

MO-LCAO-BERECHNUNGEN AN SCHWEFELHALTIGEN π -ELEKTRONENSYSTEMEN—XXVI*

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON ALKYLSUBSTITUIERTEN DITHIOLIUM-SALZEN

K. FABIAN, H. HARTMANN, J. FABIAN und R. MAYER

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

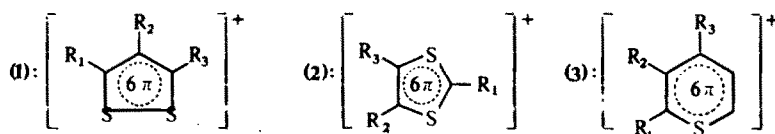
(Received in Germany 10 May 1971; Received in the UK for publication 19 May 1971)

Zusammenfassung—Bei 1,2- und 1,3-Dithiolium-Kationen wurde der Einfluss von Alkylgruppen auf das UV-Spektrum, das CT-Spektrum mit Jodid als Donator und das polarographische Verhalten untersucht und Ergebnissen von SCF-LCI-Berechnungen gegenübergestellt. Weiterhin wurden die chemischen Verschiebungen der Ring- und Methyl-Protonen bestimmt und diese mit berechneten π -Ladungen in beiden Kationen verglichen. Die nichtuniforme Ladungsverteilung der Dithiolium-Kationen wird durch die NMR-Daten bestätigt. Infolge der Donatorwirkung der Alkylgruppen erhöht sich die π -Elektronendichte im heterocyclischen Ring. Dies führt zu einer Verringerung der Elektronenaffinität der Kationen. Der Einfluss ist dann am grössten, wenn die Alkylgruppen an positivierte Stellungen gebunden sind. Hingegen wird der Substituenteneinfluss auf das UV-Spektrum nicht von der molekularen Elektronenverteilung im Grundzustand bestimmt.

Abstract—The effect of alkyl groups on the UV spectrum, the CT spectrum with iodide as donor and the polarographic properties of 1,2- and 1,3-dithiolium cations has been studied and compared with the results of SCF-LCI-calculations. The chemical shifts of the ring and Me protons determined by NMR spectroscopy were correlated with the π -charges calculated for both cations. The non-uniform charge distribution of dithiolium cations is confirmed by NMR data. Due to the electron donating properties of alkyl groups the π -electron density of the heterocyclic ring increases. This results in the decrease of the electron affinity of the cations. This effect is the higher, the more positive the position is to which the alkyl groups are bound. The substituent effect on the UV spectra, however, is not determined by the molecular electron distribution in the ground state.

EINLEITUNG

ALKYLSUBSTITUIERTE Dithiolium-Salze sind in letzter Zeit präparativ leicht zugänglich geworden,¹⁻⁸ aber physikalisch-chemisch bisher nur wenig untersucht. Da sich sowohl in den 1,2-Dithiolium-(1) als auch in den 1,3-Dithiolium-Kationen (2) das π -Elektronensystem und die damit verknüpfte positive Ladung auf ein relativ kleines



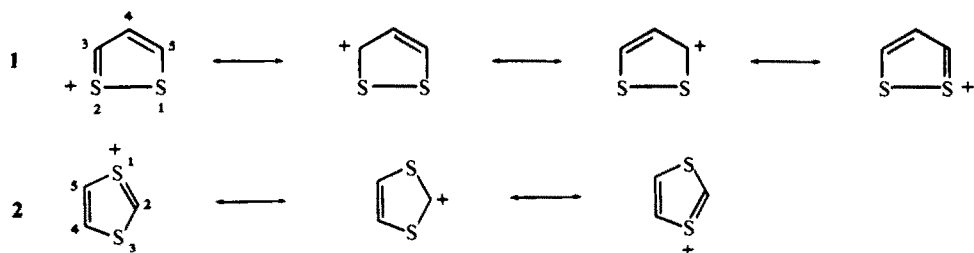
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H, Alkyl}$

Ringsystem erstreckt, sollte die Anordnung der Heteroatome und der (Alkyl)-Substituenten einen deutlichen Einfluss auf die Elektronenstruktur haben.

Geht man davon aus, dass die Beteiligung von d-Zuständen bei Verbindungen mit

* XXV. Mitteilung; H. Hartmann, Z. physikal. Chem. im Druck.

σ -bivalentem Schwefel nur eine untergeordnete Rolle spielt, kann die π -Elektronenverteilung in den beiden Heterocyclen durch folgende Resonanzstrukturen beschrieben werden^{9, 10}:



Daraus resultiert eine nicht uniforme Ladungsverteilung für beide Systeme, die zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen führen sollte.

Von den Ringkohlenstoffatomen bei 1 haben die Stellungen 3 und 5 und bei 2 die Stellung 2 eine partielle positive Ladung. Da Alkylgruppen an heteroaromatischen Kationen eine Donatorfunktion ausüben, sollten sie in den Kationen 1 und 2 vor allem in den Stellungen die Ladungsverteilung beeinflussen, die am stärksten positiviert sind. Damit einhergehend müsste sich auch in Abhängigkeit von der Stellung der Alkylgruppen die Elektronenaffinität der einzelnen Verbindungen vermindern. Schliesslich könnte auch vermutet werden, dass diese Substituenten in der 3- bzw. 5-Stellung von 1 sowie in der 2-Stellung von 2 den stärksten Effekt auf die Änderung der längstwelligigen Absorptionen der Kationen ausüben.

Um diese qualitativen Aussagen über die Ladungsverteilung, die Elektronenaffinität und die chromophoren Eigenschaften zu prüfen, wurden alkylsubstituierte 1,2- und 1,3-Dithiolium-Salze experimentell und theoretisch untersucht und zu Vergleichszwecken auch Thiopyryliumsalze (3) mit in die Betrachtungen einbezogen.

QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN UND EXPERIMENTELLE DATEN

In den letzten Jahren ist gezeigt worden, dass sich π -Elektroneneigenschaften, insbesondere spektrale Anregungen, von aromatischen und heterocyclischen Verbindungen ausgezeichnet mittels halbempirischer SCF-LCI-Berechnungen (PPP-Methode) beschreiben lassen. Wie in einer früheren Arbeit mitgeteilt wurde,¹¹ trifft dies auch für kationische Schwefelheterocyclen zu. Ohne dass eine spezielle ladungsbedingte Korrektur notwendig war, konnte z. B. das Absorptionsverhalten der unsubstituierten Dithiolium-Kationen 1 und 2 und des Thiopyryliumions (3) im nahen UV gut interpretiert werden. Das gleiche Rechenverfahren wurde in der vorliegenden Arbeit auf methylsubstituierte 1,2- und 1,3-Dithioliumverbindungen angewandt, wobei die zur Berechnung notwendigen Parameter gegenüber Lit.¹¹ unverändert blieben.

Zur Erfassung des Methylgruppeneinflusses in π -Näherung sind verschiedene Modelle vorgeschlagen worden. Neben einer alleinigen Berücksichtigung des induktiven Effekts wurden im PPP-Verfahren als Gruppenorbital- und Pseudoheteroatom-Näherung Modelle verwendet, die einer Methylgruppen-Hyperkonjugation Rechnung tragen (vgl. z.B.¹²).

Die Berücksichtigung eines sowohl induktiven als auch hyperkonjugativen Effekts erscheint nach neueren Ergebnissen von Allvalenzelektronen-Berechnungen¹³ angebracht. Deshalb wurde ähnlich wie in Lit.¹⁴ ein Heteroatommodell unter Verwendung eines induktiven Hilfsparameters für das den Substituenten tragende C-Atom benutzt.

TABELLE 1. PARAMETER FÜR DIE PPP-BERECHNUNGEN

| Atom(gruppe) X | U_x | β_{cx}/eV | β_{xx}/eV | γ_{xx}/eV |
|--------------------|---------|-----------------|-----------------|------------------|
| C | -11.42* | -2.318* | — | 10.84* |
| $C_{\alpha(CH_3)}$ | -10.95 | -2.318 | — | 10.84 |
| S | -20.00* | -1.624* | -1.159* | 10.84* |
| CH_3 | -23.49 | -1.159 | — | 10.84 |

* Lit.¹¹

Die in der Rechnung verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Abstand der Methylgruppen vom Ring wurde zu 1.52 Å (vgl. Lit.¹⁴) angenommen, während die Geometrie der Heterocyclen gegenüber der früheren Rechnung¹¹ unverändert blieb.

In Tabelle 2 sind die Energien des niedrigsten freien Molekülorbitals (E_{NFMO}), die Energien der energieärmsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (ΔE) einschliesslich der Logarithmen der Oszillatorenstärken ($\log f$) und der Richtungen der Übergangsmomente (\bar{U}) sowie die Elektronendichten der Ringkohlenstoffatome (q_c) und der Pseudo-Heteroatome "Methyl" (q_{CH_3}) wiedergegeben.

Als experimentelle Methoden zur Beschreibung der Eigenschaften der alkylsubstituierten 1,2- und 1,3-Dithiolium-Salze wurden Protonenresonanz-Spektroskopie, UV-S-Spektroskopie und Polarographie herangezogen. Diese Methoden gestatten auch Aussagen über die π -Elektronenverteilung und Elektronenaffinität. Sie bieten sich damit für einen Vergleich mit MO-theoretischen Daten an. Die Ergebnisse der genannten experimentellen Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

NMR-Spektren. Bekanntlich werden die diamagnetische Abschirmung und damit auch die chemische Verschiebung von Protonen an heterocyclischen Aromaten nicht nur von der Elektronendichte am Ring-C-Atom, sondern auch von Anisotropieeffekten des π -Systems (Ringstromeffekt) und der Heteroatome entscheidend beeinflusst.¹⁶ Im Gegensatz dazu ist der Einfluss dieser Anisotropieeffekte auf die chemische Verschiebung von Protonen an kernständigen Methylgruppen wegen ihres grösseren Abstandes vom Ring merklich kleiner, so dass hier meist eine gute lineare Beziehung zwischen chemischen Verschiebungen und den berechneten π -Elektronendichten zu finden ist.¹⁷⁻¹⁹ Um den Einfluss der Anisotropieeffekte auf die chemischen Verschiebungen von Kern- und Methylprotonen beurteilen zu können, wurden die entsprechenden Werte der vergleichbaren Verbindungen einander gegenübergestellt (Abb 1). Wir fanden eine gute lineare Beziehung in der Reihe der 1,2-Dithioliumverbindungen, die, ausgewertet nach der Methode der

TABELLE 2. ERGEBNISSE DER PPP-BERECHNUNGEN

| Molekül | $E_{\text{NFMO}}/\text{eV}$ | $\Delta E(\text{Igf})/\text{kK}$ | $\ddot{U}R^*$ | q_c^1 | q_c^2 | q_c^3 | $q_{\text{CH}_3}^1$ | $q_{\text{CH}_3}^2$ | $q_{\text{CH}_3}^3$ |
|---------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | -7.13 | 35.42 (-0.39) 40.70 (-0.29) | 90.0° 0.0° | 0.881 | 1.025 | 0.881 | — | — | — |
| | -6.87 | 35.07 (-0.34) 39.64 (-0.34) | 120.2° 13.1° | 0.824 | 1.061 | 0.882 | 1.955 | — | — |
| | -6.61 | 35.28 (-0.33) 38.48 (-0.33) | 90.0° 0.0° | 0.825 | 1.100 | 0.825 | 1.957 | — | 1.957 |
| | -7.07 | 32.88 (-0.41) 40.66 (-0.28) | 90.0° 0.0° | 0.917 | 0.971 | 0.917 | — | 1.976 | — |
| | -6.82 | 32.87 (-0.36) 39.48 (-0.33) | 117.7° 6.3° | 0.856 | 1.007 | 0.921 | 1.957 | 1.977 | — |
| | -6.57 | 33.07 (-0.35) 38.46 (-0.33) | 90.0° 0.0° | 0.859 | 1.044 | 0.859 | 1.959 | 1.979 | 1.959 |
| | -6.77 | 36.86 (-0.61) 41.40 (-0.50) | 0.0° 90.0° | 0.918 | 1.016 | 1.016 | — | — | — |
| | -6.68 | 34.34 (-0.58) 41.32 (-0.56) | 172.6° 83.2° | 0.933 | 0.957 | 1.070 | — | 1.971 | — |
| | -6.59 | 32.39 (-0.55) 41.00 (-0.63) | 0.0° 90.0° | 0.948 | 1.009 | 1.009 | — | 1.974 | 1.974 |

| | | | | | | | | | |
|--|-------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | -6.45 | 36.17 (-0.57) 41.71 (-0.63) | 0.0° 90.0° | 0.854 | 1.027 | 1.027 | 1.954 | — | — |
| | -6.37 | 34.09 (-0.56) 41.64 (-0.68) | 174.5° 83.2° | 0.865 | 0.969 | 1.084 | 1.955 | 1.972 | — |
| | -6.28 | 32.21 (-0.54) 41.44 (-0.75) | 0.0° 90.0° | 0.878 | 1.023 | 1.023 | 1.956 | 1.975 | 1.975 |
| | -7.45 | 34.24 (-0.82) 41.19 (-0.49) | 90.0° 0.0° | 0.894 | 0.951 | 0.837 | — | — | — |
| | -7.24 | 32.89 (-0.68) 41.63 (-0.62) | 93.9° 1.9° | 0.833 *0.904 | 0.992 *0.964 | 0.839 | 1.956 | — | — |
| | -7.37 | 32.68 (-0.75) 39.50 (-0.69) | 73.8° 179.7° | 0.935 *0.907 | 0.898 *0.950 | 0.871 | — | 1.969 | — |
| | -7.19 | 35.04 (-0.98) 37.25 (-0.37) | 90.0° 0.0° | 0.895 | 0.986 | 0.785 | — | — | 1.953 |

^a Winkel bezogen auf die Symmetrieachse der unsubstituierten Verbindungen im Uhrzeigersinn.

TABELLE 3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

| Verb. Nr. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | $\bar{\nu}/\text{kK}$ (lg ϵ) in HClO ₄ | $\bar{\nu}_{\text{CT}}/\text{kK}$; J [⊖] (lg ϵ) | $\epsilon_{1/2}^{\text{red}}/V$ | Chem. Verschiebung in δ (in F ₃ CCOOH/TMS) | | |
|-----------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|---|---|---------------------------------|--|------------------|----------------|
| | | | | | | | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
| 1a | H | H | H | 35.0 (3.76) 41.2 (3.73) | 19.8 | -0.12 | 10.57 d | 8.87 t | 10.57 d |
| 1b | H | CH ₃ | H | 33.2 41.0 | 20.2 | -0.27 | 10.15 s | 2.89 s | 10.15 s |
| 1c | H | Et | H | 33.3 (3.63) 41.5 (3.80) | 20.0 | -0.28 | 10.08 s | 1.87 t 3.60 q | 10.08 s |
| 1d | CH ₃ | H | H | 34.6 (3.87) 39.5 (3.88) | 20.7 | -0.32 | 3.24 s | 8.50 d | 10.25 d |
| 1e ^a | t-Bu | H | H | 34.7 (3.90) 39.1 (3.57) | | | | 8.68 d | 10.32 d |
| 1f | CH ₃ | CH ₃ | H | 33.1 (3.84) 39.6 (3.87) | 21.1 (2.51) | -0.37 | 3.03 s | 2.68 s | 9.90 s |
| 1g | | (CH ₂) ₃ | H | 32.1 (3.82) 39.5 (3.85) | | -0.27 | | 3.36 m (6H) | 9.72 s (1H) |
| 1h | | (CH ₂) ₄ | H | 32.5 (3.78) 38.6 (3.82) | 21.7 (2.46) | -0.39 | 3.32 m (4H), 2.10 m (4H) | | 9.89 s (1H) |
| 1i | | (CH ₂) ₅ | H | 32.7 (3.85) 39.5 (3.90) | 21.8 (2.30) | -0.30 | 3.52 m (2H); 3.27 m (2H) 2.00 m (6H) | | 9.82 s (1H) |
| 1j | CH ₃ | H | CH ₃ | 34.6 (3.93) 37.7 (3.82) | 21.6 | -0.41 | 3.12 s | 8.20 s | 3.12 s |
| 1k ^b | t-Bu | H | CH ₃ | | | | 1.72 s | 8.39 s | 3.18 s |

| | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------------|-------------|-------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1l | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 32.9 (3.81) 37.6 (3.75) | 22.2 (2.25) | -0.52 | 3.04 s | 2.58 s | 3.04 s |
| 1m | (CH ₂) ₄ | | CH ₃ | 33.2 (3.85) 38.3 (3.75) | 21.8 (2.35) | -0.47 | 3.42 m (2H); 3.01 m (5H); 2.12 m (4H) | | |
| 1n | (CH ₂) ₄ | | Et | 32.8 (3.75) 37.9 (3.69) | 21.9 (2.35) | -0.51 | 3.11 m (6H); 1.69 m (4H); 1.63 t (3H) | | |
| 1o | (CH ₂) ₄ | | n-Pr | 32.6 (3.84) 37.3 (3.73) | 21.8 (2.35) | -0.51 | | | |
| 2a | H | H | H | 37.9 (3.55) 41.4 (3.80) | 19.2 | -0.69 | 11.12 t | 9.12 d | 9.12 d |
| 2b | CH ₃ | H | H | 36.4 (3.66) 41.2 (3.73) | 21.9 | -0.74 | 3.51 s | 9.01 s | 9.01 s |
| 2c^e | H | CH ₃ | H | 35.6 (3.52) ^e | | | 11.12 | 3.05 | 8.92 |
| 2d | H | (CH ₂) ₄ | | 33.1 (3.56) 39.8 (3.75) | 21.9 (2.15) | -0.69 | | | |
| 2e | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 32.8 40.2 | | -0.69 | 2.78 s ^g | | |
| 2f | CH ₃ | CH ₃ | Et | 32.6 40.0 | | -0.69 | | | |
| 3a^d | H | H | H | 35.2 (3.55) 40.6 (3.74) | | | 10.13 m ^f | 8.94 m ^f | 8.99 m ^f |
| 3b^d | CH ₃ | H | H | 33.7 (3.74) 40.3 (3.70) | | | 3.17 s ^f | | |
| 3c^d | H | CH ₃ | H | 34.25 (3.58) 39.5 (3.63) | | | 2.83 s ^f | | |
| 3d^d | H | H | CH ₃ | 37.05 (3.85) 38.5 (4.00) | | | 2.92 s ^f | | |

^a Lit.⁵; ^b Lit.³; ^c Lit.⁶; ^d Lit.¹⁵; ^e in F₃CCOOH; ^f in Acetonitril; ^g wegen geringer Löslichkeit schlecht aufgelöstes Spektrum

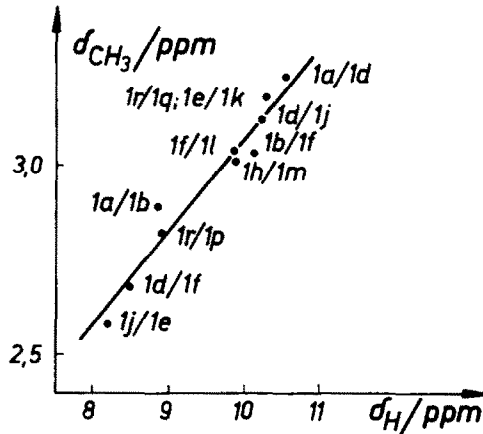


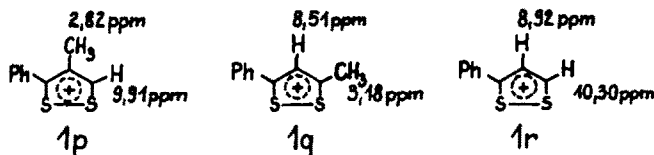
ABB 1. Gegenüberstellung der chemischen Verschiebung von Kern- und Methylprotonen bei 1,2-Dithiolium-Ionen.

TABELLE 4. KORRELATIONSGERADEN

| Gl. Nr. | Geradengleichung | r | mF |
|---------|--|-------|-------------------------------------|
| A-1 | $\delta_{\text{CH}_3} = 0.243 \delta_{\text{H}} + 0.64$ | 0.972 | 0.05 ppm (δ_{CH_3}) |
| B-1 | $\delta_{\text{CH}_3} = 2.56 (1 - q_{\text{C}}) + 2.721$ | 0.971 | 0.06 ppm |
| B-2 | $\delta_{\text{CH}_3} = 4.29 (1 - q_{\text{C}}) + 2.841$ | 0.983 | 0.09 ppm |
| C-1 | $\delta_{\text{CH}_3} = 2.62 (1 - q_{\text{C}}) + 2.866$ | 0.975 | 0.06 ppm |
| C-2 | $\delta_{\text{CH}_3} = 4.42 (1 - q_{\text{C}}) + 3.140$ | 0.999 | 0.02 ppm |
| D-1 | $\delta_{\text{CH}_3} = 20.54 (2 - q_{\text{CH}_3}) + 2.241$ | 0.925 | 0.10 ppm |
| D-2 | $\delta_{\text{CH}_3} = 32.48 (2 - q_{\text{CH}_3}) + 2.031$ | 0.981 | 0.10 ppm |
| E-1 | $\delta_{\text{H}} = 10.39 (1 - q_{\text{C}}) + 9.175$ | 0.993 | 0.12 ppm |
| F-1 | $\bar{v}_{\text{CT}} = -3.76 / E_{\text{NFMO}} + 46.70$ | 0.986 | 0.16 kK |
| G-1 | $e_{1,2}^{\text{cd}} = 0.509 / E_{\text{NFMO}} - 3.82$ | 0.949 | 0.04 V |

r = Korrelationsfaktor; mF = mittlerer Fehler

kleinsten Quadrate, zu der in Tabelle 4 enthaltenen Gl. A-1 führte. In der Gegenüberstellung wurden dabei neben den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen noch die chemischen Verschiebungen der folgenden Kationen mit berücksichtigt:



Aufgrund fehlenden Materials in der 1,3-Dithiolium-Reihe bleibt offen, ob für dieses Ringsystem eine analoge Beziehung existiert.

Die gute Korrelation in Abb 1 ermutigte, nach einer Beziehung sowohl der chemischen Verschiebung von Methylprotonen wie der Ringprotonen zu den berechneten π -Ladungen am entsprechenden Ring-C-Atom (vgl. Tabelle 1) zu suchen. Für Methylverschiebungen zeigt sich erwartungsgemäss, dass diese den π -Ladungen der entsprechenden Ringpositionen proportional sind (Abb 2). Eine recht gute

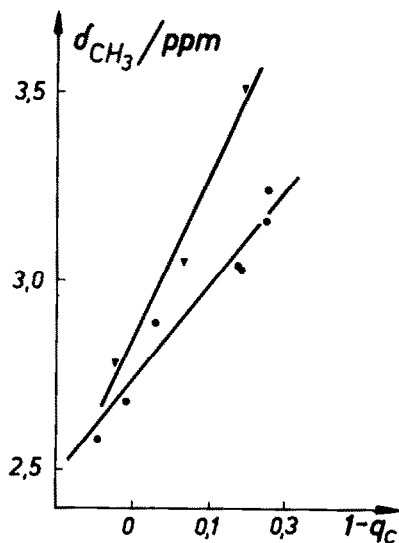


ABB 2. Gegenüberstellung der chemischen Verschiebung von Methylprotonen am 1,2-(●) und 1,3-Dithiolium-Ion (▲) mit berechneten Ladungen des entsprechenden Ring-C-Atoms.

Korrelation wird erhalten, wenn man die Werte der 1,2-Dithiolium- und 1,3-Dithiolium-Salze getrennt auswertet (Gl. B-1 und B-2 in Tabelle 4). Im Falle der 1,3-Dithiolium-Salze standen für die Ermittlung der Korrelationsgleichung allerdings nur drei Messwerte zur Verfügung, und der grössere Anstieg der Geraden nach Gl. B-2 wird durch die extreme Protonenverschiebung der 2-Methylgruppe von Verbindung 2 b ($\delta = 3.51$ ppm) bestimmt (andere 2-Methyl-1,3-Dithiolium-Salze zeigen ebenso grosse Verschiebungswerte von $\delta_{CH_3} = 3.44$ bis 3.48 ppm²⁰).

Ganz analoge Ergebnisse erhält man, wenn man die Methylverschiebungen der Dithiolium-Salze statt mit den Ladungen der Ringkohlenstoffatome der jeweiligen Verbindung mit solchen der entsprechenden methylgruppenfreien Verbindung vergleicht (Gl. C-1 und C-2 in Tabelle 4).

Im Gegensatz dazu werden aber bei einer Gegenüberstellung von Methylverschiebungen mit den Ladungen am jeweiligen Pseudoheteroatom "Methyl" ($2 - q_{CH_3}$)

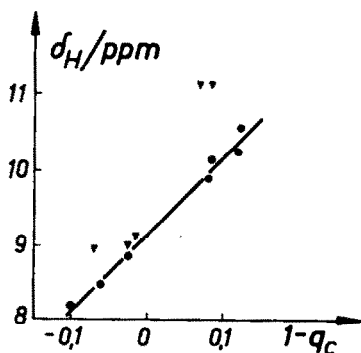


ABB 3. Gegenüberstellung der chemischen Verschiebung von kernständigen Protonen am 1,2-(●) und 1,3-Dithiolium-Ion (▲) mit berechneten Ladungen des entsprechenden Ring-C-Atoms.

nur mässige lineare Beziehungen erhalten (Gl. D-1 und D-2 in Tabelle 4). Die Ladungen am Methyl sind als theoretische Parameter weniger gut geeignet, da sich ihre Zahlenwerte nur wenig unterscheiden.

Die überzeugende lineare Abhängigkeit zwischen den Methyl- und Ringprotonenverschiebungen für 1,2-Ditholium-Salze (Gl. A-1) sowie deren Korrelation mit theoretischen Grössen (Gl. B-1, C-1, D-1) liessen erwarten, dass hier ebenfalls eine annähernd lineare Beziehung von chemischen Verschiebungen kernständiger Protonen zu π -Ladungen besteht. Wie aus Abb 3 und der entsprechenden Gleichung E-1 (Tabelle 4) hervorgeht, ist dies auch tatsächlich der Fall. Dagegen sind die Verhältnisse bei den 1,3-Ditholium-Salzen weniger übersichtlich, da Werte für die Protonen der 2-Stellung wiederum eine extreme Lage in der graphischen Darstellung (Abb 3) einnehmen.

Aus allen Vergleichen kann geschlossen werden, dass die Anisotropieeffekte der Schwefelatome auf die chemische Verschiebung der Ring- und Methylprotonen in der Reihe der 1,2-Ditholium-Salze in allen Positionen annähernd gleich gross sind, dagegen sehr wahrscheinlich aber nicht in der Reihe der 1,3-Ditholium-Salze. Hier ergeben sich stets für 2-ständige H oder CH_3 Resonanzen bei extrem niedrigeren Feldern. Betragsmässig sind diese chemischen Verschiebungen sogar grösser als bei allen bekannten vergleichbaren 6- π -aromatischen Kationen (z.B. Tropylium-, Pyrylium- oder Thiazoliumverbindungen). Dieser Effekt kann möglicherweise auf einen grösseren Anisotropieeinfluss zurückgeführt werden, da sich zwei Schwefelatome in unmittelbarer Nachbarschaft der 2-Position befinden.

Ungeachtet der Schwierigkeiten, die mit quantitativen Beziehungen zwischen chemischen Verschiebungen und π -Ladungen verknüpft sind, zeigen sowohl die Untersuchungen der Methyl- wie Ringprotonen überzeugend, dass die 3- und 5-Stellung von **1** und die 2-Stellung von **2** die grösste positive π -Ladung tragen.

UV-Spektren. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass methylsubstituierte Ditholium-Ionen im Einklang mit den quantenchemischen Rechnungen (Tabelle 2) zwei Absorptionsbanden etwa gleicher Intensität im nahen UV zeigen. Die längstwellige Bande der substituierten 1,3-Ditholium-Salze ist auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen, dessen Übergangsmoment annähernd in Richtung der zweizähligen Symmetrieachse von **2a** liegt, während die zweite Bande durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang hervorgerufen wird, der senkrecht zu dieser Achse polarisiert ist. Bei den substituierten 1,2-Ditholium-Salzen liegen nach den Berechnungen die Verhältnisse genau umgekehrt; hier ist die längstwellige Bande senkrecht zur Symmetrieachse von **1a** polarisiert. Die berechneten Übergangsenergien stehen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Tabelle 6). Einen starken Effekt auf die längerwellige Bande haben nur die Methyl- bzw. Alkylgruppen in 4-Stellung bei **1** und in 4,5-Stellung bei **2**, nicht aber solche in den Stellungen mit partieller positiver Ladung.

Die Substituenteneffekte sind damit weder aus der Elektronenverteilung des Grundzustandes noch aus der relativen Stellung der CH_3 -Gruppen zur Übergangsrichtung ableitbar. Auch bei den methylsubstituierten Thiopyryliumsalzen sind die Verhältnisse nicht übersichtlich, da die Methylgruppe in der positivierten 2-Stellung das längerwellige Absorptionsmaximum zwar stark bathochrom verschiebt, in der ebenfalls positivierten 4-Stellung jedoch übereinstimmend mit der Theorie eine hypsochrome Wirkung hat. Der Methylgruppeneffekt an den kationischen Schwefelheterocyclen kann nur durch die symmetriebedingten Unterschiede

TABELLE 5. INKREMENTE FÜR DEN METHYLGRUPPENEINFLUSS AUF DAS UV-SPEKTRUM DER 1,2- UND 1,3-DITHIOLIUM-IONEN

| Verb. Typ | Stellung der CH ₃ -Gruppe | Verschiebung der langwelligen Bande/kK | Verschiebung der kurzwelligen Bande/kK |
|-----------|--------------------------------------|--|--|
| 1 | 3. (5) | -0.2 | -1.7 |
| | 4 | -1.8 | -1.0 |
| 2 | 2 | -0.5 | 0.0 |
| | 4. (5) | -2.4 | -0.7 |

der Koeffizienten der Grenzorbitale in den Positionen erklärt werden, die den Substituenten tragen. Aus den in Tabelle 3 aufgeführten Absorptionswerten lassen sich additive Inkremente für den Einfluss der Methylgruppen auf die Absorptionsbanden beider Typen von Dithiolium-Salzen ableiten (vgl. Tabelle 5). Mit ihnen kann

TABELLE 6. GEGENÜBERSTELLUNG DER UV-ABSORPTIONEN IN HClO₄ MIT ERGEBNISSEN DER PPP- UND DER INKREMENT-METHODE

| Verb. Nr. ^a | $\bar{\nu}$ exp./kK | $\bar{\nu}$ PPP/kK | $\bar{\nu}$ Inkrement/kK |
|------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 1a | 35.0 | 35.42 | 35.0 |
| | 41.2 | 40.70 | 41.2 |
| 1b | 33.2 | 32.88 | 33.2 |
| | 41.0 | 40.66 | 41.1 |
| 1d | 34.6 | 35.07 | 34.8 |
| | 39.5 | 39.64 | 39.5 |
| 1f | 33.1 | 32.87 | 33.0 |
| | 39.6 | 39.48 | 39.4 |
| 1j | 34.6 | 35.28 | 34.6 |
| | 37.7 | 38.48 | 37.8 |
| 1l | 32.9 | 33.07 | 32.8 |
| | 37.6 | 38.46 | 37.7 |
| 2a | 37.9 | 36.86 | 37.9 |
| | 41.4 | 41.40 | 41.4 |
| 2b | 36.4 | 36.17 | 37.4 |
| | 41.4 | 41.71 | 41.4 |
| 2c | 35.6 | 34.34 | 35.5 |
| | — | 41.32 | 40.7 |
| 2d ^b | 33.1 | 32.39 | 33.1 |
| | 39.8 | 41.00 | 40.0 |
| 2e | 32.8 | 32.21 | 32.6 |
| | 40.2 | 41.44 | 40.0 |
| 3a | 35.2 | 34.24 | |
| | 40.6 s | 41.19 | |
| 3b | 33.7 | 32.89 | |
| | 40.3 | 41.63 | |
| 3c | 34.2 | 32.68 | |
| | 39.5 | 39.50 | |
| 3d | 37.0 s | 35.04 | |
| | 38.5 | 37.25 | |

^a Verbindungs-Nr. vgl. Tabelle 3.^b Die Verbindung 2 d wurde den für 4,5-Dimethyldithiolium berechneten Werten gegenübergestellt.

eine Berechnung der spektralen Absorption bestimmter methylsubstituierter Dithiolium-Derivate erfolgen, die wie aus Tabelle 6 hervorgeht, bei 1,2-Dithiolium-Salzen die experimentellen Werte recht gut wiedergibt.

CT-Spektren mit Jodid als Donator. Die für 1,2- und 1,3-Dithiolium-Ionen berechneten Energien der niedrigsten freien MOs (E_{NFMO}) können als ein Mass für die Elektronenaffinität dieser Systeme betrachtet werden, da nach Lit.^{21,22} die Absolutbeträge dieser Orbitalenergien den Elektronenaffinitäten der Verbindungen entsprechen. Die relativ hohen $|E_{\text{NFMO}}|$ -Werte (Tabelle 2) weisen so auf eine grosse Elektronenaffinität der heterocyclischen Kationen hin und knüpfen damit eine enge Beziehung zu ähnlich gebauten Ionen vom Tropyliumtyp.²⁰

Aus den Berechnungen folgt weiter, dass Methylsubstitution an 1 und 2 die $|E_{\text{NFMO}}|$ generell erniedrigen und damit die Elektronenaffinität verringern. Den stärksten Einfluss üben dabei erwartungsgemäss die Substituenten in den positivierten Stellungen der Ionen aus.

Aufgrund der hohen Elektronenaffinität sollten die 1,2- und 1,3-Dithiolium-Salze in der Lage sein, mit geeigneten Elektronendonatoren EDA-Komplexe zu bilden, die im UV-Spektrum eine charakteristische neue Absorptionsbande bei längeren Wellen (CT-Bande) aufweisen. Die quantenmechanische Behandlung von EDA-Komplexen²³ ergibt die Möglichkeit, Ionisationspotentiale bzw. Elektronenaffinitäten von Molekülen aus den Charge-transfer(CT)-Frequenzen der Komplexe nach folgender Gleichung abzuschätzen:²⁴

$$\tilde{\nu}_{\text{CT}} = I_D - EA + E + \frac{C}{I_D - EA + E} \quad (1)$$

I_D = Ionisationspotential des Donators.

EA = Elektronenaffinität des Akzeptors.

E = Coulombsche Anziehungs- plus Polarisationsenergie.

C = Theoretisch ableitbarer Parameter.

Bei Verwendung nur eines bestimmten Donators ($I_D = \text{konst.}$) mit einer hinreichend grossen Ionisierungsenergie vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\tilde{\nu}_{\text{CT}} = -EA + \text{konst.} \quad (2)$$

Für unsere Untersuchungen fand als Donator das Jodid-Ion Verwendung, da von ihm bekannt ist,²⁵ dass es eine geeignete Ionisierbarkeit und auch ein gutes Assoziationsvermögen zu kationischen Akzeptoren aufweist.

Ein brauchbares Lösungsmittel für die Messung der CT-Frequenz ist Methylchlorid, da es auf die Komponenten des EDA-Komplexes kaum dissoziierend wirkt und trotz der kleinen DK noch eine genügende Löslichkeit der einzelnen Verbindungen gewährleistet.

In Tabelle 3 sind die CT-Absorptionsmaxima der untersuchten 1,2- und 1,3-Dithiolium-Ionen mit aufgeführt. Die Messergebnisse zeigen, dass eine deutliche hypsochrome Verschiebung der CT-Bande bei Einführung von Alkylgruppen in den Heterocyclus eintritt.

In der Reihe der 1,2-Dithiolium-Salze (1) üben Alkylgruppen in 3- bzw. 5-Stellung einen wesentlich grösseren Einfluss aus als in 4-Stellung. Die gemessenen CT-Frequenzen stehen mit den berechneten E_{NFMO} -Werten (vgl. Tabelle 2) in linearer Beziehung (Abb 4, Gl. F-1 in Tabelle 4). Ein Vergleich der Korrelationsgeraden mit

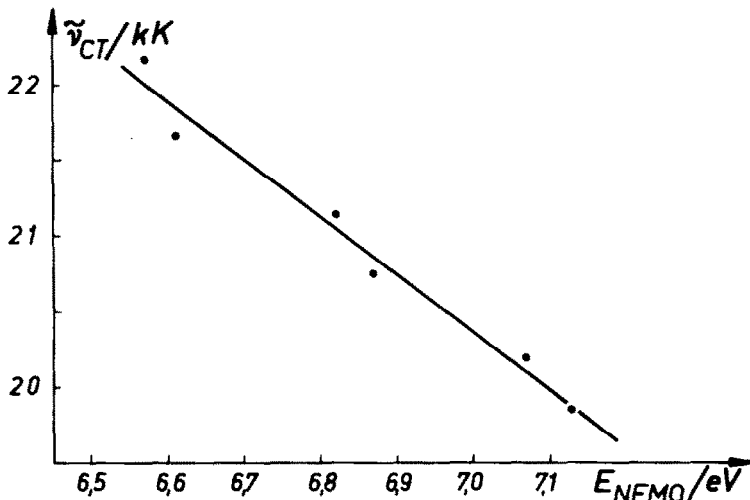


ABB 4. Gegenüberstellung der Energie der NFMO's von substituierten 1,2-Dithiolium-Ionen mit CT-Übergangsenergien.

der Beziehung (1) zeigt aber, dass ihr Anstieg mit $a = -3.76$ geringer ist, als theoretisch zu erwarten wäre (nämlich -8.066 , entsprechend dem Umrechnungsfaktor von eV in kK). Damit geben die Berechnungen zwar den Einfluss der Methylgruppen auf die CT-Übergangsenergien qualitativ gut wieder, doch werden die Absolutwerte zu gross erhalten. Da schon in früheren Arbeiten festgestellt wurde,^{26,27} dass die Änderungen der Energien der NFMOs im PPP-Verfahren nicht absolut den Änderungen der EA entsprechen, scheint die Ursache dieser Diskrepanz in der verwendeten virtual-orbital-Näherung zu liegen.

Darüber hinaus zeigt sich, dass bei den 1,2-Dithiolium-Salzen der Methylgruppen-einfluss auf die Änderung der CT-Frequenzen weitgehend additiv ist. In Abhängigkeit von der Stellung der Methylgruppe ergeben sich folgende Inkrementwerte:

für eine CH_3 -Gruppe in 3- (bzw. 5-)Stellung + 1.0 kK
und in 4-Stellung + 0.4 kK

Ähnlich quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Elektronenaffinität von der Alkylsubstitution bei 1,3-Dithiolium-Salzen waren wegen fehlenden experimentellen Materials nicht möglich. Anhand der CT-Absorptionen der Verbindungen 2b und 2d (vgl. Tabelle 3) kann jedoch festgestellt werden, dass eine Alkylgruppe in der stark positivierten 2-Stellung des 1,3-Dithiolium-Systems das CT-Maximum etwa doppelt so stark hypsochrom verschiebt wie eine Alkylgruppe in 4- bzw. 5-Stellung. Diese sich daraus ergebenden Abstufungen der EA-Werte stehen in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Methylgruppeneinfluss auf die E_{NFMO} -Werte der 1,3-Dithiolium-Ionen.

Polarographie. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem ersten reversiblen polarographischen Einelektronen-Reduktionspotential (HSP) einer Verbindung und der NFMO-Energie des Moleküls (vgl. z.B. Lit.²⁷). Damit ergibt sich eine weitere Beziehung zur Elektronenaffinität der Verbindung, die sich nach Briegleb²⁴ durch folgende Gleichung ausdrücken lässt (HSP gemessen an einer gesättigten Kalomel-elektrode):

$$-E_{1/2}^{red} = a \cdot EA - \Delta F_{Solv.} - 5.07 \text{ eV} \quad (3)$$

a = Proportionalitätsfaktor

$\Delta F_{Solv.}$ = Änd. der Solvatationsenergie

Unter der Annahme, dass die Änderung der Solvatationsenergie $\Delta F_{Solv.}$ bei je einem Kationentyp im gleichen Lösungsmittel annähernd konstant ist, vereinfacht sich diese Gleichung soweit, dass sich eine lineare Abhängigkeit zwischen HSP und EA ergibt:

$$-E_{1/2}^{red} = EA + \text{konst.} \quad (4)$$

Das HSP der ersten polarographischen Reduktionsstufe der Dithiolium-Salze ist in Tabelle 3 aufgeführt. Obwohl eine vollständige Reversibilität der Reduktion nicht bei allen hier untersuchten Ionen gefunden wurde, konnten die gemessenen HSP bei den 1,2-Dithiolium-Salzen in eine lineare Beziehung zu den berechneten E_{NFMO} -Werten gesetzt werden (vgl. Abb 5 und Gl. G-1 in Tabelle 4). Damit bestätigen auch die polarographischen Ergebnisse die durch die Methylgruppen bewirkte Abstufung der Elektronenaffinität bei den 1,2-Dithiolium-Salzen.

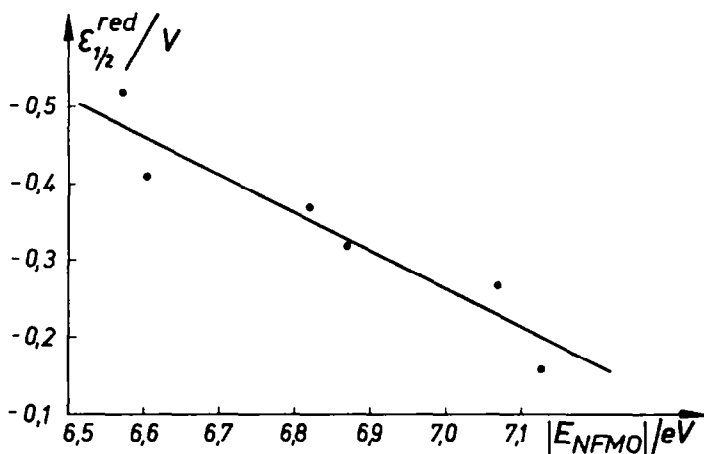


ABB 5. Gegenüberstellung der Energien der NFMO's substituierter 1,2-Dithiolium-Ionen mit polarographischen Halbstufenpotentialen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-S-Spektren wurden in 70%iger HClO_4 mit dem Gerät CF 4 der Firma Optica Milano aufgenommen. Die Messungen der CT-Spektren erfolgte am gleichen Gerät. Die Dithiolium-Perchlorate wurden hierfür mit der äquimolaren Menge an Tetraäthylammoniumjodid in Methylenchlorid gelöst ($c = 10^{-3}$ mol/l). Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in F_3CCOOH mit dem Gerät ZPR 60 des VEB Carl Zeiss Jena. Für die polarographischen Reduktionen wurde der Polarograph OH 102 der Firma Radelkis (Budapest) verwendet. Die Messungen wurden in Britton-Robinson-Puffer pH 1.78 bei 20° durchgeführt. Als Bezugs Elektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode. Die Konstanten der Hg-Tropfelektrode waren: Behälterhöhe $h = 500$ mm, Kapillardurchmesser $d = 0.08$ mm, Tropfzeit $t = 2$ sec.

Die Herstellung der Kationen **1a**, **1d**, **1j** sowie **1l**, **1m**, **1n**, **1o** und **1q** wurde in Lit.⁴ die der Kationen **2e** und **2f** in Lit.⁷ beschrieben. Die Dithiolium-Salze **1b**, **1c**, **1f**, **1g**, **1h**, **1i**, **1p**, **1r** sowie **2a** und **2d** wurden nach der Methode von Klingsberg²⁹ aus den entsprechenden Thionverbindungen durch Oxidation mittels

H₂O₂ erhalten. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindungen 1f, 1g, 1h, 1i (Selbstkondensation zu farbigen Polymethinverbindungen) wurde in einem Gemisch von Acetanhydrid/Eisessig 1:3 bei Temperaturen unter 0° oxidiert und nachfolgend in der Kälte mit 70%iger HClO₄ und Äther versetzt. Die ausfallenden Perchlorate wurden mit trockenem Äther gewaschen und evt. durch Umfällen aus Aceton/Äther gereinigt. Die Verbindungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzschmikroskop "Boëtius" bestimmt.

Anmerkung. Für die Aufnahme der NMR-Spektren und die anregenden Diskussionen danken wir herzlich Herrn Dr. Mehlhorn. Eine Probe des 2-Methyl-1,3-Dithiolium-Perchlorats wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. H. Kröber überlassen.

TABELLE 7. CHARAKTERISIERUNG DER DARGESTELLTEN DITHOLIUM-PERCHLORATE

| Verb. Nr. ^a | Fp./°C | Charakterisierung |
|------------------------|-------------------|--|
| 1b | 118-5-119-5 | für C ₆ H ₅ S ₂ ClO ₄ ber.: 29-55%S gef.: 28-88%S (M 216-7) 16-42%Cl 16-75%Cl |
| 1c | 102-103 | für C ₇ H ₇ S ₂ ClO ₄ ber.: 27-79%S gef.: 27-25%S (M 230-7) 15-37%Cl 15-92%Cl |
| 1f | 128-131 (Zers.) | für C ₇ H ₇ S ₂ ClO ₄ ber.: 27-79%S gef.: 28-07%S (M 230-7) 15-37%Cl 15-98%Cl |
| 1g | 145-147 | Fp (Lit. ³): 147-148°C |
| 1h | 109-111 | für C ₉ H ₉ S ₂ ClO ₄ ber.: 24-98%S gef.: 24-72%S (M 256-7) 13-81%Cl 14-39%Cl |
| 1i | 119-120 | für C ₁₀ H ₁₁ S ₂ ClO ₄ ber.: 23-68%S gef.: 24-33%S (M 270-8) 13-09%Cl 13-18%Cl |
| 1p | 160-162 | Fp (Lit. ³⁰): 159-160°C |
| 1r | 178-180 | Fp (Lit. ²⁹): 180-182.5°C |
| 2a | 259 (Zers.) | Fp (Lit. ³¹): 264°C |
| 2d | 145-150-5 (Zers.) | für C ₉ H ₉ S ₂ ClO ₄ ber.: 24-95%S gef.: 24-19%S (M 256-7) 13-80%Cl 14-33%Cl |

^a Verbindungs-Nummern vgl. in Tabelle 3.

LITERATUR

- M. Schmidt und H. Schulz. *Chem. Ber.* **101**, 277 (1968)
- K. Knauer, P. Hemmerich und J. W. D. Voorst. *Angew. Chem.* **79**, 273 (1967)
- J. G. Dingwall, D. H. Reid und K. Wade. *J. Chem. Soc. C*, 913 (1969);
J. G. Dingwall, S. McKenzie und D. H. Reid. *Ibid.* C, 2543 (1968);
D. H. Reid und J. D. Symon. *Chem. Comm.* 1314 (1969)
- H. Hartmann, K. Fabian, B. Bartho und J. Faust. *J. Prakt. Chem.* im Druck
- E. Futterer. Dissertation Freiburg/Brsg. (1964)
- H. Berger. Dissertation Freiburg/Brsg. (1965)
- K. Fabian und H. Hartmann. *J. Prakt. Chem.* im Druck
- H. Kröber. geplante Dissertation TU Dresden (1971)
- R. Zahradník u. J. Koutecký. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **28**, 1117 (1963)
- J. Fabian. *Sulfur Chemistry, Inorganic and Organic*. An Intergrated Review (Editor A. Senning) Dekker, N.Y. (1971)
- J. Fabian, K. Fabian und H. Hartmann. *Theoret. Chim. Acta* **12**, 319 (1968)
- P. S. Song. *Intern. J. Quantum Chem.* **3**, 303 (1969)
- H. Kollmar und H. O. Smith. *Angew. Chem.* **82**, 444 (1969)
- D. T. Clark und D. J. Fairweather. *Tetrahedron* **25**, 4083 (1969)
- J. Degani und C. Vincenzi. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **23**, 249 (1965)
J. Degani, F. Taddei und C. Vincenzi. *Ibid.* **25**, 61 (1967)
- G. G. Hall, A. Hardisonn und L. M. Jackman. *Tetrahedron Letters* **19** (Suppl. 2) 101 (1963)

- ¹⁷ W. P. Paudler und J. E. Kuder. *J. Heterocycl. Chem.* **3**, 33 (1966)
- ¹⁸ G. V. Boyd und N. Singer. *J. Chem. Soc. B* 1017 (1966)
- ¹⁹ G. V. Boyd und A. T. Balaban. *Rev. Roumaine Chim.* **14**, 1575 (1969)
- ²⁰ K. Fabian. geplante Dissertation TU Dresden (1971)
- ²¹ N. S. Hush und J. A. Pople. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 600 (1955)
- ²² T. L. Kunii und H. Kuroda. *Theoret. Chim. Acta* **11**, 97 (1968)
- ²³ R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952)
R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **19**, 514 (1951)
R. S. Mulliken. *Ibid.* **56**, 801 (1952)
- ²⁴ G. Briegleb. *Angew. Chem.* **76**, 326 (1964)
- ²⁵ E. M. Kosower. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3883 (1955); **78**, 5700 (1956); **80**, 3253 (1958)
E. M. Kosower und J. A. Skorcz. *Ibid.* **82**, 2195 (1960)
E. M. Kosower und P. E. Klinedinst, jr., *Ibid.* **78**, 3493 (1956)
E. M. Kosower, J. A. Skorcz, W. M. Schwarz, jr. und J. W. Patton. *Ibid.* **82**, 2188 (1960)
- ²⁶ M. Melgarejo und S. Fraga. *Theoret. Chim. Acta* **17**, 69 (1970)
- ²⁷ J. Fabian, E. Mendendez und C. Perez. unveröffentlichte Ergebnisse (1970)
- ²⁸ R. Zahradník und C. Párkányi. *Talanta* **12**, 1289 (1965)
- ²⁹ E. Klingsberg. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2934 (1961); **84**, 3410 (1962); **86**, 5290 (1964)
- ³⁰ D. M. McKinnon und E. A. Robak. *Canad. J. Chem.* **46**, 1855 (1968)
- ³¹ D. Leaver, W. A. H. Robertson, D. M. McKinnon. *J. Chem. Soc.* 5104 (1962)