

LCAO-MO-BERECHNUNGEN AN SCHWEFELHALTIGEN π -SYSTEMEN – XXX†

ZUR TAUTOMERIE DES MONOTHIOACETYLACETONS

J. FABIAN*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

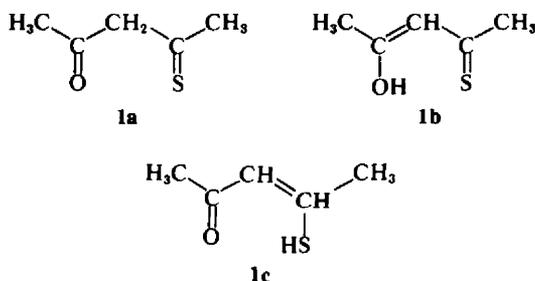
(Received in Germany 25 October 1972; received in the UK for publication 19 March 1973)

Zusammenfassung—Monothioacetylaceton liegt weder ausschließlich in Enol- noch in Enthiolform vor, wie in früheren Arbeiten angenommen wurde. Aus den UV-S-Spektren folgt, dass die Verbindung in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln ein Gemisch beider Tautomeren enthält. Der Gehalt an Enthiol steigt mit der Temperatur und der Polarität des Lösungsmittels an. Absorptionsverhalten und Tautomeriegleichgewicht werden anhand quantenchemischer Rechnungen in π - und Allvalenzelektronen-Näherung diskutiert.

Abstract—Contrary to previous reports, monothioacetylaceton is found to consist of a mixture of enol and enthiol tautomers in organic solvents as revealed by UV visible spectral observations. The enthiol content increases with temperature and with solvent polarity. The absorption characteristics and tautomeric equilibria are discussed in terms of the π - and all-valence-electron quantum chemical methods.

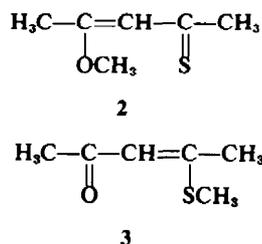
EINLEITUNG

Obwohl Monothio- β -diketone als Liganden für Übergangsmetallkomplexe starke Beachtung gefunden haben,¹⁻⁴ ist die Struktur des Thioacetylacetons (1) bisher nicht gesichert. Neben dem eigentlichen Thioacetylaceton (1a) kommen das Z-konfigurierte Enol (1b) und das Z-konfigurierte Enthiol (1c) in Betracht.



Klose folgerte aus NMR-Spektren auf das Vorliegen des chelatisierten Enols (1b).⁴ Nur bei höheren Temperaturen soll Enthiol gebildet werden. Dieser Auffassung schliesst sich Uhlemann aufgrund der IR-spektralen Absorptionen an.⁵ Zu einem anderen Ergebnis kamen Duus und Lawesson.⁶ Sie fanden, dass die NMR- und IR-Spektren mit der chelatisierten Enthiol-Struktur (1c) im Einklang stehen. NMR- und IR-spektroskopisch wurde zudem ein kleiner Anteil an 1a nachgewiesen. Diese Befunde bestätigten Angaben von Livingstone,⁷ der erstmals über die Struktur des Thioacetylacetons berichtete.

In dieser Arbeit wird die UV-S-Spektroskopie zur Untersuchung des tautomeren Thioacetylacetons herangezogen. Absorptionen im Ultraviolett und Sichtbaren sind zwar schon früher angegeben, aber nicht⁵ oder falsch⁷ interpretiert worden. Die Zuordnung der UV-S-Absorptionsbanden wurde dadurch erschwert, daß die sich durch Alkylierung an den Heteroatomen ableitenden Enol- (2) bzw. Enthioläther (3) nicht zur Verfügung standen. Inzwischen ist 3 dargestellt worden, während die Synthese von 2 nicht glückte.⁸



Eine Abschätzung der chromophoren Eigenschaften des Enols ist aber auch ohne Kenntnis der Absorptionen des Enoläthers (2) durch geeignete spektrale Vergleiche möglich. Quantenchemische Rechenverfahren erwiesen sich hierbei als ein wertvolles Hilfsmittel.

Theoretische Untersuchungen

Es wurden Berechnungen nach dem PPP- und CNDO/2-Verfahren durchgeführt. Die Parameter, die die gleichen wie in früheren Arbeiten sind, wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

†XXIX. Mitteilung dieser Serie: J. Fabian u. H. Hartmann, *Z. Chem.* 12, 349 (1972).

Tabelle 1. Verwendete Parameter für die PPP- und CNDO/2-Berechnungen

PPP-Verfahren ^a					
Atom A	U_{pp}^A in eV	γ_{pp}^A in eV	Bindung A-B	β_{AB} in eV	
=C	-11.42	10.84	C—C	-2.318	
=O	-17.28	14.58	C=O	-3.129	
=S	-12.50	9.80	C=S	-1.623	
OH	-27.17	14.58	C—OH	-2.550	
OCH ₃	-26.73	14.58	C—OCH ₃	-2.550	
SH	-21.00	10.84	C—SH	-1.159	
SCH ₃	-20.40	10.84	C—SCH ₃	-1.159	
N(CH ₃) ₂	-21.22	12.98	C—N(CH ₃) ₂	-2.318	
CH ₃	-23.49	10.84	C—CH ₃	-1.159	

CNDO/2-Verfahren ^b					
Atom A	ξ_A	U_{π}^A in eV	U_{pp}^A in eV	γ_{AA} in eV	β_A in eV
H	1.200	-7.176	—	20.4070	-9.0
C	1.625	-14.051	-5.572	16.0628	-21.0
O	2.275	-25.390	-9.111	22.4879	-31.0
S ^c	1.8167	-17.6496	-6.989	12.7600	-18.15

^anach Lit. 9, 10, 11.^bnach Lit. 12.^c $U_{dd}^S = -0.71325$ eV; $\xi_{3d} = \xi_{3p} = \xi_{3s}$.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel wurden vorgegeben ($r_{C-C} = 1.46$ Å, $r_{C=O} = 1.36$ Å, $r_{C-O} = 1.35$ Å, $r_{C-S} = 1.72$ Å, $r_{C-S} = 1.65$ Å, $r_{C-N} = 1.40$ Å; alle Bindungswinkel 120° , ausgenommen $\angle COH = 107^\circ$ und $\angle CSH = 100^\circ$).

Die in der π -Näherung verwendete Konfigurationswechselwirkung blieb bei den aliphatischen Verbindungen auf 4 monoangeregte Zustände, bei den aromatischen auf 16 monoangeregte Zustände

($n \rightarrow n'$; $n = 1, 2$; $n' = 1', 2'$ bzw. $n = 1, 2, 3, 4$; $n' = 1', 2', 3', 4'$) beschränkt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten Absorptionen von 1 zwischen 220 und 500 nm sind in Tabelle 2 angegeben. Die schwache Absorptionsbande im Langwelligen soll willkürlich als A-Bande, die zwei intensiven Banden

Tabelle 2. UV-S-spektrale Absorptionen von Monothioacetylaceton (1) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Absorptionsmaxima ^a (Extinktionskoeffizienten ϵ)					
	$\lambda_A(\epsilon_A)$	$\lambda_B(\epsilon_B)$	$\lambda_C(\epsilon_C)$	$\lambda_D(\epsilon_D)$	ϵ_B/ϵ_C	% Enol ^b
Cyclohexan	456(40)	355(11500)	297(4900)	238(2700)	2.35	70
Tetrachlorkohlenstoff	455(50)	359(10500)	296(5500)		1.91	66
Chloroform ^c	446S(30)	357(8400)	294(7800)		1.08	52
Dioxan	446(40)	358(9200)	291(5400)		1.70	63
Tetrahydrofuran	445(40)	356(8700)	294(5100)		1.71	63
Dimethylsulfoxid	440S(40)	362(9300)	290(5900)		1.58	61
Acetonitril	444S(30)	358(7500)	288(7000)	239(2500)	1.07	52
Dimethylformamid	443S(40)	361(8700)	291(6100)		1.43	59
Äthanol	448S(30)	357(7200)	293(7100)	238(1800)	1.01	50
Isopropanol	445S(30)	355(10100)	294(7100)		1.42	59

^aDie Spektren wurden wenige Stunden nach der Probenpräparation aufgenommen. Das Gleichgewicht stellt sich ausreichend schnell ein. Bei längerem Stehen in polarem Lösungsmittel wurde Zersetzung beobachtet.

^bDie angegebenen Werte wurden nach der Beziehung % Enol = $\epsilon_B/(\epsilon_B + \epsilon_C)$ berechnet. Da die molaren Extinktionskoeffizienten der B- und C-Bande als gleich angenommen wurden, stellen die angegebenen Enolgehalte nur grobe Richtwerte dar.

^cÄltere Angaben: 435S(34) 355(7100) in Lit. 7; 357(7050) 293(5840) in Lit. 5.

bei kürzeren Wellenlängen, die schon früher beobachtet wurden,^{5,7} als B- bzw. C-Banden bezeichnet werden. Eine weitere intensive Bande (D-Bande) tritt bei 240 nm auf. Durch polare Lösungsmittel wird die A-Bande zu kürzeren Wellenlängen verschoben und die B- und D-Bande in ihrer Absorptionsintensität vermindert, während die C-Bande an Intensität gewinnt.

Die A-Bande wurde bereits früher einem $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet, der von einem am Schwefel lokalisierten Zustand herrührt.⁷ Der in dieser Arbeit beobachtete Lösungsmittelleffekt steht mit dieser Zuordnung im Einklang. Nach Lit.⁷ soll aber der $n-\pi^*$ -Übergang für die Struktur 1c sprechen. Diese Interpretation ist zweifellos falsch. Unsere bisherigen experimentellen und theoretischen Untersuchungen haben keinen Anhaltspunkt dafür gegeben, dass Verbindung mit σ -bivalentem Schwefel Vorbanden im Sichtbaren aufweisen. Die langwellige Absorption lässt sich aber zwanglos der Thiocarbonylgruppe der Enolform zuordnen. α,β -ungesättigte Thioketone besitzen einen $n-\pi^*$ -Übergang bei 520 nm.^{13,14} Durch Einführung der Hydroxylgruppe in β -Stellung wird diese Absorption zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Dieser hypsochrome Effekt sollte durch eine Wasserstoffbrückenbindung verstärkt werden. Die gefundene Absorptionswellenlänge von 460 nm lässt sich in dieser Weise befriedigend durch eine $n-\pi^*$ -Vorbande von 1b interpretieren.

Die kürzerwelligen Absorptionen B bis D sind auf $\pi-\pi^*$ -Übergänge zurückzuführen. Aus den PPP-Berechnungen ergibt sich jedoch, dass dieses Bandentriplett weder allein vom Enol noch vom Enthiol herrühren kann (Abb. 1). Da sich die berechneten Übergangsenergien der jeweiligen Konfigurations- und Konformationsisomeren des Enols bzw. Enthiols nur wenig unterscheiden, wurden in Abb. 1 nur die Ergebnisse für die *s-cis* angeordneten Z-Konfigurationen 1b und 1c angegeben. Nach diesen Berechnungen sind die Banden B und D dem Enol- und die Bande C dem Enthiol-Tautomeren zuzuordnen. Eine weitere für die Enthiole charakteristische Absorption sollte bei kürzeren Wellenlängen außerhalb des Messbereiches liegen. Das Vorliegen der beiden Tautomeren 1b und 1c lässt sich durch das Studium des Lösungsmittel- und Temperatureffektes auf das UV-Spektrum nachweisen. Gemische des unpolaren Tetrachlorkohlenstoffs mit dem polaren Acetonitril zeigen je nach der Zusammensetzung eine gesetzmäßige Änderung der relativen Intensitäten von B- und C-Bande (Abb 2). Mit steigendem Gehalt an Acetonitril nimmt der Anteil an dem Tautomeren ab, das die längstwellige intensive Bande besitzt. Bei 300 nm wird ein isobestischer Punkt beobachtet. Andererseits zeigt das Spektrum von 1 in Cyclohexan zwischen 20 und 70° eine deutliche Temperaturabhängigkeit mit

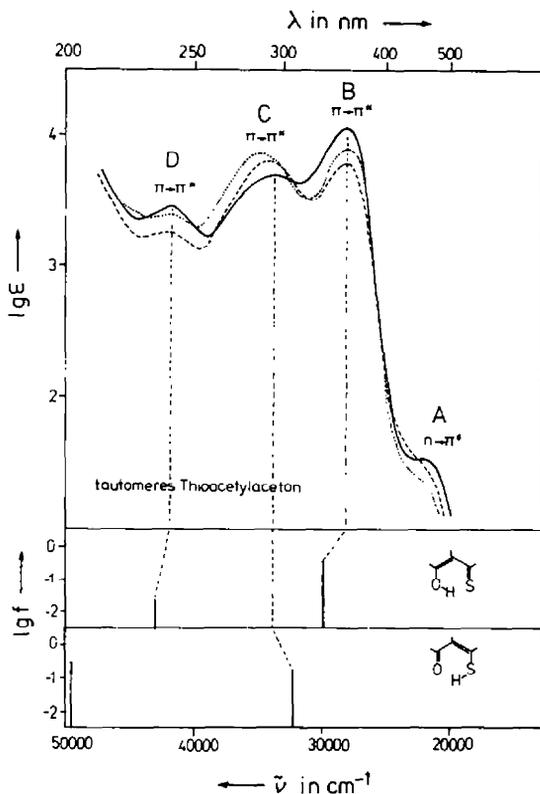
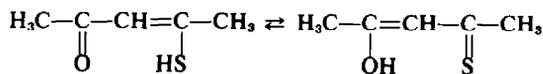


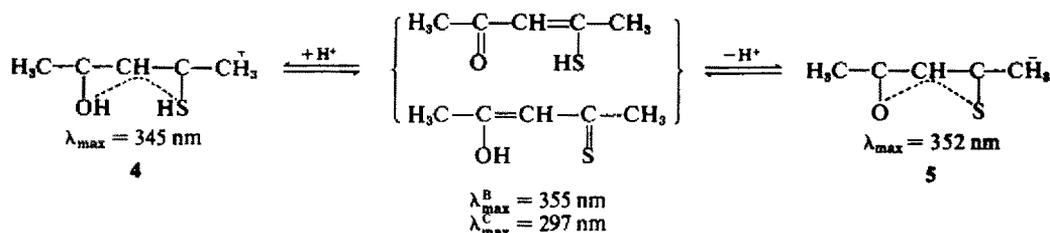
Abb 1. Absorptionsspektrum von Monothioacetylaceton in Cyclohexan (—), Athanol (-----) und Acetonitril (.....) und berechnete $\pi-\pi^*$ -Übergänge (senkrechte Linien im unteren Teil der Abb.).

isobestischen Punkten bei 251 nm und 311 nm. Während die Extinktionen der Banden B und D mit steigender Temperatur fallen, nimmt die Extinktion der Bande C zu. Unter der Annahme eines gleichen molaren Extinktionskoeffizienten kann aus der Temperaturabhängigkeit für das Gleichgewicht die Enthalpieänderung ΔH° zu -1 kcal mol^{-1} und die Entropieänderung ΔS° zu $-1.5 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ abgeschätzt werden.



Die Annahme einer prototropen Tautomerie steht mit dem Absorptionsverhalten von 1 in starken Säuren und Basen in Einklang. In diesen Lösungsmitteln tritt Salzbildung ein.

Die Absorptionsbanden A, B und C verschwinden in diesen Lösungsmitteln zugunsten einer intensiven Absorption bei etwa 350 nm (Tabelle 3), die auf die Bildung des Trimethinkations (4) bzw. Trimethinanions (5) zurückzuführen ist. Beide Ionen sind typische Chromophore von Polymethinfarbstoffen. Die nach dem PPP-Verfahren



für beide π -Systeme berechneten Werte stimmen befriedigend mit dem beobachteten Absorptionsverhalten überein (Abb. 3).

Die Zuordnung der UV-S-Banden des tauto-

meren Thioacetylaceton lässt sich durch Spektrenvergleiche sichern: Am leichtesten sind die chromophoren Eigenschaften des Enthiols abzuschätzen, da das Spektrum des strukturfixier-

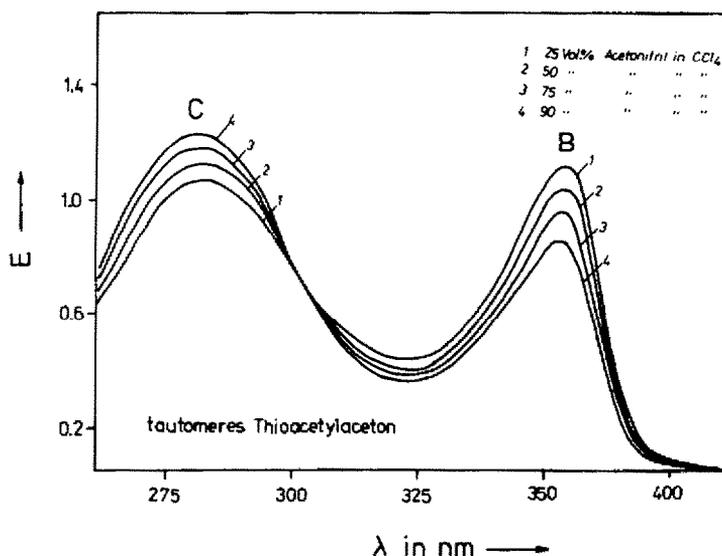


Abb 2. Lösungsmittelabhängigkeit des Absorptionsspektrums von Monothioacetylaceton.

Tabelle 3. UV-S-spektrale Absorptionen einiger Monothio- β -diketone und Derivate

Verbindung	Lösungsmittel	Absorptionsmaxima in nm (1ge)			
1	Cyclohexan	238(3-43)	297(3-69)	355(4-06)	456(1-60)
	Äthanol	238(3-26)	293(3-85)	357(3-86)	448S(1-48)
3	Cyclohexan		287(4-22)		
	Äthanol		298(4-20)		
18	Cyclohexan	245S(3-31)	297(3-52)	369(3-72)	465(1-40)
	Äthanol		304(3-62)	367(3-44)	453(1-14)
13 ^a	Cyclohexan		293(3-55)	377(2-59)	453S(0-39)
	Äthanol		297(3-53)	367S(2-20)	441S(0-27)
19	Cyclohexan		301(4-02)		
	Äthanol		314(4-04)		
4	Schwefelsäure ^b		345		
	Perchlorsäure		343		
5	Äthanol, KOH		352(4-44)		
	Dimethylformamid (+ Triäthylamin)		366(4-47)		

^aDie Substanz lag nicht analysenrein vor.

^bIn Mineralsäuren tritt Zersetzung ein. Es wurden deshalb keine Extinktionskoeffizienten angegeben. Die Anfangswerte liegen über $10\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

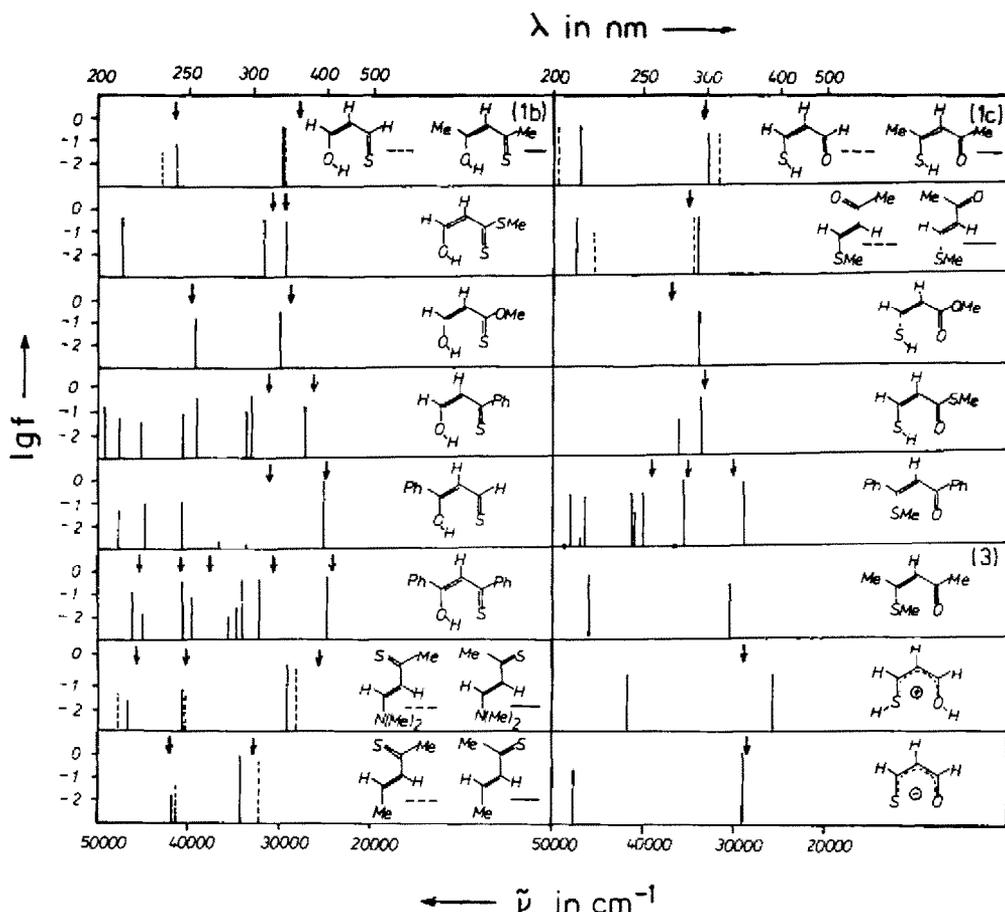
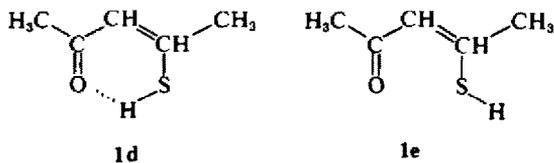


Abb 3. Berechnete und gefundene spektrale Absorptionen für Monothio- β -diketone und Abkömmlinge (theoretische Werte als senkrechte Linien, experimentelle als Pfeile).

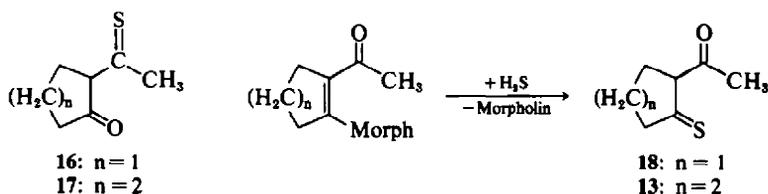
ten Enthioläthers 3 (Konfiguration unbekannt) aufgenommen wurde. Verbindung 3 zeigt zwischen 220 und 400 nm nur *eine* intensive Absorptionsbande bei 290 nm, die durch positive Solvatochromie ausgezeichnet ist (Tabelle 3). In Cyclohexan absorbiert der S-Methyläther (3) um 10 nm bei kürzeren Wellenlängen als das vermeintliche Enthiol (1c). Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick insofern überraschend, als der Methylmercaptorest eine stärkere auxochrome Gruppe als der Mercaptoest ist, also zu einer längerwelligen Absorption von 3 gegenüber dem Enthiol führen sollte. Die beobachtete Verschiebung wird verständlich, wenn man annimmt, dass das Enthiol (1e) in der chelatisierten Form vorliegt. Nach den PPP-Berechnungen absorbiert von den möglichen Enthiolstrukturen die Verbindung 1c am längstwelligen (Abb 3) und bei Berücksichtigung der H-Brücke bei längeren Wellenlängen als 3.

Die Wasserstoffbrückenbindung wurde in der PPP-Berechnung durch eine Korrektur der U_{pp} -Werte der

Brücke beteiligten Atome berücksichtigt. Nach CNDO/2-Berechnungen tritt mit der H-Brückebindung in 1d gegenüber der nichtchelatisierten Form 1e eine Positivierung des Carbonylsauerstoffs und eine Negativierung



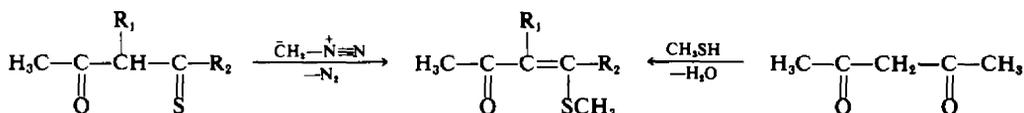
des Enthiolschwefels ein. Der Sauerstoff wird dadurch elektronegativer und der Schwefel elektropositiver. Korrigiert man die U_{pp} -Werte dieser Elemente um den gleichen Betrag, um den sich die Energien der entsprechenden Hartree-Fock-Elemente dieser Atome im CNDO/2-Verfahren durch eine H-Brückenbindung ändern (es ergeben sich: $U_{pp}^O = -19.09$ eV, $U_{pp}^S = -20.23$ eV), so errechnet man für 1d eine bathochrome Verschiebung um 24 nm gegenüber 3. Wenn auch die Verschiebung zu groß berechnet wird, so wird dennoch der spektrale Effekt richtig wiedergegeben.



Bei der Umsetzung mit Diazomethan werden aus 1 und 18 die S-Methyläther (3) bzw. 19 gebildet. Verbindung 3 wurde auch durch aminkatalysierte Umsetzung von Acetylaceton mit Methylmercaptan erhalten:

¹⁵E. Uhlemann und P. Thomas, *J. prakt. Chem.* **34**, 180 (1966)

¹⁶F. Duus und S.-O. Lawesson, *Arkiv Kemi* **29**, 127 (1968)



3: $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$
 19: $R_1, R_2 = \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2$

In reinem Zustand ist 3 ein farbloses Öl ($K_p = 60^\circ$, 0,8 Torr), während der S-Methyläther von 18 kristallisiert ($F_p: 50^\circ$). Im IR-Spektrum sind 3 und 19 durch Absorptionen bei 1581 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) und 1691 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) bzw. 1541 und 1663 cm^{-1} charakterisiert (in CCl_4 als Lösungsmittel).

Anmerkung. Die Arbeit wurde auf Anregung und mit Unterstützung von Herrn Prof. Dr. R. Mayer durchgeführt. Für die fleißige Mithilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeit sei Frau B. Friebe herzlich gedankt.

Erst nach Einsendung der Arbeit ist uns bekannt geworden, daß die NMR-spektroskopischen Aussagen über die Struktur des Monothioacetylacetone durch Klose *et al.* überarbeitet wurden (*Tetrahedron* **28**, 6019 (1972)). Die in dieser Veröffentlichung angegebene Zusammensetzung aus etwa 70% Enol und 30% Enthiol deckt sich mit dem Ergebnis der vorliegenden Untersuchung, so daß die Anwesenheit von enolisierten und enthiolisiertem Thioacetylaceton nunmehr durch voneinander unabhängige Methoden gesichert ist. Wir sind wie Klose der Meinung, daß die von Belcher *et al.* *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1017 (1972) in jüngster Zeit geführte Argumentation zugunsten einer überwiegenden Enthiolform nicht stichhaltig ist. Die UV-S-Absorptionen wurden von diesem Autoren falsch zugeordnet.

Herrn Prof. Dr. habil. Klose sei für die Möglichkeit zur Einsichtnahme in den Fahnenabzug seiner Arbeit gedankt.

LITERATUR

- ¹E. Uhlemann, H. Müller und P. Thomas, *Z. Chem.* **11**, 401 (1971)
²S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 59 (1971)
³M. Cox und J. Darken, *Ibid.* **7**, 29 (1971)
⁴G. Klose, P. Thomas, E. Uhlemann und J. Märki, *Tetrahedron* **22**, 2695 (1966)

⁵S. H. H. Chaston und S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.* **20**, 1079 (1967); *Chem. Abstr.* **67**, 48684m (1967)

⁶S. Bleisch, TU Dresden, unveröffentlichte Arbeit (1967)

⁷J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik *J. Phys. Chem.* **72**, 3975 (1968)

⁸H. Hartmann und J. Fabian, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **73**, 107 (1969)

⁹K. Fabian, H. Hartmann, J. Fabian und R. Mayer, *Tetrahedron* **27**, 4705 (1971)

¹⁰D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **47**, 159 (1967)

¹¹P. Metzner und J. Vialle, *Bull. Chem. Soc. Fr.* 3739 (1970)

¹²F. A. Kincl, *Chem. Ber.* **93**, 1043 (1960)

¹³F. Duus, P. Jacobson und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **24**, 5323 (1968)

¹⁴S. Bleisch, Dissertation TU Dresden (1967)

¹⁵K. Kamienska-Trela, U. Dabrowska und J. Dabrowski, *Bull. Acad. Pol. Sc.* **19**, 549 (1971);

¹⁶S. Scheithauer, A. Mehlhorn und J. Fabian, Veröffentlichung in Vorbereitung

¹⁷R. Wizinger, *Chimia* **15**, 89 (1961)

¹⁸E. Uhlemann und U. Eckelmann, *Z. Anorg. Chem.* **383**, 321 (1971)

¹⁹S. J. Rhoades, J. C. Gilbert, A. W. Decora, T. R. Garland, R. J. Spangler und M. J. Urbigkit, *Tetrahedron* **19**, 1625 (1963)

²⁰G. Schwarzenbach und E. Felder, *Helv. Chim. Acta* **27**, 1044 (1944)

²¹G. Schwarzenbach, M. Zimmermann und V. Prelog, *Ibid.* **34**, 1954 (1951)

²²R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke und J. Jentzsch, *Angew. Chem.* **75**, 1011 (1963)

²³E. Uhlemann und P. Thomas, *Z. Chem.* **7**, 430 (1967)

²⁴J. Fabian, Dissertation TU Dresden (1965)

²⁵S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, *Chem. Ber.* **90**, 2833 (1957)