

## MO-LCAO-Berechnungen an schwefelhaltigen $\pi$ -Elektronensystemen

### XX. PPP-Berechnungen an Mercapto-tropyliumion und iso- $\pi$ -elektronischen Schwefel-heterocyclen\*

J. FABIAN, K. FABIAN UND HORST HARTMANN

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Eingegangen am 2. Oktober 1968

### MO-LCAO-Calculations on Sulfur Containing $\pi$ -Electron Systems

#### XX. PPP-Calculations on the Mercapto-Tropylium Ion and Iso- $\pi$ -Electronic Sulfur-Heterocycles

Iso- $\pi$ -electronic thiotropones are converted by means of protonisation into mercaptosubstituted ions of the analogous heterocycles. These ions show various characteristic absorption maxima in the UV-region. Semiempirical SCF-LCI-calculations using parameters derived formerly reflect the experimental results satisfactory. By appropriate adjustment of the parameter  $U_s$  it is possible to estimate the influence of methyl substitution on the exocyclic sulfur atom.

Mercaptosubstituierte Ionen von Schwefelheterocyclen, die iso- $\pi$ -elektronisch mit dem Mercapto-tropyliumion sind, zeigen mehrere charakteristische Absorptionsmaxima im Ultravioletten, die sich mehr oder weniger von den Absorptionen der unsubstituierten Heterocyclen unterscheiden. Diese Verbindungen werden durch Protonierung iso- $\pi$ -elektronischer Thiotropene erhalten. Halbempirische SCF-LCI-Rechnungen mit früher abgeleiteten Parametern geben die experimentellen Ergebnisse gut wieder. Der Einfluß einer Methylsubstitution am exocyclischen Schwefel läßt sich durch eine Änderung des Parameters  $U_s$  abschätzen.

Des thiotropones isolélectroniques  $\pi$  sont par protonation converties en ions mercapto-substitués des hétérocycles correspondants. Ces ions présentent différents maxima d'absorption caractéristiques dans le spectre U.V. Des calculs semi-empiriques SCF-LCI, utilisant des paramètres précédemment obtenus, reflètent d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Par un ajustement convenable du paramètre  $U_s$  il est possible d'estimer l'influence de la substitution méthylique sur l'atome de soufre exocyclique.

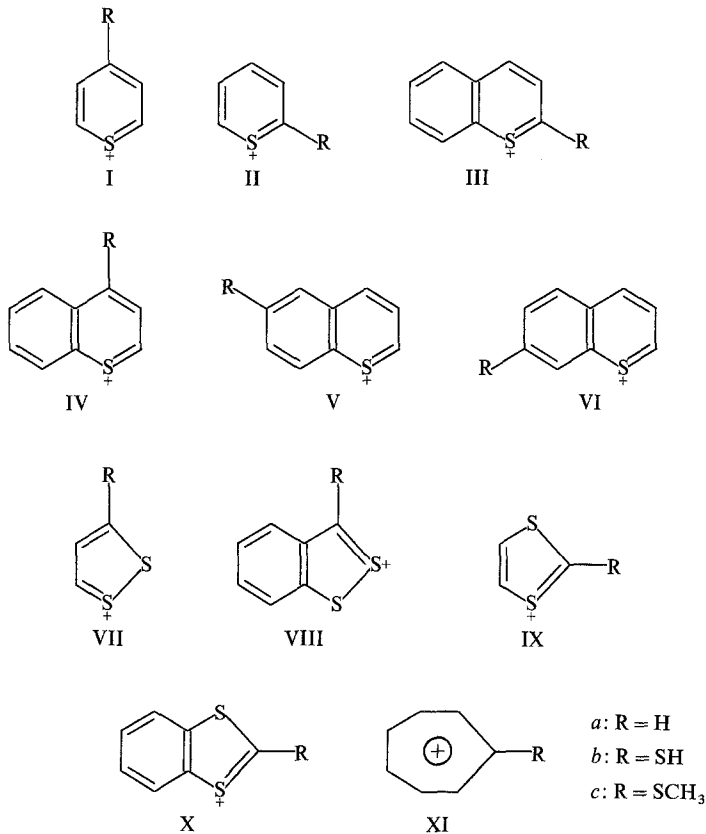
### Einführung

PPP-Berechnungen an organischen Schwefelverbindungen liefern auch bei expliziter Vernachlässigung einer  $d$ -Beteiligung brauchbare Ergebnisse. In einer früheren Arbeit [6] wurden an Thiophenol und Thioanisol Parameter für den  $\sigma$ -bivalenten Schwefel abgeleitet, die die spektralen Übergänge, die Ionisationspotentiale und die Ladungsverteilung gut erfassen. Diese Parameter ließen sich auch mit Erfolg zur Berechnung weiterer mercaptosubstituierter benzoider Kohlenwasserstoffe [6] und zur Interpretation der chromophoren Eigenschaften von Thiokohlensäurederivaten [4] und methylmercaptosubstituierter Triphenylmethiniumionen [5] verwenden. Andererseits werden durch PPP-Berechnungen die UV-S-spektralen Charakteristika heterocyclischer Schwefelverbindungen beschrieben [7, 12]. Dabei ergibt sich, daß die Spektren kationischer Schwefel-

\* 19. Mitteilung: Hartmann, H., u. J. Fabian (im Druck).

heterocyclen auch ohne Verwendung eines VESCF-Ansatzes überraschend gut berechnet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, ausgehend von diesen Erfahrungen an schwefelhaltigen Substituenten und heterocyclischen Schwefelverbindungen, die theoretischen Untersuchungen auf substituierte Thiopyrylium-, 1,2- und 1,3-Dithioliumionen (I–X) auszudehnen. Diese Schwefelheterocyclen sind iso- $\pi$ -elektronisch mit dem bisher nicht synthetisierten Mercaptotropyliumion (XIb). Ein großer Teil der genannten Verbindungen wird in einfacher Weise durch Protonierung oder Methylierung thiotroponoider Systeme erhalten. Die Verbindungen haben so für die Schwefelchemie analytisches Interesse.



### Methode und Wahl der Parameter

Die PPP-Berechnungen wurden nach der gleichen Variante durchgeführt, die schon in den früheren Arbeiten beschrieben wurde. Die Parameter  $U_C$ ,  $\beta_{CC}$  und  $\gamma_{CC}$  sind gleich angesetzt worden ( $-11,42$  eV,  $-2,318$  eV,  $10,84$  eV). Dieser uniforme Ansatz wurde für die Schwefelparameter beibehalten, wobei für cyclischen und acyclischen Schwefel die früher empirisch abgeleiteten Parameter Verwendung fanden (Tabelle).

Tabelle. *Verwendete Schwefelparameter*

Bindungszustand	$-U_s$ [eV]	$\beta_{CS}/\beta_{CC}$
acycl. S(H)	21,0	0,5
acycl. S(CH <sub>3</sub> )	20,4	0,5
cycl. S	20,0	0,7

Durch die Wahl dieser Parameter werden Fehler abgefangen, die durch das stark vereinfachte Rechenmodell bedingt sind. Über PPP-Berechnungen an cyclischen Disulfiden und die Wahl von  $\beta_{SS}$  bestehen bisher wenige Erfahrungen (bekannt sind: SCF-PPP-Berechnungen an 1,8-Naphthalindisulfid und verwandten Verbindungen [14] und SCF-LCI-PPP-Berechnungen am 1,2-Dithiin [8]). In dieser Arbeit wurde der Wert  $\beta_{SS} = 0,5 \beta_{CC}$  gewählt. Alle Wechselwirkungsintegrale wurden nach der Beziehung

$$\gamma_{rs} = 14,3986/(1,328 + R_{rs}), \quad R_{rs} = \text{Abstand} [\text{\AA}]$$

abgeleitet.

Die Geometrie, die der Berechnung der Atomabstände zugrunde lag, war idealisiert:  $R_{CC} = 1,4 \text{ \AA}$ ,  $R_{CS} = 1,70 \text{ \AA}$  (im Ring) und  $R_{CS} = 1,77 \text{ \AA}$  (exocyclisch). Die Geometrie des 1,2-Dithioliumions war röntgenographischen Daten des 4-Phenyl-derivates [9] angepaßt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die UV-S-Spektren der kationischen Schwefelheterocyclen wurden in wäßriger Perchlorsäure aufgenommen und sind in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Die ebenfalls benötigten Spektren des 1,2- (VII a) und 1,3-Dithioliumions (IX a) waren in der Literatur nicht als Kurven verfügbar, so daß sie neu aufgenommen werden mußten. Die ermittelten Spektraldaten von (VII a) entsprechen den Literaturangaben [10], während jedoch für (IX a) ein von früheren Angaben [10] abweichendes Spektrum erhalten wurde.

Die Durchsicht des experimentellen Materials (Fig. 1, 2) zeigt:

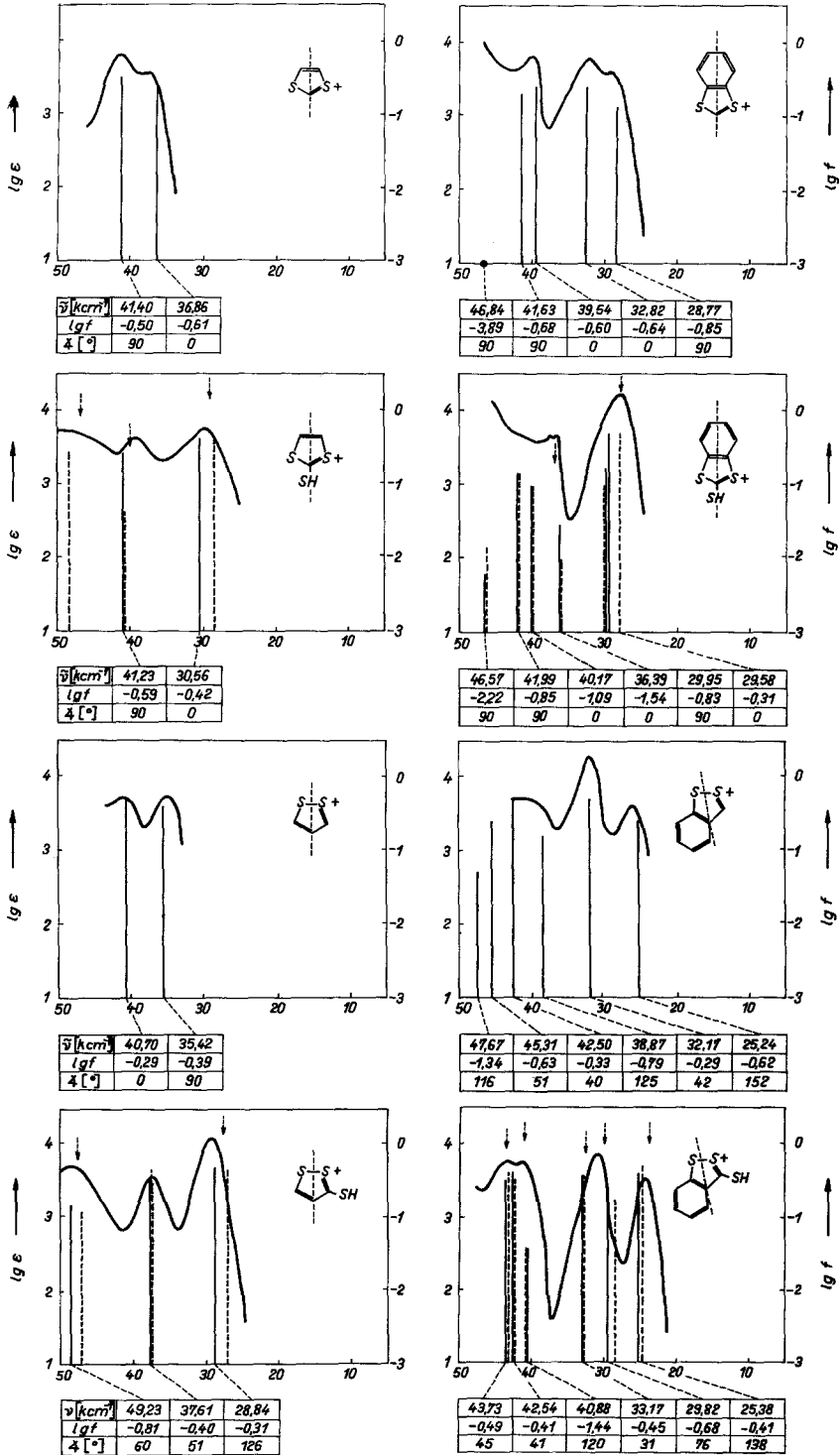
1. Die Spektren des 1,2-Dithioliumions (VIII a), des 1,3-Dithioliumions (IX a) und des Thiopyryliumions (I a) sind ähnlich entsprechend der Tatsache, daß diese Ionen untereinander iso- $\pi$ -elektronisch sind.

2. Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Mercapto- oder Methylmercaptogruppe in diesen Ionen führt zu einer signifikanten Änderung des Spektrums. Statt zwei werden nunmehr drei Absorptionsmaxima beobachtet.

3. Die Spektren der benzokondensierten Verbindungen (IV a, VIII a, X a) sind untereinander weniger ähnlich als die der entsprechenden Grundkörper und eine Mercaptosubstitution führt hier nur zu einer geringfügigen Verschiebung der Absorptionsmaxima.

4. Die Methylmercaptogruppe ist von ähnlicher auxochromer Wirkung wie die Mercaptogruppe. Die monocyclischen Methylmercaptoverbindungen absorbieren etwa  $1 \text{ km}^{-1}$  längerwellig als die entsprechenden Mercaptoverbindungen. Die Unterschiede sind damit geringer als bei den *p*-Banden der monosubstituierten Benzole [6].

Die Berechnungen gaben das Experiment gut wieder. Die berechneten Übergänge sind in den Fig. 1 und 2 in die Absorptionskurven eingezeichnet. Obwohl



$\bar{\nu}$  [kcm<sup>-1</sup>]

Fig. 1

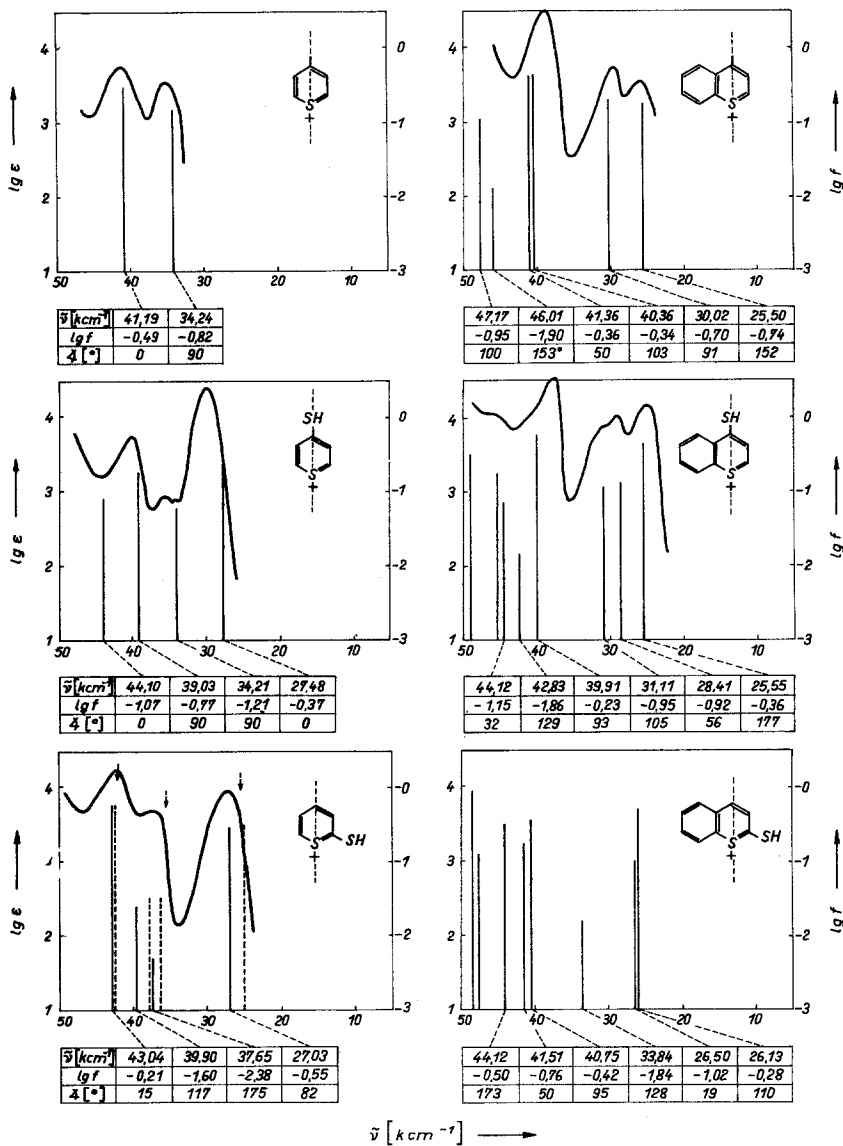


Fig. 2

Fig. 1. Experimentelle Spektralkurven (Pfeile kennzeichnen Absorptionsmaxima von S-Methylverbindungen) und berechnete Spektraldaten (Richtung des Übergangsmomentes, bezogen auf die eingezeichnete Molekülachse im Uhrzeigersinn) von Dithioliumionen und Derivaten (durchgehende Linie: Grundkörper, gestrichelte Linie: methylsubstituierte Mercaptoverbindungen). Die Spektren sind, soweit nicht anders vermerkt, in 60%iger Perchlorsäure aufgenommen. Aus der Literatur wurden folgende Spektralkurven entnommen: VIIa in 70%iger  $HClO_4$  [11] und 5-Methyl-X a in wässriger Perchlorsäure [13]

Fig. 2. Experimentelle Spektralkurven (in Perchlorsäure als Lösungsmittel) und berechnete Spektralkurven von Thiopyryliumionen und mercaptosubstituierten Verbindungen (vgl. Erläuterungen unter Abb. 1). Das Spektrum von Ia in Acetonitril (unter Zusatz von Perchlorsäure) und von IIIa in Schwefelsäure wurde aus [2] bzw. [3] entnommen

die Oszillatorenstärken zu groß berechnet werden [7], wird die Abstufung der Intensitäten und damit die spektrale Charakteristik richtig wiedergegeben. Die Absorptionsspektren werden also offenbar im wesentlichen durch die  $\pi - \pi^*$ -Übergänge bestimmt. Bei den monocyclischen Verbindungen geben die Substituenten Anlaß zu stärkeren Änderungen in den Übergangsenergien, wobei jeweils die energieärmsten Übergänge – wie aus der Änderung der Elektronenverteilung hervorgeht – beträchtlichen intramolekularen CT-Charakter besitzen.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Degani *et al.* [1] veranlaßte uns, auch die Spektren des 6-Methylmercapto- (Vc) und 7-Methylmercapto-benzo[b]thiopyryliumions (VIc) zu berechnen. Beide Verbindungen absorbieren längerwellig als die in Fig. 2 wiedergegebenen 2- und 4-Mercapto-benzo[b]thiopyryliumionen (III b, IV b) und zeigen auffällige Unterschiede in ihrer Absorptionsintensität (Vc:  $20,8 \text{ kcm}^{-1}$ ;  $\lg \epsilon = 3,36$  VIc:  $20,6 \text{ kcm}^{-1}$ ;  $\lg \epsilon = 4,06$  [1]). Diese unterschiedliche Absorptionsintensität kommt in den berechneten Oszillatorenstärken zum Ausdruck (Vc:  $17,96 \text{ kcm}^{-1}$ ;  $\lg f = -1,26$  VIc:  $20,74 \text{ kcm}^{-1}$ ;  $\lg f = -0,50$ ).

Die Ergebnisse ermutigen, Aussagen über das zu erwartende spektrale Verhalten des bisher unbekanntes Methylmercapto-tropyliumions (XIc) zu machen. Diese Verbindung sollte über  $200 \text{ nm}$  zwei intensive Absorptionen haben: eine bei etwa  $400 \text{ nm}$  und die zweite bei etwa  $260 \text{ nm}$ . Versuche in diesem Zusammenhang, (XIc) durch Hydridabspaltung aus dem Methylmercapto-tropyliiden zu erhalten, sind bisher erfolgreich geblieben.

*Anmerkung:* Für die Förderung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Direktor des Instituts für Organische Chemie, Herrn Prof. Dr. R. Mayer (Leiter der Schwefelarbeitsgruppe), sowie Herrn Dr. R. Zahradník (ČSAV Prag) sehr herzlich.

*Anmerkung bei der Korrektur:* Die Synthese von Methylmercaptotropylium (XIc) -salzen gelang soeben durch Umsetzung von Chlortropyliumchlorid mit Methylmercaptan. XIc zeigt in Perchlorsäure in guter Übereinstimmung mit der Theorie Absorptionen bei  $381 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,27$ ) und  $260 \text{ nm}$  ( $4,21$ ).

## Literatur

1. Degani, I., R. Fochi u. G. Spunta: Gazz. chim. ital. **97**, 387 (1967).
2. — — u. C. Vincenzi: Gazz. chim. ital. **94**, 203 (1964).
3. — — u. C. Vincenzi: Boll. sci. Fac. chim. ind. Bologna **23**, 151 (1965).
4. Fabian, J.: Theoret. chim. Acta (Berl.), im Druck.
5. —, u. H. Hartmann: Veröffentlich. in Vorbereitung.
6. —, A. Mehlhorn u. G. Tröger: Theoret. chim. Acta (Berl.) **9**, 140 (1967).
7. — —, and R. Zahradník: J. physic. Chem., im Druck.
8. —, u. W. Schroth: unveröffentlicht; vgl. Schroth, W.: Angew. Chem. **79**, 685 (1967).
9. Hordvik, A., and E. Sletten: Acta chem. scand. **20**, 1875 (1966).
10. Leaver, D., W. A. H. Robertson, and D. M. McKinnon: J. chem. Soc. (London) **1962**, 5104.
11. Lüttringhaus, A., M. Mohr u. N. Engelhard: Liebigs Ann. Chem. **661**, 84 (1963).
12. Mayer, R., R. Wagner u. J. Fabian: Z. Naturforsch., im Druck.
13. Zahradník, R., u. C. Párkányi: Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 3016 (1965).
14. Zweig, A., and A. K. Hoffmann: J. org. Chemistry **30**, 3997 (1965).

Dr. Jürgen Fabian  
 Institut für Organische Chemie  
 der Technischen Universität  
 X 8027 Dresden, Mommsenstr. 6