelegt, erscheinen dabei die Momente m_1 und m_2 der Bindungen S—CH₃ und S—C₆H₅, das in der Bindungsrichtung S → R₃ auftretende Moment m_3 dieser Gruppe, das Moment m_4 des n-Orbitals am Schwefel, sowie die an monosubstituierten Benzol-Derivaten mit ihren speziellen Voraussetzungen zur Vektoraddition¹² beschriebenen Substituentenmomente m_X .¹³ m_1 und m_2 wurden bereits aus Dipolmomentmessungen an Sulfiden ermittelt.¹⁴ Da diese Werte jedoch Momentanteile der n-Orbitale beinhalten und überdies auf anderen Bindungsverhältnissen beruhen, haben wir sie nicht verwendet. Zu ihrer numerischen Neubestimmung und der Ermittlung des in den Verbindungsreihen 3a-d, 5a-e und 6a-e auftretenden m_3 -Wertes müssen daher primär Grösse und Vektorkomponenten von m_4 bekannt sein.

B. Abschätzung der Partialmomente

Frühere theoretische Überlegungen^{3c} gehen von der Valenzkonfiguration $3s^2 3p^3 3d$ des Schwefels (IV) der Koordinationszahl 3 aus, bei der das "freie Elektronenpaar" das 3s-Orbital besetzen soll und die drei 3p-Elektronen die σ -Bindungen des Schwefels zu seinen Liganden tätigen. Die durch Röntgenstrukturanalyse an 4¹⁵ bestimmten Valenzwinkel ($R_1SR_2 = 102^\circ$; $R_1SR_3 = 107^\circ$; $R_2SR_3 = 103^\circ$) lassen aber erkennen, dass aus der Elektronenkonfiguration $3s^2 3p^3$ vier Hybrid-Orbitale φ_i am Schwefel entstehen müssen, von denen φ_1 bis φ_3 als einfach besetzt angesehen werden können. Sie tätigen die σ -Bindungen, während das dann als doppelt besetzt anzusehende φ_4 das n-Orbital beschreibt.

Mit der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass die Valenzwinkel von 4 näherungsweise auf 3a-d und 5a-e übertragbar sind, lässt sich mit den aus ihnen zu berechnenden

φ_i ein für diese Schwefel-ylide verwendbares \mathbf{m}_4 abschätzen. Die gleiche Abschätzung ist für die untersuchten Sulfoxide ebenfalls mit der Annahme möglich, dass die durch Röntgenstrukturanalyse am Dimethylsulfoxid¹⁶ (7) bestimmten Valenzwinkel ($R_1SR_2 = 100^\circ$; $R_1SO = R_2SO = 107^\circ$) auf $6a-e$ übertragen werden können. Zur Berechnung der φ_i sind allgemeine Ansätze beschrieben,¹⁷ die wir für schiefwinklige Systeme modifiziert haben. Ferner müssen dazu bei 4 und 7 von den in allgemeiner Vektordarstellung nach

$$\mathbf{m}_i = m_i(\lambda_{ix}\mathbf{e}_x + \lambda_{iy}\mathbf{e}_y + \lambda_{iz}\mathbf{e}_z)$$

($\mathbf{e}_z =$ Einheitsvektoren mit $\varepsilon = x$, oder y , oder z) zu beschreibenden Momenten \mathbf{m}_1 bis \mathbf{m}_3 die λ_{iz} aus den Valenzwinkeln ϑ_{ij} ($i \neq j$) berechnet werden, aus denen zusätzlich aus der Tatsache, dass \mathbf{m}_4 mit \mathbf{m}_1 bis \mathbf{m}_3 jeweils stumpfe Winkel einschliessen muss das Vorzeichen der λ_{4z} eindeutig gefolgert werden kann. Die φ_i werden durch

$$\varphi_i = a_i s + b_i p \quad \text{mit } i: 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

beschrieben,¹⁷ die a_i und b_i sind aus den Normierungs- und Orthogonalisierungsbedingungen

$$\sum_i a_i^2 = 1; \sum_i b_i^2 = 3; a_i^2 + b_i^2 = 1; a_i a_j + b_i b_j \cos \vartheta_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

mit den bekannten ϑ_{ij} berechenbar. Der p-Anteil b_i lässt sich dann gemäss

$$b_i p = \beta_{ix} p_x + \beta_{iy} p_y + \beta_{iz} p_z \quad (2)$$

nach Massgabe der bekannten λ_{iz} vorzeichengerecht durch

$$\beta_{iz} = \lambda_{iz} b_i \quad \text{mit } i: 1, 2, 3$$

aufteilen, während die β_{4z} aus den Normierungsbedingungen

$$\sum_i \beta_{iz}^2 = 1 \quad \text{und} \quad \beta_{ix}^2 + \beta_{iy}^2 + \beta_{iz}^2 = b_i^2$$

erhalten werden (ihr Vorzeichen folgt aus dem der λ_{4z}). Eine Momentkomponente m_{4z} von φ_4 ist nun durch

$$m_{4z} = 2 \int \varphi_4 \varepsilon \varphi_4 d\varepsilon \quad (3)$$

definiert.^{18a} Mit der aus (1) und (2) für φ_4 zu entwickelnden Beziehung erhält man bei Berücksichtigung der Normierungs- und Orthogonalisierungsbedingungen und der Tatsache, dass das 3s-Orbital keinen Beitrag zu \mathbf{m}_4 liefert, aus (3) die Komponenten-Gleichungen:

$$m_{4z} = 4a_4 \beta_{4z} e_0 a_0 \int s \varepsilon p_z d\varepsilon \quad (4)$$

($e_0 =$ elektr. Elementarladung, $a_0 =$ Bohrscher Radius). Unter Verwendung der für Slater-AOs der Hauptquantenzahl 3 gültigen Beziehungen¹⁹ für s und p_z folgt für die Integrale in (4) die Gleichung

$$\int s \varepsilon p_z d\varepsilon = 8.96 \cdot 10^2 (Z_{\text{eff},s} + Z_{\text{eff},p})^{-8} \cdot \sqrt{[(Z_{\text{eff},s} \cdot Z_{\text{eff},p})^7 / 3]} \quad (5)$$

in der $Z_{\text{eff},s}$ und $Z_{\text{eff},p}$ die effektiven Kernladungszahlen für ein 3s- und 3p-Elektron sind. Mit den Werten der Tabelle 2 erhält man am Schwefel für 4 und 7 die Valenzkonfigurationen $3s^{1.409} 3p^{3.591} 3d$ und $3s^{1.374} 3p^{3.626} 3d$ und aus ihnen mit den von

TABELLE 2. BERECHNETE 3s- UND 3p-ANTEILE DER HYBRID-ORBITALE
 φ_i AM SCHWEFEL BEI 4 UND 7

Nr.	φ_i	a_i	β_{ix}	β_{iy}	β_{iz}
4	φ_1	0.37137	0.26573	-0.86478	0.20891
	φ_2	0.46120	-0.84833	0	0.25945
	φ_3	0.49029	0	0	-0.87156
	φ_4	0.63953	0.45761	0.50217	0.35979
7	φ_1	0.38460	0.25010	-0.84657	0.26991
	φ_2	0.38460	-0.88274	0	0.26991
	φ_3	0.57445	0	0	-0.81854
	φ_4	0.61169	0.39776	0.53227	0.42928

Burns²⁰ für Slater-AOs angegebenen Tabellen $Z_{eff,s} = 1.98$ und $Z_{eff,p} = 1.55$. Für das Moment des n-Orbitals am Schwefel ergibt sich mit diesen Werten aus (4) und (5) für 4 $m_4 = 5.441$ [D] und für 7 $m_4 = 5.352$ [D], wobei der Schwefel der positive Ladungsschwerpunkt sein muss.

Die Partialmomente m_1 und m_2 sollen keine Anteile des n-Orbitals enthalten, und sie sollen für die Verbindungsreihen 3a-d, 5a-e und 6a-e konstante Werte besitzen. Eine Vektorbetrachtung zeigt dann, dass sie bei dem Gang der μ_{exp} -Werte $1 < 2 < 3a$ (Tabelle 1) deshalb nicht aus diesen Werten von 1 und 2 zu bestimmen sind, weil $m_2(2) \neq m_2(3a)$ sein muss. Dieser Befund lässt vermuten, dass bei 2 infolge sterischer Hinderung eine Verdrillung beider Phenyl-Ringe erfolgt, wodurch hier vergleichsweise zu 3a und 5a die Überlappung der p_x -Orbitale von C_6H_5 mit dem d-Orbital des Schwefels und damit auch der M-Effekt der Phenyl-Gruppe verändert wird. Wir haben daher m_1 und m_2 aus den μ_{exp} -Werten von 1, 3a, 4 und 5a mit $m_4 = 5.441$ [D] unter folgenden Voraussetzungen berechnet: 1) Die an 4 bestimmten ϑ_{ij} ¹⁵ sind auch auf 1, 3a und 5a übertragbar. 2) In diesen vier Verbindungen sollen die Bedingungen $m_3(1) = m_3(3a)$ und $m_3(4) = m_3(5a)$ gelten; eine Annahme, die nach den μ_{exp} -Werten berechtigt erscheint. Mit diesen Voraussetzungen lassen sich dann aus den für diese vier Verbindungen jeweils aufzustellenden Vektorgleichungen

$$\mu_{exp} = e_x \sum_i m_{ix} + e_y \sum_i m_{iy} + e_z \sum_i m_{iz} \quad (6)$$

die Funktionen

$$m_3(1) = f_1[m_1] \quad (7)$$

$$m_3(4) = f_2[m_1] \quad (8)$$

$$m_2 = f_3[m_1, m_3(1)] \quad (9)$$

$$m_2 = f_4[m_1, m_3(4)] \quad (10)$$

gewinnen. Mit der aus (7) und (8) numerisch zu bestimmenden Wertetabelle lassen sich durch Prüfung der Bedingung (9) und (10) diese Bindungsmomente iterativ zu $m_1 = 2.94$ und $m_2 = 1.35$ [D] eindeutig abschätzen, wobei zusätzlich $m_3(1) = m_3(3a) = 0.41$ und $m_3(4) = m_3(5a) = 11.31$ [D] erhalten werden. Dabei zeigt sich gleichzeitig, dass die in (7) bis (10) auftretenden Wurzeln nur dann diese reellen Werte liefern, wenn bei m_1 und m_2 der Kohlenstoff der negative Ladungsschwerpunkt

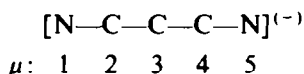
ist. Der dann den Elektronegativitätsunterschieden²¹ von CH₃ und C₆H₅ formal entgegengerichtete Befund ($m_1 > m_2$) ist sicher auf einen zusätzlichen +M-Effekt der Phenyl-Gruppe zurückzuführen, der durch das relativ grosse Moment des n-Orbitals induziert werden könnte.

Bei den beiden m_3 -Werten ergibt sich aus (7) bis (10) der Schwefel eindeutig als der positive Ladungsschwerpunkt. Wir haben daher diese Werte auf **3a-d**, bzw. **5a-e** angewendet. Der auffällig kleine m_3 -Wert für **3a** ist dabei auch aus dessen Molekülsymmetrie bei einer Delokalisierung einer partiellen negativen Ladung vom Methylen-Kohlenstoff bis zu den Carbonyl-Gruppen des Indandion-Gerüsts verständlich. Auch zur Abschätzung des m_3 -Wertes für **6a-e** haben wir den Schwefel als positiven Ladungsschwerpunkt vorausgesetzt. Der $\mu_{\text{exp.}}$ -Wert von **6a** liefert dann nach (6) mit $m_1 = 2.94$, $m_2 = 1.35$ und $m_4 = 5.352$ [D] primär die Werte $m_3 = 0.91$ und 7.41 [D]. Da sich nur mit dem grösseren dieser beiden Werte aus den $\mu_{\text{exp.}}$ -Werten von **6b-d** neue Substituentenmomente m_x^* (s. Abschnitt D) berechnen lassen, haben wir nur diesen Wert auf **6a-e** angewendet. Für die Diskussion des Substituenteneinflusses auf die Dipolmomente ist dann aber von erheblicher Bedeutung, ob die m_3 -Werte auf eine semipolare S → C-Bindung zurückgeführt werden können.

C. Zur Ladungsverteilung der Ylid-Bindung

Zur Untersuchung der Frage, ob die Ylid-Bindung semipolar ist, erscheint uns das Ylid **4** aus folgenden Gründen am besten geeignet: (1) Aus der Röntgenstrukturanalyse¹⁵ sind sämtliche Valenzwinkel und Bindungslängen bekannt, und daher lässt sich mit ihnen und den π -Elektronennettoladungsordnungen q_μ^* des Dicyanomethylid-Anions das π -Elektronenmoment μ_π der Gruppe S → C(CN)₂ leicht berechnen. (2) Durch den -M-Effekt der beiden CN-Gruppen sollte eine eventuell auftretende anionische Ladung des Methylen-Kohlenstoffs stark delocalisiert werden, was hier die Stabilität der semipolaren Bindung vergleichsweise vergrössern müsste.

Aus beiden Gründen folgern wir, dass eine relativ gute Abschätzung des semipolaren Bindungsmomentes hier bereits über ein HMO-Modell



des Dicyanomethylid-Anions zu erreichen ist. Dabei haben wir orthogonal zu dem 5-Zentren-System mit der Gesamtbesetzungszahl $Z_\pi = 6$ die beiden gleichen, die Zentren 1 und 2 und 4 und 5 umfassenden 2-Zentren-Systeme postuliert und auf diese Weise im Modell die C≡N-Gruppen durch orthogonale C=N- π -Systeme dargestellt. Zur getrennten numerischen Berechnung dieser π -Systeme wurden neben α_0 und β_0 die nach^{18b}

$$\alpha_\mu = \alpha_0 + h_\mu \beta_0 \quad \text{und} \quad \beta_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} \beta_0$$

mit $h_1 = h_5 = 1.5^{18c}$ und $k_{12} = k_{45} = 0.92^{18c}$ erhaltenen Coulomb- und Resonanzintegrale verwendet. Wegen des am Zentrum 3 gegenüber 2 und 4 zu postulierenden, veränderten Z_{eff} -Wertes wurde zusätzlich $h_3 = -0.1$ versuchsweise angenommen.

Aus den Werten q_μ^* (Tabelle 3) ist dann der μ_π -Wert der Gruppe S → C(CN)₂ nach²²

$$\mu_\pi^2 = \mu_{\pi x}^2 + \mu_{\pi y}^2 \quad \text{mit} \quad \mu_{\pi x} = -e_0 \sum_\mu x_\mu q_\mu^*; \quad \mu_{\pi y} = -e_0 \sum_\mu y_\mu q_\mu^*$$

TABELLE 3. ENERGIELEVELS ϵ_i UND π -ELEKTRONENNETTOLADUNGS-
 ORDNUNGEN q_μ^* IM GRUNDZUSTAND FÜR DAS HMO-MODELL VON
 $[\text{NC}-\text{C}-\text{CN}]^{(-)}$

i	ϵ_i (5-Zentren.)	ϵ_i (2-Zentren.)	μ	q_μ^*
1	$\alpha_0 + 2.15098\beta_0$	$\alpha_0 + 1.93697\beta_0$	1	-0.98724
2	$\alpha_0 + 1.93697\beta_0$	$\alpha_0 - 0.43697\beta_0$	2	0.73472
3	$\alpha_0 + 0.85795\beta_0$		3	-0.49512
4	$\alpha_0 - 0.43697\beta_0$		4	0.73472
5	$\alpha_0 - 1.60922\beta_0$		5	-0.98724

zu berechnen. Die Koordinaten x_μ und y_μ haben wir dabei mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse,¹⁵ den realen Verhältnissen von 4 entsprechend, berechnet. Der Vergleich des Wertes $\mu_\pi = 14.85$ [D] für die semipolare Gruppierung $\text{S} \rightarrow \text{C}(\text{CN})_2$ mit dem nach (7) bis (10) erhaltenen Wert $m_3 = 11.31$ [D] für diese Gruppe lässt es mit der Differenz $\Delta\mu = 3.54$ [D] nicht sehr wahrscheinlich erscheinen, dass hier im Grundzustand eine echte semipolare Bindung zwischen Schwefel und Methylen-Kohlenstoff auftritt. Viel wahrscheinlicher ist das Auftreten einer allerdings recht polaren d_π - p_π -Bindung. Die Vermutung, dass sich diese Aussage auf alle untersuchten Schwefel-ylide und vielleicht auch auf die Sulfoxide übertragen lässt, ist sicher berechtigt und auch nach allgemeinen theoretischen Überlegungen wahrscheinlich.

Da die Bezeichnung "Ylid" die semipolare $\text{S} \rightarrow \text{C}$ -Bindung impliziert, erscheint es uns sinnvoller, diese Verbindungen als Schwefel-ylidene* und zwar in dem Sinne zu bezeichnen, wie wir ihn bei analogen Phosphor-Verbindungen† verwenden.

D. Ladungsverteilung und Substituenteneinfluss

Die von uns abgeschätzten Partialmomente m_3 beinhalten lediglich die bei **3a**, **5a** und **6a** auftretenden "normalen" Wechselwirkungen der Liganden am Schwefel mit der Gruppe $\text{S}=\text{R}_3$ und die m_X -Werte¹³ die, die zwischen den Substituenten X und dem Phenyl-Ring auftreten. Analog zu (6) können dann mit diesen Werten und den für alle untersuchten Verbindungen als konstant betrachteten Bindungsmomenten $m_1 = 2.94$ und $m_2 = 1.35$ [D] sowie bei **3b-d** und **5b-e** $m_4 = 5.441$ und bei **6b-e** $m_4 = 5.352$ [D] die $\mu_{\text{ber.}}$ -Werte mit den Valenzwinkeln von 4^{15} für **3b-d** und **5b-e** und mit denen von 7^{16} für **6b-e** erhalten werden. Wenn dabei Differenzen $\Delta\mu = \mu_{\text{exp.}} - \mu_{\text{ber.}}$ auftreten, so müssen sie auf Veränderungen der Ladungsverteilung zurückgeführt werden, die durch die Substituenten X bewirkt werden.

Die $\Delta\mu$ -Werte der Tabelle 4 steigen allgemein deutlich mit steigendem +M-Effekt (fallendem -M-Effekt) von X in der Folge $\text{CH}_3\text{CO} < \text{H} < \text{CH}_3\text{O}$. Vergleichsweise dazu ist der Einfluss der Halogen-Substituenten zwar gering, aber in allen drei Verbindungsreihen unterschiedlich, und während sich insbesondere in den Schwefel-yliden **3c** und **d** und **5c** und **d** die +M- und -I-Effekte von Cl und Br noch zu einem Gesamteffekt gleichen Vorzeichens, wenn auch unterschiedlicher Grösse

* Die Bezeichnung *Ylidene* charakterisiert nach Editorial Report on Phosphorous Nomenclature, Phosphor-Verbindungen mit *Ylen-Ylid-Mesomerie*.²³

† Wir verwendeten die Bezeichnung *Ylidene* bisher bei den Phosphor-Verbindungen, in denen eine d_π - p_π - $\text{P}=\text{C}$ -Bindung unterschiedlicher Bindungsordnung auftreten kann.²⁴

TABELLE 4. VERGLEICH DER WERTE $\mu_{exp.}$ UND $\mu_{ber.}$ (IN [D]) BEI DEN SCHWEFEL-YLIDEN **3a-d** UND **5a-c** UND SULFOXIDEN **6a-c**

X	Nr.	Schwefel-ylide				Sulfoxide			
		$\mu_{ber.}$	$\Delta\mu$	Nr.	$\mu_{ber.}$	$\Delta\mu$	Nr.	$\mu_{ber.}$	$\Delta\mu$
H	3a	4.32	0	5a	8.24	0	6a	3.98	0
CH ₃ O	b	4.21	0.58	b	7.90	0.48	b	3.66	0.58
Cl	c	3.96	0.22	c	7.41	-0.03	c	3.01	0.07
Br	d	3.96	-0.51	d	7.43	-0.13	d	3.03	0.23
CH ₃ CO	—	—	—	e	7.80	-0.86	e	3.87	-0.56

Gesamteffekt gleichen Vorzeichens, wenn auch unterschiedlicher Grösse überlagern, tritt bei den Sulfoxiden **6c** und **d** bereits eine Umkehrung im Vorzeichen der Gesamteffekte auf. Dies lässt eine, wenn auch schwache Abhängigkeit der Effekte der Halogen-Substituenten vom Zweitsubstituenten an der Phenyl-Gruppe vermuten.

 TABELLE 5. AUS DEN $\mu_{exp.}$ -WERTEN VON **6b-d** BERECHNETE SUBSTITUENTENMOMENTE m_X^* . (MOMENTWINKEL ω NACH SMYTH¹³)

X	m_X^* [D]	ω
Cl	1.436	0°
Br	1.114	0°
CH ₃ O	-0.454	55°

 TABELLE 6. VERGLEICH DER WERTE $\mu_{exp.}$ MIT DEN BEI VERWENDUNG VON m_X^* ERHALTENEN WERTEN $\mu_{ber.}$ (IN [D]) FÜR DIE SCHWEFEL-YLIDE **3b-d** UND **5b-d**

X	Nr.	$\mu_{ber.}$	$\Delta\mu$	Nr.	$\mu_{ber.}$	$\Delta\mu$
CH ₃ O	3b	4.45	0.34	5b	8.41	-0.03
Cl	c	3.97	0.21	c	7.47	-0.09
Br	d	4.00	-0.55	d	7.63	-0.33

Betrachtet man umgekehrt die Gruppe $-\bar{S}(=R_3)CH_3$ als Substituenten an Phenyl, so ist für sie aus dem Gang der $\Delta\mu$ -Werte der Tabelle 4 ein $-M$ -Effekt zu folgern. Zur Prüfung der Frage, ob und wie auch dieser Effekt sich in Abhängigkeit vom Zweitsubstituenten X ändert, haben wir aus den $\mu_{exp.}$ -Werten von **6b-d** unter der sicher richtigen Voraussetzung der von Smyth¹³ bestimmten Momentwinkel neue Substituentenmomente m_X^* berechnet. Dies war nur mit dem m_3 -Wert von 7.41 [D] möglich. ein wichtiger Hinweis dafür, dass nur dieser sich analog (6) aus dem $\mu_{exp.}$ -Wert von **6a** ergebende m_3 -Wert auch auf **6b-d** zu übertragen ist. Bei **6e** versagte dieses Verfahren. Hier ergaben sich für m_X^* ausschliesslich konjugiert komplexe Lösungen, was bereits darauf hinweist, dass die Polarisierbarkeit der Gruppe $-\bar{S}(=O)CH_3$ durch einen Zweitsubstituenten X mit starkem $-M$ -Effekt verändert wird. Auffällig ist auch der für CH₃O erhaltene negative m_X^* -Wert (Tabelle 5). Er spricht dafür, dass bei **6b** im Grundzustand der $+M$ -Effekt der CH₃O-Gruppe

bereits deren $-I$ -Effekt überkompensiert, was die Folgerung eines stärkeren $-M$ -Effektes für die Gruppe $-\bar{S}(=R_3)CH_3$ unterstützt. Wenn aber in der Sulfoxid-Gruppe $-\bar{S}(=O)CH_3$ und der Schwefel-ylid-Gruppe $-\bar{S}(=R)CH_3$ überhaupt eine vergleichbare Beeinflussung der $d_\pi-p_\pi$ -Bindung zwischen Schwefel und Sauerstoff, bzw. R_3 auftritt, sollten sich mit den m_π^* -Werten (Tabelle 5) für **3b-d** und **5b-d** nur noch geringfügige $\Delta\mu$ -Werte ergeben. Der Vergleich in Tabelle 6 zeigt mit den Ausnahmen **5b** und **c** den gegenteiligen Befund, woraus auch eine Abhängigkeit der Polarisierbarkeit der $-\bar{S}(=R_3)CH_3$ -Gruppe vom Zweitsubstituenten zu folgern ist. Ob diese Abhängigkeit durch eine Veränderung der Bindungsordnung zwischen Schwefel und Methylen-Kohlenstoff oder durch eine Änderung des Momentes des

TABELLE 7. ANALYTISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Nr.	Verbindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)				
			Analyse	C	H	N	S
1	Dimethyl-sulfonium-indandion-(1.3)-ylid ^{5a}	170°	—	—	—	—	
2	Diphenyl-sulfonium-indandion-(1.3)-ylid	184–186°	C ₂₁ H ₁₄ O ₂ S (330.41)				
			ber.	76.40	4.24	—	9.70
			Gef.	76.69	4.10	—	9.81
3a	Phenyl-methyl-sulfonium-indandion-(1.3)-ylid	132°	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S (268.33)				
			ber.	71.70	4.60	—	11.90
			Gef.	71.61	4.67	—	11.86
b	<i>p</i> -Anisyl-methyl-sulfonium-indandion-(1.3)-ylid	133–135°	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S (298.36)				
			ber.	68.50	4.70	—	10.70
			Gef.	68.72	4.61	—	10.68
c	<i>p</i> -Chlorphenyl-methyl-sulfonium-indandion-(1.3)-ylid	147–148°	C ₁₆ H ₁₁ O ₂ SCl (302.78)				
			ber.	63.40	3.65	—	10.60
			Gef.	62.94	3.47	—	10.73
d	<i>p</i> -Bromphenyl-methyl-sulfonium-indandion-(1.3)-ylid	118–120°	C ₁₆ H ₁₁ O ₂ SBr (374.24)				
			ber.	55.34	3.19	—	9.23
			Gef.	55.68	3.49	—	8.84
4	Dimethyl-sulfonium-dicyanomethylid ⁴	100°	—	—	—	—	
5a	Phenyl-methyl-sulfonium-dicyanomethylid ⁴	78°	—	—	—	—	
b	<i>p</i> -Anisyl-methyl-sulfonium-dicyanomethylid ⁴	94°	—	—	—	—	
c	<i>p</i> -Chlorphenyl-methyl-sulfonium-dicyanomethylid	128°	C ₁₀ H ₇ N ₂ SCl (222.70)				
			ber.	53.93	3.17	12.58	—
			Gef.	53.93	3.20	12.87	—
d	<i>p</i> -Bromphenyl-methyl-sulfonium-dicyanomethylid ⁴	123°	—	—	—	—	
e	<i>p</i> -Acetophenyl-methyl-sulfonium-dicyanomethylid	131°	C ₁₂ H ₁₀ ON ₂ S (230.29)				
			ber.	62.59	4.38	12.17	—
			Gef.	62.71	4.46	12.42	—
6a	Phenyl-methyl-sulfoxid ^{29, 30}	27–28°	—	—	—	—	
b	<i>p</i> -Anisyl-methyl-sulfoxid ^{29, 30}	41–43°	—	—	—	—	
c	<i>p</i> -Chlorphenyl-methyl-sulfoxid ²⁹	44–46°	—	—	—	—	
d	<i>p</i> -Bromphenyl-methyl-sulfoxid ³¹	84–86°	—	—	—	—	
e	<i>p</i> -Acetophenyl-methyl-sulfoxid ³²	106–108°	—	—	—	—	

n-Orbitals am Schwefel verursacht wird, werden wir in Kürze mit einem d_{xz} , d_{yz} -HMO-Modell²⁵ gesondert untersuchen.

Die Summe unserer Ergebnisse spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass additive Partialmomente zumindest nicht mehr für solche Substituenten zu ermitteln sind, bei denen d-Orbitale an Bindungsbildungen beteiligt werden. Stärke und auch Art der von ihnen an Phenyl ausgeübten *M*-Effekte werden offensichtlich vom Zweitsubstituenten abhängig. Der Versuch, solche Substituenten dann in die Bestimmung von Hammett-^{26a, 27} oder Doub-Vandenbelt-Konstanten^{26b} einzubeziehen, erscheint uns daher fragwürdig, weil in diese empirischen, additiven Parameter die Unterschiede der Ladungsverteilung verschiedener Molekülzustände eingehen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Messungen der DK wurden mit dem Dipolmeter O1 nach Dr. K. Slevogt durchgeführt. Zur Messung der Brechungsindices diente ein Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss. Die Konzentrationsabhängigkeit der Dichten der Dioxan- und Benzol-Lösungen war so gering, dass sie bei der Dipolmomentbestimmung nach dem Le-Fèvre-Verfahren¹¹ vernachlässigt werden konnte. Das Gleichungssystem (7) bis (10) haben wir mit dem als Rechner eingesetzten Spektrosystem 100 der Varian Corporation numerisch ausgewertet, alle übrigen Berechnungen wurden mit elektronischen Tischautomaten durchgeführt. Die Schmelzpunkte haben wir mit dem Mettler-Gerät FP 1 bestimmt, die in Tabelle 7 nur von bisher nicht beschriebenen Verbindungen angegebenen Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass des Organisch-Chemischen Instituts.

Die Sulfoxide 6a–e haben wir nach beschriebenen Verfahren dargestellt und durch Destillation oder auch Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Zur Darstellung der Schwefel-ylide 1–3d wurde das von Hochrainer und Wessely^{5a} beschriebene Verfahren wie folgt modifiziert: Äquimolare Mengen (0.01 Mol) 1.3-Indandion und Sulfoxid wurden in 5 ml Essigsäureanhydrid bei 80° zwischen 2 und 50 Std. gerührt. Die durch Zugabe von 20 ml Äther gefällten Substanzen wurden durch mehrfache Umkristallisation über Aktivkohle aus Methanol-Äther-Gemischen gereinigt. Die Schwefel-ylide 4–5e haben wir analog Middleton und Mitarbeitern⁴ aus den Sulfiden und Tetracyanoäthylenoxid²⁸ dargestellt. Sie wurden durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid von den Nebenprodukten befreit und durch mehrfache Umkristallisation aus Benzol-Äther-Gemischen gereinigt.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin für die Unterstützung dieser Arbeit.

ANMERKUNGEN UND LITERATUR

- ¹ H. Hohberg, *Diplomarb.* Techn. Univ. Berlin (1969)
- ² W. Skuballa, *Diplomarb.* Techn. Univ. Berlin (1968)
- ³ ^a A. W. Johnson, *Ylid Chemistry* S. 310 f. Academic Press, New York (1966);
^b *Ibid.* S. 306;
^c *Ibid.* S. 304
- ⁴ W. J. Middleton, E. L. Buhle, J. G. McNally, Jr und M. Zanger, *J. Org. Chem.* **30**, 2384 (1965)
- ⁵ ^a A. Hochrainer und F. Wessely, *Mh. Chem.* **97**, 1 (1966);
^b A. Hochrainer, *Ibid.* **97**, 823 (1966);
^c A. Hochrainer und W. Silhan, *Ibid.* **97**, 1477 (1966)
- ⁶ G. Seitz, *Chem. Ber.* **101**, 585 (1968); H. Diefenbach, H. Ringsdorf und R. E. Wilhelms, *Ibid.* **103**, 183 (1970)
- ⁷ D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 332 (1954); D. P. Craig und E. A. Magnusson, *Ibid.* 4895 (1956); R. J. Gillespie und E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **41**, 2074 (1963); D. W. J. Cruickshank und B. C. Webster, *J. Chem. Phys.* **40**, 3733 (1964)
- ⁸ W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 521 (1955); W. von E. Doering und K. C. Schreiber, *Ibid.* **77**, 514 (1955)
- ⁹ N. F. Blau und C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **22**, 82 (1957)
- ¹⁰ F. G. Bordwell und P. S. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 87, 854 (1956)

- ¹¹ R. J. W. Le Fèvre, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 1 (1950); siehe auch K. B. Everard, R. A. W. Hill und L. E. Sutton, *Ibid.* **46**, 417 (1950)
- ¹² O. Fuchs, *Z. physik. Chem. Abt. B* **14**, 339 (1931); H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, *Liebigs Ann.* **665**, 1 (1963)
- ¹³ C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure* S. 253. McGraw-Hill, New York (1955)
- ¹⁴ C. W. N. Cumper, G. F. Read und A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 5323 (1965)
- ¹⁵ A. T. Christensen und W. G. Witmore, *Acta crystallogr. B* **25**, 73 (1969)
- ¹⁶ O. Bastiansen und H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.* **2**, 702 (1948)
- ¹⁷ P. Torkington, *J. Chem. Phys.* **19**, 528 (1951)
- ¹⁸ ^a A. Streitwieser, Jr. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S. 139. Wiley, New York (1962);
^b *Ibid.* S. 117;
^c *Ibid.* S. 120 und 135
- ¹⁹ C. A. Coulson, *Die Chemische Bindung* S. 36. S. Hirzel-Verlag Stuttgart (1969)
- ²⁰ G. Burns, *J. Chem. Phys.* **41**, 1521 (1964)
- ²¹ R. S. Mulliken, *Ibid.* **2**, 782 (1934)
- ²² E. Heilbronner und H. Rock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung* Bd. I, S. 262 f. Verlag Chemie, BmbH, Weinheim. Bergstr. (1968)
- ²³ *J. Chem. Soc.* 5122 (1952)
- ²⁴ H. Goetz und B. Klabuhn, *Liebigs Ann.* **724**, 1, 18 (1969)
- ²⁵ H. Goetz und F. Marschner, in Vorbereitung, vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Köln 1970; F. Marschner, *Diss. Techn. Univ. Berlin* (1969)
- ²⁶ ^a G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* **80**, 492, 559 (1968);
^b *Spectrochim. Acta* **24A**, 1735 (1968)
- ²⁷ W. Prikoszovich und H. Schindlbauer, *Chem. Ber.* **102**, 2922 (1969); J. W. Rakshys, R. W. Taft und W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5236 (1968); A. W. Johnson und H. L. Jones, *Ibid.* **90**, 5232 (1968)
- ²⁸ A. Richter und P. Dietrich, *Chem. Ber.* **96**, 3047 (1963)
- ²⁹ K. K. Anderson, W. H. Edmonds, J. B. Biasotti und R. A. Strecker, *J. Org. Chem.* **31**, 2859 (1966)
- ³⁰ G. Barbieri, M. Cinquini, S. Colonna und F. Montanari, *J. Chem. Soc.* 659 (1968)
- ³¹ Beilstein, *Handbuch der Organischen Chemie* E III/6, S. 1047. Springer-Verlag, Heidelberg (1965)
- ³² W. A. Gregory, R. K. Iler und R. Schlatter, U. S. Patent 2802033 (1957); *Chem. Abstr* **52**, P 1238 f (1958)