

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum des 9,9'-Dianthryl-disulfids

M. Zander und R. B. Zellerhoff

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. 34 a, 664—666 (1979);
eingegangen am 2. April 1979

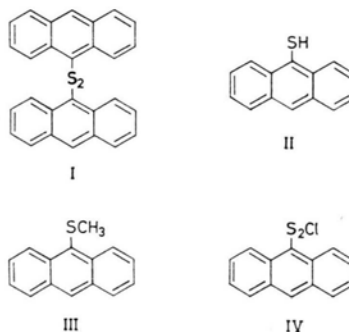
The UV/VIS Absorption Spectrum of 9,9'-Dianthryl disulphide

9,9'-Dianthryl disulphide is the first example studied for a diaryl disulphide whose uv/vis absorption spectrum exhibits a distinct vibrational structure whereas the formerly investigated spectra of diphenyl disulphide and the isomeric dinaphthyl disulphides are characterized by the complete lack of vibrational structure. Different interpretations have been given in the literature for this particular property of the diphenyl disulphide and dinaphthyl disulphide spectra. The long wave-length region of the dianthryl disulphide spectrum is interpreted with the assumption of three electronic transitions. Two of them are localized in the anthracene or dithio anthracene chromophore, respectively, whereas the third transition is assumed to be non-localized including the whole system with the S-S bridge acting as a conjugative (butadienoid) link. This assignment is consistent with a p_π -model without p_π/d_π -participation in agreement with results of photoelectron spectral investigations on disulphides reported in the literature.

Die UV-Absorptionsspektren von Diphenyl-disulfid [1–4], 1,1'-Dinaphthyl-disulfid [5] sowie 2,2'-Dinaphthyl-disulfid [5] unterscheiden sich charakteristisch von den Spektren aller anderen untersuchten Thio-Derivate des Benzols und Naphthalins wie Thiole, Diarylthioäther oder Aryl-alkylthioäther durch eine gegenüber der des aromatischen Chromophors stark bathochrom verschobene Absorption, die vollkommen unstrukturiert ist. — Mehrere Arbeiten behandeln die theoretische Interpretation dieser Spektren, wobei einige Autoren [2, 3] zu der Auffassung kommen, daß keine Konjugation der Aryl-Reste über die S-S-Brücke vorliegt, während andere [4, 6] die experimentellen Ergebnisse im Sinne der entgegengesetzten Vorstellung interpretieren. Innerhalb der einfachen HMO-Näherung wurden die MO-Energien von Systemen $C_6H_5 - (S)_x - C_6H_5$ mit $x = 1, 2$ und 5 berechnet [7]. Mit zunehmendem x wird die HOMO-LUMO-Differenz kleiner und die Zahl der Übergänge im Bereich niedrigerer Energien nimmt zu; die Superposition der entsprechenden Absorptionsbanden wird als Ursache der unstrukturierten

Absorption der Verbindungen im längerwelligen Bereich verstanden [7].

Wie man aus zahlreichen Beispielen weiß, erhält man häufig wertvolle Informationen zur Erkennung und zum Verständnis von Zusammenhängen zwischen Lichtabsorption und Konstitution von π -Elektronensystemen durch Betrachtung von Verbindungen mit ausgedehnten aromatischen Chromophoren. — Wir haben daher als Beitrag zur eingangs erörterten Problemstellung die in der Literatur bisher nicht mitgeteilten Raum- und Tieftemperatur-UV/VIS-Absorptionsspektren (Ethanol, 295 resp. 95 K) von 9,9'-Dianthryl-disulfid (I) sowie die Spektren einiger Vergleichssubstanzen (9-Anthrylthiol (II), 9-Anthryl-methylsulfid (III) und 9-Anthryl-dithiochlorid (IV)) gemessen.



Das Spektrum von I (Abb. 1) unterscheidet sich von den Spektren der Diphenyl- und Dinaphthyl-disulfide [1–5] in charakteristischer Weise durch seine ausgeprägte Strukturierung. — Während die langwellige Bandengruppe in den Spektren von II, III und IV (Abb. 1) eindeutig dem 1L_a -Übergang des Anthracens (378,5 nm) entspricht, halten wir für wahrscheinlicher, daß die bei I im Bereich von ca. 300–500 nm beobachtete Absorption durch Superposition von mehreren Übergängen zustande kommt. Unsere Analyse, die weiterer insbesondere theoretischer Prüfungen bedarf, führt auf Basis der beobachteten Intensitätsverhältnisse und mit Annahme einer vibronischen Progression von (im Mittel) 1345 cm^{-1} (total-symmetrische Schwingung) in allen Übergängen zu der in Tab. 1 aufgeführten Zuordnung.

Eine transannuläre Wechselwirkung [8] zwischen den beiden Anthracenperimetern des Disulfids I ist zwar aufgrund ihrer theoretisch denkbaren Annäherung nicht ganz auszuschließen, aber wegen der aus-

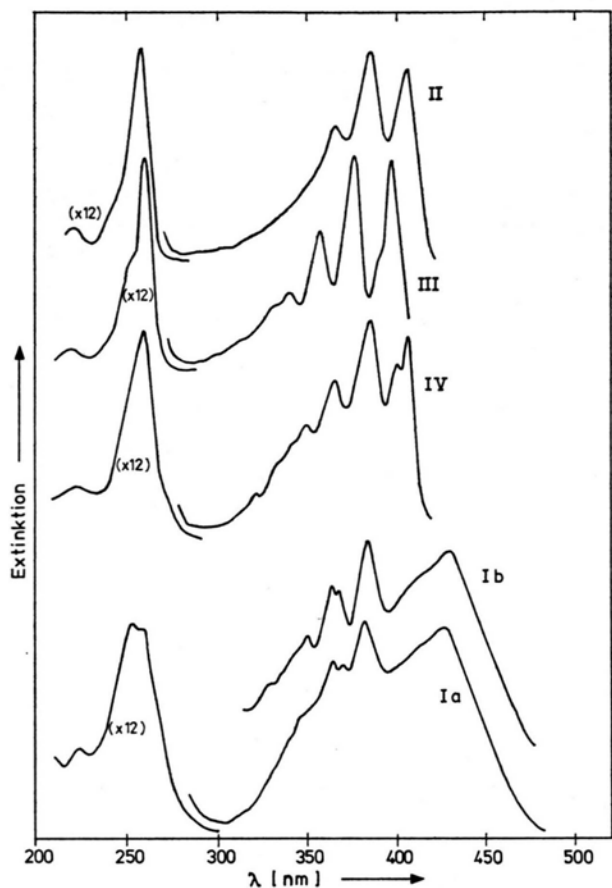


Abb. 1. UV/VIS-Absorption (Ethanol; Maxima der Banden in cm^{-1} mit $\log \epsilon$ in Klammern) von 9,9'-Dianthryl-disulfid (I) bei 295 K (Kurve Ia): 39526 (5.59), 38462 (5.58), 28985 (4.26), 27548 (4.43), 27100 (4.42), 26178 (4.52), 23419 (4.53); bei 95 K (Kurve Ib): 30675 (3.98), 29240 (4.11), 28490 (4.16), 27397 (4.31), 27173 (4.31), 26041 (4.42), 24510 (4.35), 23148 (4.10). — 9-Anthryldithiochlorid (IV) (95 K, Kurve IV): 44640 (4.88), 39683 (5.26), 38610 (5.42), 28653 (4.19), 27322 (4.36), 25974 (4.49), 25000 (4.39), 24631 (4.46). — 9-Anthryl-methyl-sulfid (III) (95 K, Kurve III): 39525 (4.80), 38462 (5.07), 29412 (4.15), 28011 (4.41), 26667 (4.60), 25575 (4.35), 25253 (4.59). — 9-Anthrylthiol (II) (95 K, Kurve II): 40000 (5.32), 38760 (5.56), 27322 (4.33), 25974 (4.51), 24631 (4.47). — Alle in der Abb. wiedergegebenen Spektren sind kürzerwellig 300 nm in Ethanol bei 295 K gemessen und in der Darstellung die Extinktionen um einen Faktor 12 verkleinert.

geprägten Strukturierung der Banden im langwelligen Bereich [9] sowie der fehlenden intensiven Absorption im Bereich von ca. 280–320 nm [10] nicht wahrscheinlich. — Offensichtlich kann keine der beobachteten Banden einem Charge-transfer-Übergang [11] zugeordnet werden, da die größte beobachtete

Bandenlagenänderung (Übergang A, Tab. 1) beim Wechsel vom unpolaren (*n*-Heptan) zum polaren Lösungsmittel (Ethanol) nur ca. 2 nm beträgt.

Die wahrscheinlichste Interpretation für den Übergang A (Tab. 1) des Disulfids I besteht darin, daß er einer delokalisierten Anregung des Gesamtsystems entspricht. Eine geeignete Modellverbindung zur Prüfung dieser Annahme könnte das 1,4-(Di-9,9'-anthryl)-butadien mit der gleichen Zahl von π -Elektronen sein, aber dessen UV-Spektrum ist bislang nicht bekannt. Es ergibt sich jedoch aus dem Vergleich der sich nur durch eine geringfügige Verschiebung unterscheidenden Absorptionsspektren von 1- und 9-Vinyl-anthracen [12], daß die Konjugationsbande des isomeren 1,4-(Di-1,1'-anthryl)-butadiens bei 425 nm [13] auch für die bevorzugte Modellverbindung hinreichende Gültigkeit besitzen sollte. Die hinsichtlich der Lage dieses Übergangs bestehende Übereinstimmung mit dem Übergang A des Disulfids I (432 nm) erscheint plausibel, da photoelektronenspektroskopisch gezeigt werden konnte, daß sich die Delokalisation des Schwefel-Elektronenpaares zumindest im Grundzustand aromatischer π -Systeme mit einem „p-Modell“ ohne zusätzliche p_{π}/d_{π} -Anteile beschreiben läßt [14]. Die relativ große Halbwertsbreite der A-Bande kann entsprechend dem Modell von Kortüm und Dreesen [15] auf Torsionsschwingungen der Anthryl-Reste um die C-S-Bindungen zurückgeführt werden.

Den Übergang B (Tab. 1) des Disulfids I, der etwa die gleiche Lage wie der 1. Übergang des 9-Anthryl-dithiochlorids (IV) aufweist, interpretieren wir als eine lokalisierte Anregung des Chromophors $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{—S—S—}$ und entsprechend den Übergang C (Tab. 1) als eine lokalisierte Anregung des Anthracen-Chromophors. Jedoch bedarf insbesondere die Zuordnung dieser Übergänge weiterer Untersuchungen.

Tabelle 1. Bandenzuordnung für 9,9'-Dianthryl-disulfid (I).

Übergang	Beobachtete Banden ^a [cm^{-1}]	0,0-Bande [cm^{-1}]
A	23 148, 24 510 (sh)	23 148 (gem.)
B ^b	27 173, 28 490	24 483 (ber.)
C	26 041, 27 397	26 041 (gem.)

^a Ethanol, 95 K.

^b Es wurde angenommen, daß die 1. Schwingungsbande des Übergangs B mit der 0,0-Bande des Übergangs C zusammenfällt.

Von den untersuchten Verbindungen zeigen die mit S-S-Brücke (9.9'-Dianthryl-disulfid (I) und 9-Anthryl-dithiochlorid (IV)) keine meßbare Fluoreszenz (Ethanol, 295 resp. 77 K), während 9-Anthryl-thiol (II) und 9-Anthryl-methyl-sulfid (III) in Lösung intensiv fluoreszieren. — $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen (CS_2) ergaben, daß das Gleichgewicht 9-Anthrylthiol \rightleftharpoons 9-Thio-anthron innerhalb der Meßgenauigkeit vollständig auf der Thiol-Seite liegt, wodurch sich 9-Anthrylthiol charakteristisch von 9-Anthranol [16] unterscheidet. Schwefel zeigt, wie aus anderen Untersuchungen [17] bekannt ist, einen starken inneren Schweratom-Effekt auf die Fluoreszenz aromatischer Systeme. Daß 9-Anthrylthiol eine intensive Fluoreszenz aufweist, die auch im äußeren Schweratom-Effekt (Methyljodid) nur unwesentlich gelöscht wird (ca. 10% Intensitätsverlust bei einer Quencher-Konzentration von 10 Mol/l) entspricht dem typischen Verhalten 9-substituierter Anthracene, was aufgrund ihrer charakteristischen Term-Situation gut verstanden wird [18 bis 20].

Experimentelles

Substanzen: Alle untersuchten Verbindungen wurden nach bekannten Methoden (I [21], II [21], III [22], IV [23]) dargestellt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel und wiederholte Kristallisation gereinigt. Sie erwiesen sich aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der Dünnschichtchromatographie und Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (Hewlett-Packard 1010 A, Fertigsäule Nucleosil 5- NO_2 , 5 μ , UV- und Fluoreszenz-Detektion) als spektroskopisch rein.

Messungen: Alle UV/VIS-Absorptionsspektren wurden an einem Doppelstrahl-Spektralphotometer Perkin-Elmer 556 mit Tieftemperaturküvette, die Fluoreszenzspektren an einem Aminco-Spektrofluorimeter gemessen.

Den Herren K. Bullik, F. Kajetanczyk und L. Kösters danken wir für wertvolle experimentelle Hilfe.

- [1] A. Mangini, Gazz. Chim. Ital. **88**, 1063 (1958).
- [2] A. J. Kiss u. B. R. Muth, Acta Chim. Hung. **24**, 231 (1960).
- [3] E. Campaigne, J. Tsurugi u. W. W. Meyer, J. Org. Chem. **26**, 2486 (1961).
- [4] V. Ya. Rodionov, E. N. Gordeev, V. A. Plakhov u. B. J. Stepanov, Russ. J. Phys. Chem. **42**, 12 (1968).
- [5] A. H. Weinstein u. R. M. Pierson, J. Org. Chem. **23**, 554 (1958).
- [6] H. P. Koch, J. Chem. Soc. London **1949**, 394.
- [7] L. I. Lagut-Skaya, J. Struct. Chem. **1966**, 78.
- [8] J. Koutecky u. J. Paldus, Tetrahedron **19**, 201 (1963).
- [9] A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata u. S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan **51**, 2988 (1978).
- [10] H. Shizuka, Y. Ishii, M. Hoshino u. T. Morita, J. Phys. Chem. **80**, 30 (1976).
- [11] P. Suppan, J. Mol. Spekt. **30**, 17 (1969).
- [12] E. D. Bergmann u. D. Katz, J. Chem. Soc. London **1958**, 3216.
- [13] K. Mandal u. T. N. Misra, Bull. Chem. Soc. Japan **49**, 198 (1976).
- [14] H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, Chem. Ber. **105**, 3850 (1972).
- [15] G. Kortüm u. G. Dreesen, Chem. Ber. **84**, 182 (1951).
- [16] Y. Bansho u. K. Nukada, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 579 (1960).
- [17] M. Zander, Z. Naturforsch. **31a**, 677 (1976).
- [18] E. J. Bowen u. J. Sahu, J. Phys. Chem. **63**, 4 (1959).
- [19] H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Chem. Phys. Lett. **31**, 251 (1975).
- [20] H. Dreeskamp u. J. Pabst, Chem. Phys. Lett. **61**, 262 (1979).
- [21] P. Friedländer u. A. Simon, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3969 (1922).
- [22] W. Conway u. D. S. Tarbell, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2228 (1956).
- [23] Z. S. Ariyan u. L. A. Wiles, J. Chem. Soc. London **1961**, 4510.