

MO-LCAO-Berechnungen an schwefelhaltigen π -Elektronensystemen

XI. Die Elektronenstruktur des Mercaptobenzols*

JÜRGEN FABIAN, ACHIM MEHLHORN und GUDRUN TRÖGER

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Eingegangen am 10. Juli 1967

Mercaptobenzene is treated as an 8-electron-system with seven basis orbitals according to an SCF-CI-method in the Pariser-Parr-Pople approximation. All of the one-center repulsion integrals were assumed to be the same ($\gamma_{CC} = \gamma_{SS} = 10.84$ eV) and the two-center repulsion integrals were determined according to the Mataga-Nishimoto-relation. Values of $U_s = 21$ eV and $\beta_{CS} = 0.5 \beta_{CC}$ were derived empirically from the UV-absorption spectrum of mercaptobenzene in the region 155—300 m μ . The calculations on mercapto- and methylmercaptobenzene, besides allowing an interpretation of the UV-spectra, give predictions of ionization properties and charge distributions showing good agreement with experiment. The usefulness of the suggested parameters is shown with calculations on 1,2-, 1,3- and 1,4-dimercaptobenzene, 1- and 2-mercaptonaphthalene and 9-mercaptanthracene.

Mercaptobenzol wird als ein 8-Elektronensystem mit sieben Basisorbitalen nach einem SCF-CI-Verfahren in Pariser-Parr-Pople-Näherung behandelt. Alle Einzentrenabstoßungsintegrale werden gleichgesetzt ($\gamma_{CC} = \gamma_{SS} = 10,84$ eV) und die Zweizentrenabstoßungsintegrale nach der Mataga-Nishimoto-Beziehung ermittelt. An Hand des UV-Absorptionsspektrums von Mercaptobenzol zwischen 155 und 300 m μ werden für $U_s = 21$ eV und $\beta_{CS} = 0,5 \beta_{CC}$ empirisch abgeleitet. Die Berechnungen an Mercapto- und Methylmercaptobenzol erlauben neben einer Interpretation der UV-Spektren Aussagen über Ionisationseigenschaften und die Ladungsverteilungen, die in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Parameter wird durch Berechnungen an 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimercaptobenzol, 1- und 2-Mercaptonaphthalin und 9-Mercaptoanthracen nachgewiesen.

Mercaptobenzène est traité comme un système de 8 électrons avec sept orbitales de base dans une méthode SCF-CI en approximation PPP. Les valeurs de $U_s = 21$ eV et $\beta_{CS} = 0,5 \beta_{CC}$ sont obtenues à l'aide du spectre d'absorption U.V. Les calculs en Mercapto- et Méthylmercaptobenzène permettent aussi bien une interprétation des spectres U.V. comme des indications sur la ionisation et la distribution de charge qui sont en bonne relation avec les expérimentaux. Avec les paramètres proposés en recoit aussi pour 1,2, 1,3-, 1,4- Dimercaptobenzène, 1- et 2-Mercaptonaphthaline et Mercaptoanthracène des résultats valables.

Einleitung

Pariser-Parr-Pople (PPP)-Berechnungen an 30 heterocyclischen Schwefelverbindungen haben zu befriedigenden Ergebnissen geführt [48] und ermutigen, eine breitere Palette organischer Schwefelverbindungen zu untersuchen. Die in [48] für den σ -bivalenten Schwefel abgeleiteten Parameter wurden bisher nicht auf acyclische Schwefelverbindungen ausgedehnt. Die Übertragbarkeit der Parameter scheint in Frage gestellt, da mit der Vernachlässigung der Durchdringungs-

* X. Mitteilung: FABIAN, J.: Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden 1967. (Im Druck.)

integrale, der Abstandabhängigkeit der Resonanzintegrale und der Atomorbitale höherer Energie ein stark vereinfachter theoretischer Ansatz verwendet wurde. Eine interessante einfache acyclische Schwefelverbindung, die sich für eine Prüfung des Verfahrens besonders eignet, ist das Mercaptobenzol (I). Sein Elektronenspektrum, das heute bis ins Vakuum-UV bekannt ist [12, 29], wird unterschiedlich interpretiert [11, 35]. Zudem erscheint der Einfluß, den die Mercaptogruppe auf den Kohlenwasserstoff ausübt, im ersten Moment widersprüchlich: Die Mercaptogruppe und auch die Methylmercaptogruppe führen zu einer großen Veränderung des Benzolspektrums und gehören zu den stark auxochromen Resten (vgl. spektroskopische Substituentenkonstanten [36]). Andererseits sprechen aber die Hammett-Werte [5], Hyperfeinaufspaltung im ESR [21], chemische Verschiebungen — vgl. weiter unten — und mesomere Momente [22] für eine nur schwache Donatorfähigkeit beider Gruppen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, durch PPP-Berechnungen bei freier Justierbarkeit der Parameter U_S und β_{CS} die verfügbaren experimentellen Daten einheitlich und richtig zu erfassen. Die Spektren weiterer benzoider Mercaptoverbindungen werden herangezogen, um die abgeleiteten Parameter kritisch auf ihre Übertragbarkeit zu prüfen.

Methode

Da die MO-LCAO-Berechnungen in PPP-Näherung bereits mehrfach ausführlich dargestellt wurden (vgl. z. B. [34]), erübrigt sich hier eine eingehende Erläuterung des Verfahrens. Mit dem zur Verfügung stehenden Programm waren sowohl die Resultate der HMO-CI- wie auch der SCF-CI-Rechnungen zugänglich*. Die SCF-Orbitale wurden im Rahmen der von POPLE angegebenen Näherung mit den auch in der CI-Rechnung verwendeten Parametern berechnet.

Die Zahl der einfach angeregten Konfigurationen $\Phi_n^{n'}$ war auf 9 beschränkt ($n, n' = 1, 2, 3$) und wurde nur bei den Mercaptonaphthalinen und dem Mercaptoanthracen auf 16 ($n, n' = 1, 2, 3, 4$) erweitert.

Da Angaben über die Geometrie der untersuchten Verbindungen fehlen, ist den Berechnungen eine idealisierte Geometrie zugrunde gelegt: $R_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$, $R_{CS} = 1,70 \text{ \AA}$, alle Bindungswinkel 120° und planare Anordnung.

Wahl der Parameter

Für die HMO-Rechnungen wurden $\alpha_S = \alpha_C + h_S \cdot \beta_{CC}$ und $\beta_{CS} = k_{CS} \cdot \beta_{CC}$ mit $h_S = 1$ und $k_{CS} = 0,5$ verwendet.

Die PPP-Parameter für den Kohlenstoff wurden mit $U_C = 11,42 \text{ eV}$, $\beta_{CC} = -2,318 \text{ eV}$ und $\gamma_{CC} = 10,84 \text{ eV}$ gegenüber den früheren Arbeiten [48, 49] unverändert beibehalten. Die Zweizentrenabstoßungsintegrale ergaben sich aus der Beziehung nach MATAGA und NISHIMOTO [27]. Dagegen sollen die Werte für die Integrale U_S , β_{CS} und γ_{SS} zunächst variabel bleiben und aus einer Parameterstudie abgeleitet werden, in der theoretische und experimentelle Werte für die spektralen Übergänge zwischen 155 und 300 $m\mu$ sowie die π -Dipolmomente gegenübergestellt sind. Dabei wurden U_S von 14—24 eV und γ_{SS} von 9—13 eV variiert. Diese

* Das Programm wurde von Dr. V. KVASNIČKA (Institut für Physikalische Chemie der ČSAV, Prag) geschrieben und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

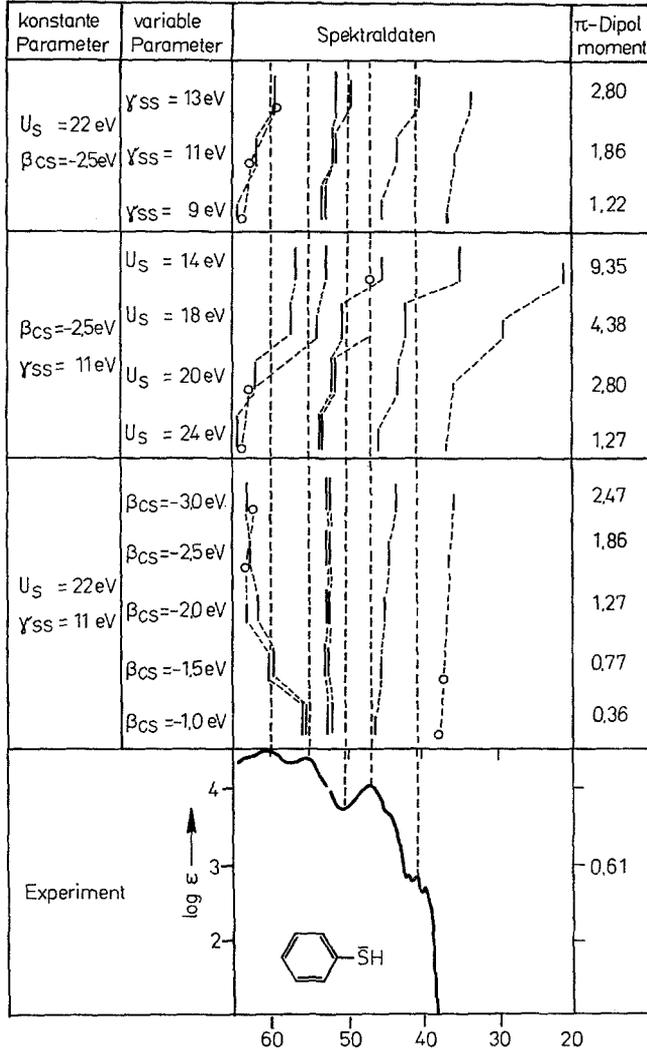


Abb. 1. Die Abhängigkeit des berechneten Spektrums und der π -Dipolmomente von den Parametern U_S , β_{CS} und γ_{SS} und Vergleich mit dem Experiment (Dampfspektrum von Mercaptobenzol aus [12])

Bereiche schließen Werte ein, die nach dem Vorschlag von DEWAR und PAOLINI [3] für U_S und γ_{SS} erhältlich sind, wenn man vom zweiten Ionisationspotential bzw. von der Differenz zwischen erstem und zweitem Ionisationspotential des betreffenden Valenzzustandes des Schwefels ausgeht ($U_S = 21,72$ bis $23,96 \text{ eV}$; $\gamma_{SS} = 10,38$ bis $11,32 \text{ eV}$, je nach angenommener Hybridisierung [33]).

Über das zu verwendende β_{CS} bestehen in der Literatur geteilte Auffassungen (β_{CS} in Thiophen z. B. $-0,9 \text{ eV}$ [40] bis $-2,51 \text{ eV}$ [45]), so daß wir auch hier die Variation über den großen Bereich von $-1,0$ bis $-3,0 \text{ eV}$ angesetzt haben.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Um den Vergleich mit den spektralen Charakteristika zu erleichtern, ist die Absorptionskurve eingezeichnet. Die Gegenüberstellung erlaubt folgende Aussagen:

1. Im Bereich großer Energien für U_S und β_{CS} werden die längstwelligsten drei Banden des Mercaptobenzols gut wiedergegeben, das Dipolmoment ist aber beträchtlich zu groß. Auch die 4. Bande, die nach KIMURA und NAGAKURA [12] zwei Übergänge enthält, wird nicht erfaßt. Da aber die zuletzt genannten Übergänge durch die „molecule in molecule“ (MIM)-Methode richtig berechnet und damit als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge wahrscheinlich gemacht werden, müssen wir diese Parameter verwerfen.

2. Eine Verringerung von U_S bringt zwar eine Verbesserung der spektralen Übergangsenergien (vgl. [15]), jedoch bleibt die Ladungsverteilung weiterhin falsch.

3. Eine Verringerung des Abstoßungsintegrals verstärkt trotz des günstigen Einflusses auf die spektralen Übergänge ebenfalls den Ladungsfluß in den Benzolring.

4. Übergangsenergien und π -Dipolmoment werden gleichgerichtet in vernünftige Relation zum Experiment gebracht, wenn β_{CS} verkleinert wird. Die so aus dem Spektrum und dem Dipolmoment abgeschätzten Parameter für den Schwefel decken sich mit den Erfahrungen, die bei den heterocyclischen Verbindungen gemacht wurden.

Mercaptobenzol ist deshalb mit folgenden Integralen untersucht worden:

Modell 1: $U_S = 20$ eV; $\beta_{CS} = 0,7 \beta_{CC}$ [48];

Modell 2: $U_S = 21$ eV; $\beta_{CS} = 0,5 \beta_{CC}$.

Da man aus der Parameterstudie keine verbindliche Aussage für γ_{SS} ableiten kann (theoretisch ergibt sich 12,14 eV [2], halbempirisch wird meist 11 eV verwendet z. B. [40, 45]), werden bei den Berechnungen vereinfachend und versuchsweise alle Einzentrenabstoßungsintegrale gleichgesetzt ($\gamma_{CC} = \gamma_{SS} = 10,84$ eV).

Um auch die Elektronenstruktur des Methylmercaptobenzols (S-Methyl-I) zu berechnen, ist in einem weiteren Ansatz bei unverändertem β_{CS} die Energie U_S um 0,6 eV verringert worden (vgl. [18]).

Resultate und Diskussion

Einige Ergebnisse der HMO-CI- und SCF-CI-Berechnungen von Mercaptobenzol (I) mit den Parametersätzen 1 und 2 und für Methylmercaptobenzol (S-Methyl-I) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ein Vergleich der theoretischen Ergebnisse zeigt, daß die Unterschiede zwischen beiden Methoden hier gering sind. In Tab. 1 sind auch die experimentellen Daten wie Wellenzahlen der Absorptionsmaxima, π -Dipolmomente, π -Elektronendichten in *p*-Stellung zum Substituenten und Ionisationspotentiale den theoretischen Daten gegenübergestellt.

Elektronenspektren

Nur mit dem Parametersatz 2 werden die Absorptionen im nahen und im Vakuum-UV befriedigend wiedergegeben.

Die Resultate der beiden CI-Methoden sind in Abb. 2 in das Absorptionsspektrum von I eingezeichnet. Neben den eingezeichneten berechneten Absorptionsfrequenzen stehen auch die Bandenintensitäten in richtiger Relation zum Experiment. In Übereinstimmung mit dem Experiment wird die erste Bande kürzerwellig, die zweite Bande dagegen längerwellig als bei Anilin [15] berechnet

Tabelle 1. Resultate der Berechnungen an Mercaptobenzol und Methylmercaptobenzol und experimentelle Wellenzahlen der Absorptionsmaxima, Ionisationspotentiale, Elektronendichten und π -Dipolmomente

Verb.	Eigensch.	Theoretische Werte			Experimentelle Werte		
		HMO-CI	SCF-CI	HMO-CI	SCF-CI	als Dampf	in Hexan
Mercapto- benzol	E [km^{-1}] (log f)	Parametersatz 1		Parametersatz 2			
		34,89 (-1,48)	34,71 (-1,47)	37,14 (-2,13)	37,05 (-2,05)	37,0 (-1,89) ^a	36,77 (-2,10) ^b
	38,89 (-0,41)	38,99 (-0,40)	42,80 (-0,63)	42,38 (-0,62)	42,8 (-0,46) ^a	42,47 (-0,92) ^b	
	46,57 (-0,80)	46,41 (-0,84)	48,85 (-0,64)	48,43 (-0,71)	46,2 ^b		
	50,74 (-0,43)	50,68 (-0,42)	50,60 (-0,53)	50,42 (-0,57)	50,5 (-0,40) ^a		
	56,93 (-0,04)	56,93 (-0,02)	56,61 (-0,04)	56,53 (-0,03)	55,6 (0,01) ^a		
	58,14 (-0,28)	58,35 (-0,29)	57,05 (-0,15)	57,03 (-0,14)			
	I_P [eV]	7,57	7,95	—	8,32	8,24 ^c	8,33 ⁱ
	I_E [eV]	—	7,84	—	8,59	8,63 ^c	8,56 ^a
	I_M [eV]	—	7,88	—	8,63	8,79 ^c	8,50 ^c
q_π [e]	-0,038	-0,027	-0,020	-0,012	-0,012 ^t	-0,012 ^t	
μ_π [D]	—	2,36	—	0,60	0,61 ^g	0,61 ^g	
Methyl- mercapto- benzol	E [km^{-1}] (log f)	Parameter vgl. Text					
		36,29 (-1,85)	36,20 (-1,83)			36,93 (-2,22) ^b	35,28 (-2,04) ^b
	39,49 (-0,61)	39,41 (-0,60)			39,94 (-1,15) ^b	39,35 (-1,09) ^b	
	45,73 (-1,00)	45,56 (-1,04)					
	49,98 (-0,80)	49,95 (-0,79)					
	56,11 (0,01)	56,09 (0,02)					
	56,59 (-0,08)	56,64 (-0,09)					
	I_P [eV]	—	7,95			7,80 ^c	7,87 ^h
	I_E [eV]	—	8,22			8,24 ^c	8,41 ^h
	I_M [eV]	—	8,26			8,41 ^c	8,58 ^h
q_π [e]	-0,020	-0,014			-0,014 ^t	-0,014 ^t	
μ_π [D]	—	0,72			0,67 ^g	0,67 ^g	

^a Entnommen aus [12]; ^b entnommen aus [24]; ^c errechnet aus den CT-Frequenzen mit Chloranil [43]; ^d entnommen aus [1]; ^e *D*-Mercaptobenzol, entnommen aus [4]; ^f Protonenverschiebungen aus ¹⁹F-Resonanzen [42] mit Daten aus [41], über die Berechnung der Ladungen vgl. Text; ^g vgl. [28]; ^h errechnet aus den CT-Frequenzen mit Tetracyanäthylen. Als zweites Ionisationspotential für Methylmercaptobenzol ergibt sich 8,98 eV (theoretisch 9,16 eV) [43]; ⁱ entnommen aus [46].

Tabelle 2. Wellenfunktionen der vier ersten angeregten Zustände des Mercaptobenzols (Parametersatz 2)^a

Zustand	Energie [kcm ⁻¹]	Gesamtwellenfunktion
¹ B ₂	37,05	$\Psi = 0,288 \Phi_3^{1'} - 0,602 \Phi_2^{2'} - 0,745 \Phi_1^{1'}$
¹ A ₁	42,38	$\Psi = -0,133 \Phi_3^{2'} + 0,188 \Phi_2^{1'} + 0,960 \Phi_1^{2'}$
¹ B ₂	48,43	$\Psi = -0,540 \Phi_3^{1'} + 0,540 \Phi_2^{2'} - 0,645 \Phi_1^{1'}$
¹ A ₁	50,42	$\Psi = 0,507 \Phi_3^{2'} + 0,849 \Phi_2^{1'} + 0,07 \Phi_1^{2'}$

^a In die CI wurden auch die Konfigurationen $\Phi_2^{3'}$ und $\Phi_3^{3'}$ eingeschlossen, deren Betrag jedoch unter 8% liegt und nicht aufgeführt ist.

(Bandenaufspaltung bei Mercaptobenzol 5200 cm⁻¹ (experimentell [12] 5700 cm⁻¹) gegenüber 7200 cm⁻¹ (experimentell 7700 cm⁻¹) bei Anilin [15]).

Aus den Anteilen der Konfigurationen läßt sich nach geeigneter Transformation [6] ableiten, daß die längstwellige Absorption hauptsächlich vom Typ der α -Bande ist, der kurzzeitig eine Absorption vom Typ der p -Bande des Benzols folgt. Beiden Anregungen sind charge-transfer-Übergänge beigemischt. Aus den Elektronenverteilungen der beiden ersten angeregten Zustände kann man ableiten, daß die Ladungsverschiebung beim zweiten Übergang größer ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen, die im Einklang mit einigen früheren Bemerkungen [16, 23, 37, 39] und einer jüngst publizierten Studie [24] stehen, führen die MIM-Berechnungen von KIMURA und NAGAKURA. Die inverse Zuordnung [25], die auch

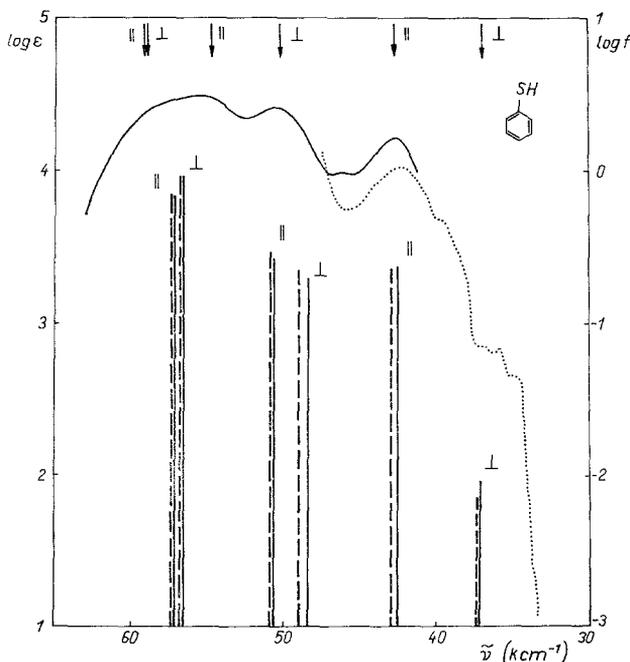


Abb. 2. Vergleich des berechneten und experimentellen Spektrens für Mercaptobenzol (— als Dampf [12], - - - in Cyclohexan). Die senkrechten Linien kennzeichnen die berechneten Übergänge (Parametersatz 2) nach der SCF-CI-(—) und HMO-CI(- - -)-Methode

die VB-Methode liefert [26], wird sehr zweifelhaft. Unklar ist, ob die bei der zweiten Bande in der langwelligen Flanke bei 40 km^{-1} auftretende Schulter einem Elektronenübergang zugeordnet werden muß. Sowohl die PPP- als auch die MIM-Berechnungen verneinen die Anwesenheit eines zusätzlichen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges. Ein früherer Vorschlag, die Schulter einem lokalen Übergang der einsamen Elektronen des Schwefels zuzuordnen ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) [13], ist nicht abwegig, da die Absorption negative Solvatochromie zeigt.

Im kurzwelligen Bereich treten Diskrepanzen zwischen dem PPP- und dem MIM-Modell auf. Die PPP-Methode liefert zusätzlich bei etwa $48,5\text{ km}^{-1}$ einen Übergang, der mit der deutlichen Schulter im Spektrum des gelösten Mercaptobenzols (I) (in Hexan) [29], (vgl. dagegen [24]) und einem Maximum im Dampfspektrum bei $46,2\text{ km}^{-1}$ [24] in Zusammenhang gebracht werden könnte. Für diese Interpretation spricht auch, daß Jodbenzol, das ein ähnlich strukturiertes Spektrum wie I zeigt, ebenfalls zwischen 155 und $300\text{ m}\mu$ sechs $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge haben soll [12].

Es ist schon lange bekannt, daß die zweite Bande des Methylmercaptobenzols wesentlich längerwellig als bei I auftritt. Diese und auch andere physikalische Eigenschaften von Methylmercaptobenzol (vgl. Tab. 1) lassen sich auf die leichtere Ionisierbarkeit des Substituenten zurückführen. Die erwähnten Unterschiede im Spektrum durch Wasserstoffbrückenbindung zu erklären [11], ist dagegen recht zweifelhaft.

Um zu prüfen, ob das Parametermodell 2 auch die Beschreibung der Spektren anderer benzoider Mercaptoverbindungen erlaubt, wurden die Mercaptonaphthaline II und III, 9-Mercaptoanthracen (IV), 1,2- (V), 1,3- (VI) und 1,4-Dimercaptobenzol (VII) berechnet.

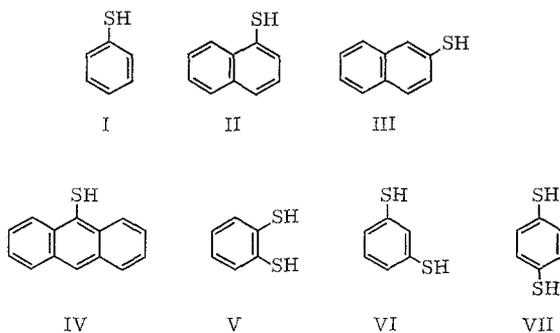


Abb. 3 bringt die Resultate. Die stärkeren Unterschiede in den Spektren der Mercaptonaphthaline (II und III) sind auf die unterschiedliche Separation der Übergänge zurückzuführen. Das Spektrum von IV wird durch zwei intensive Übergänge bestimmt und unterscheidet sich nicht sehr stark vom Spektrum des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs. Auch bei den Spektren von V und VI kommt die Überlagerung der intensiven Übergänge im Bereich der kürzeren Wellenlängen zum Ausdruck. Das Spektrum von VII vereinfacht sich, da zwei Übergänge im nahen UV verboten sind.

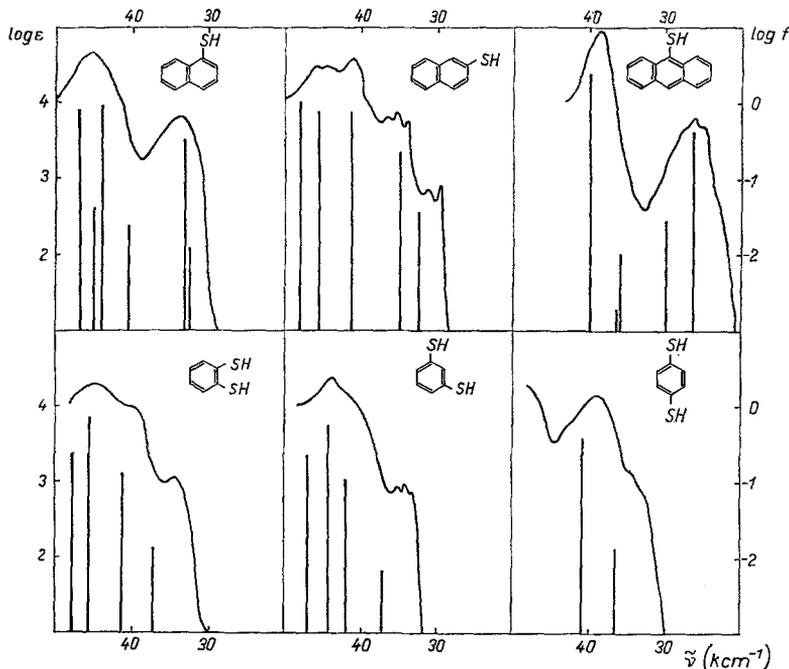


Abb. 3. Vergleich der Spektren von benzoiden Mercaptoverbindungen im nahen UV mit SCF-CI-Berechnungen (Parametersatz 2)

Ionisationspotentiale

Nach KOOPMANS [17] kann das erste Ionisationspotential durch die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (ϵ_{HBM0}) beschrieben werden. Da die experimentellen Ionisationspotentiale stark von der Meßmethode abhängig sind [34] und bei den theoretischen Werten auf eine Verschiebung der Energieskala verzichtet werden soll, ist Benzol als Bezugspunkt benutzt worden. So ergeben sich für die durch Photoionisation (P), Elektronenstoß (E) oder massenspektrometrisch (M) bestimmten Ionisationspotentiale der monosubstituierten Benzole die theoretischen Äquivalente aus den Gleichungen

$$I_P \text{ [eV]} = -(\epsilon_{\text{HBM0}} + 1,41) \quad I_P(\text{Benzol}) = 9,25 \text{ eV} \quad [46] \quad (8)$$

$$I_E \text{ [eV]} = -(\epsilon_{\text{HBM0}} + 1,14) \quad I_E(\text{Benzol}) = 9,52 \text{ eV} \quad [1] \quad (9)$$

$$I_M \text{ [eV]} = -(\epsilon_{\text{HBM0}} + 1,10) \quad I_M(\text{Benzol}) = 9,56 \text{ eV} \quad [9] \quad (10)$$

Tab. 1 bringt die Gegenüberstellung mit dem Experiment.

Die durch direkte Messung erhaltenen Ionisationspotentiale des Mercaptobenzols werden ausgezeichnet wiedergegeben. Die fehlenden experimentellen Daten konnten unter Benutzung linearer Korrelationsbeziehungen [43] zwischen den nach der jeweiligen Methode bestimmten Ionisationspotentialen und den CT-Frequenzen mit Tetracyanäthylen und Chloranil abgeschätzt werden. Die theoretischen Ionisationspotentiale weichen im Mittel um 0,14 eV von den experimentellen Werten ab.

Ladungsverteilung

Es ist schwierig, die π -Elektronendichte in den einzelnen Positionen experimentell zu bestimmen. Zahlreiche Arbeiten über die NMR-Spektroskopie monosubstituierter Benzole haben aber gezeigt, daß die chemischen Verschiebungen der p -Protonen den zugehörigen π -Elektronendichten befriedigend proportional sind [47]. Soweit die chemischen Verschiebungen bekannt sind, läßt sich deshalb die π -Überschußladung in der p -Stellung des Benzols nach

$$\Delta\delta_i = K(q_i - 1) \quad (11)$$

$$K = 10 \text{ ppm/Ladung [7]}$$

berechnen. Da die Protonenspektren von Mercaptobenzol und Methylmercaptobenzol bisher nicht analysiert sind, benutzten wir zur Abschätzung der Protonenverschiebung und damit der Ladungen die in guter Näherung (vgl. [20]) dazu linearen ^{19}F -Resonanzen [42]. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist auch hier bei Parametermodell 2 überraschend gut (vgl. Tab. 1).

Oft wird die Reaktivität zur Beurteilung der Elektronenverteilung herangezogen. Mercaptobenzol läßt sich glatt elektrophil substituieren (Bromierung, Sulfonierung, Nitrierung, Friedel-Crafts-Acylierung, Gattermann-Reaktion u. a.), wobei hauptsächlich die p -Stellung angegriffen wird (vgl. Fußnote in Ref. [10]). Die p -Stellung ist also im Einklang mit der Ladungsverteilung (vgl. Abb. 4) gegenüber der m -Stellung begünstigt. Ihre Reaktivität ist auch gegenüber der des Benzols erhöht [31]. Die Reaktivität der o -Stellung wird dagegen nicht nur durch elektronische Effekte bestimmt [32].

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der π -Ladungsverteilung ist das Dipolmoment, wenn das σ -Dipolmoment absepariert wird. Das σ -Moment des Moleküls kann näherungsweise durch die Addition geeigneter, meist aus einfachen aliphatischen Verbindungen erhältlicher Inkremente berechnet werden. Der so zugängliche σ -Vektor liefert dann bei der vektoriellen Subtraktion vom experimentellen Gesamtmoment eine π -Komponente, die in richtiger Relation zum quantenchemisch berechneten π -Moment steht. Die hier verwendeten Inkremente $\mu_{\text{C}\rightarrow\text{S}} = 0,85 \text{ D}$, $\mu_{\text{H}\rightarrow\text{C}} = 0,60 \text{ D}$ und $\mu_{\text{H}\rightarrow\text{S}} = 0,85 \text{ D}$ haben sich bereits zur Beschreibung der Dipolmomente anderer Systeme bewährt [28]. Infolge der unsicheren Übertragbarkeit der Inkremente und der unbekanntenen Geometrie sollte jedoch die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischen π -Dipolmoment (vgl. Tab. 1) nicht überbewertet werden. Es sei aber erwähnt daß auch bei 9-Mercaptoanthracen, das ebenso wie I in einer geometrischen An

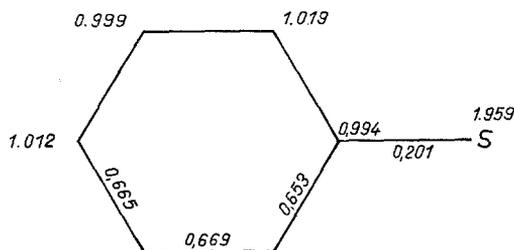


Abb. 4. π -Elektronendichte und π -Bindungsordnungen von Mercaptobenzol im Grundzustand

ordnung gedacht werden kann, das π -Dipolmoment mit $\mu = 0,85$ D (experimentell: $\mu = 0,72$ D) in guter Annäherung berechnet wird.

Folgerungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine befriedigende Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mercaptobenzols und des Methylmercaptobenzols trotz einfachem theoretischen Ansatz möglich ist, wenn die Gerüstintegrale empirisch gewählt werden. Auf diese Weise kann auch die Berücksichtigung einer möglichen d -Beteiligung [8] offensichtlich umgangen werden. Der für U_S abgeleitete Wert (21 eV) kommt einer Abschätzung nahe, die nach KWIATKOWSKI [19] vom Ionisationspotential des Substituenten und dem Einzentrenabstoßungsintegral ausgeht ($U_S = I_{H_2S} + \gamma_{SS} = 10,47$ [38] + $10,84 = 21,31$ eV).

Auffallend ist das kleine Resonanzintegral β_{CS} , das für eine geringe Überlappung der Orbitale des Schwefels und des Benzolkohlenstoffs spricht. Die Eigenschaften der cyclischen Sulfide sind mit dem gleichen Parametersatz nicht interpretierbar, und das Resonanzintegral muß größer gewählt werden (Modell 1) [48]. Diese Beobachtung läßt sich aber im Augenblick noch nicht verbindlich auf die vielfach vermuteten [14, 30] Unterschiede in der Hybridisierung der Bindungsorbitale des Schwefels zurückführen, da die Bindungsabstände für C-S und damit die Überlappung bei benzoiden Mercaptoverbindungen anders als bei Schwefelheterocyclen sein werden.

Herrn Dr. R. ZAHRADNÍK (ČSAV Prag), der diese Arbeit maßgeblich gefördert hat, danken wir für die Durchsicht des Manuskriptes. Für die Überlassung der Dimercaptobenzole sind wir Herrn Dr. J. MORGENSTERN (TU Dresden) sehr verbunden.

Literatur

1. BABA, H., I. OMURA, and K. HIGASHI: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 521 (1956).
2. BIELEFELD, M. J., and D. D. FITTS: J. Amer. chem. Soc. **88**, 4804 (1966).
3. DEWAR, M. J. S., and L. PAOLINI: Trans. Faraday Soc. **53**, 261 (1957).
4. EARNSHAW, D. G., G. L. COOK, and G. U. DINNEEN: J. physic. Chem. **68**, 296 (1964).
5. EXNER, O.: Chem. Listy **59**, 1047 (1965).
6. FISCHER-HJALMARS, I.: Arkiv för Kemi **21**, 123 (1962).
7. FRAENCKEL, G., R. E. CARTER, A. McLACHLAN, and J. H. RICHARDS: J. Amer. chem. Soc. **82**, 5846 (1960).
8. GOODMAN, L., and R. W. TAFT: J. Amer. chem. Soc. **87**, 4385 (1965).
9. GRABLE, G. F., and G. L. KEARNS: J. physic. Chem. **66**, 436 (1962).
10. HERZ, A. H., and D. S. TARBEL: J. Amer. chem. Soc. **75**, 4657 (1953).
11. JAFFÉ, H. H., and M. ORCHIN: Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, p. 477. New York-London: J. Wiley 1962.
12. KIMURA, K., and S. NAGAKURA: Mol. Physics **9**, 117 (1965).
13. KISS, A. I., and B. R. MUTH: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 373 (1955).
14. — Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica **5**, 45 (1959).
15. KLESSINGER, M.: Theoret. chim. Acta [Berl.] **5**, 236 (1966).
16. KOCH, H. P.: J. chem. Soc. **1949**, 387.
17. KOOPMANS, T.: Physica I, 104 (1933).
18. KWIATKOWSKI, J. Ś.: Acta phys. Polon. **30**, 529 (1966).
19. — Bull. Acad. Polon. Sc. **13**, 817 (1965).
20. LAUTERBUR, P. C.: Tetrahedron Letters [London] **1961** (8), 274.
21. LUCKEN, E. A. C.: J. chem. Soc. **1964**, 4240.
22. LUMBROSO, H., et C. MARSCHALK: J. Chim. physique **49**, 385 (1952).

23. LUZKIJ, A. E., L. M. JAGUPOLSKIJ und C. A. WOLTSCHENOK: *J. allg. Chem.* **34**, 2726 (1964).
24. MANGINI, A., A. TROMBETTI, and C. ZAULI: *J. chem. Soc. (B)* **1967**, 153.
25. — Gazz. chim. ital. **88**, 1063 (1958).
- , and R. PASSERINI: *J. chem. Soc.* **1952**, 1168.
26. —, and C. ZAULI: *J. chem. Soc.* **1956**, 4960.
27. MATAGA, N., u. K. NISHIMOTO: *Z. physik. Chem., N.F.* **13**, 140 (1957).
28. MEHLHORN, A.: Dissertation, TU Dresden 1967.
- *Chem. Listy* **61**, 32 (1967).
29. NIKITINA, A. N., V. A. PETUKHOV, A. F. GALKIN, N. S. FEDOTOV, YU. N. BUBNOV und P. M. ARANOVICH: *Optik u. Spektroskopie* **16**, 976 (1964).
30. NYS, J., et A. VAN DORMAEL: *Ind. chim. belge* **26**, 1109 (1961).
31. OAE, S., A. OHNO, and W. TAGAKI: *Bull. chem. Soc. Japan* **35**, 681 (1962).
32. PALM, B. A.: *Fortschr. Chem.* **30**, 1069 (1961).
33. PAOLINI, L.: *Nuovo Cimento* **4**, 410 (1956).
34. PARR, R. G.: *The quantum theory of molecular electronic structure*. New York: Benjamin 1964.
35. PASSERINI, R. C.: *Organic sulfur compounds*, Bd. I (Herausgeber: N. KHARASCH), Kap. 7, S. 57. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon-Press 1961.
36. PETRUSKA, J.: *J. chem. Physics* **34**, 1120 (1961).
37. PLATT, J. R.: *J. chem. Physics* **19**, 101 (1951).
38. PRICE, W. C., J. P. TEEGAN, and A. D. WALSH: *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A.* **201**, 600 (1950).
39. ROBERTSON, W. W., and F. A. MATSON: *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5250 (1950).
40. SOLONY, M., F. W. BIRSS, and J. B. GREENSHIELDS: *Canad. J. Chem.* **43**, 1569 (1965).
41. SPIESECKE, H., and W. G. SCHNEIDER: *J. chem. Physics* **35**, 731 (1961).
42. SUHR, H.: *Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 363. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1965.
43. TRÖGER, G.: Diplomarbeit, TU Dresden 1967.
44. TURNER, D. W.: *Advances in physical organic chemistry*, (Herausgeber: V. GOLD). London-New York: Academic Press 1966.
45. WACHERS, J. H., and D. W. DAVIS: *Tetrahedron [London]* **20**, 2841 (1964).
46. WATANABE, K., T. NAKAYAMA, and J. MOTTL: *J. quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 369 (1959).
47. WU, T. H., and B. P. DAILY: *J. chem. Physics* **41**, 2796 (1964).
48. FABIAN, J., A. MEHLHORN und R. ZAHRADNÍK: Veröffentlichung in Vorbereitung.
49. — — —, and V. KVASNÍČKA: *Organosulfur chemistry* (Herausgeber: M. J. JANSSEN). New York: Academic Press 1967.

Dr. JÜRGEN FABIAN
 Institut für Organische Chemie
 der Technischen Universität
 X 8027 Dresden
 Mommsenstr. 6