

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

¹H-, ¹³C- UND ⁷⁷SE-NMR-STUDIE AN SCHWEFEL- UND SELEN-HALTIGEN CYCLISCHEN 6 π -KATIONEN

Helmut Poleschner^a; Reiner Radeaglia^b

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, DDR ^b Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DDR

To cite this Article Poleschner, Helmut and Radeaglia, Reiner(1987) '¹H-, ¹³C- UND ⁷⁷SE-NMR-STUDIE AN SCHWEFEL- UND SELEN-HALTIGEN CYCLISCHEN 6 π -KATIONEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 29: 2, 187 – 200

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708080502

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080502>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

^1H -, ^{13}C - UND ^{77}Se -NMR-STUDIE AN SCHWEFEL- UND SELEN-HALTIGEN CYCLISCHEN 6π -KATIONEN

HELMUT POLESCHNER^{*a} und REINER RADEGLIA^b

^a*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Weinbergweg 16, 4020 Halle, DDR;*

^b*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften
der DDR, Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin, DDR*

(Received November 25, 1985; in final form February 21, 1986)

The ^1H , ^{13}C and ^{77}Se NMR chemical shifts for 1,3-dithiolium, 1,3-thiaselenolium and 1,3-diselenolium tetrafluoroborates which are unsubstituted in the 4 and 5 positions and are unsubstituted or contain ethylseleno, ethylthio or morpholino groups in the 2 positions are reported. The dependence of the chemical shifts on the substituents and ring hetero atoms are discussed and shift increments given. The study includes the ^{13}C shift effects for the following series of compounds: (a) thiotropone, ethylthiotropylium cation and tropylium cation; the iso- π -electronic heterocycles (b) thiopyrane-2-thione, 2-ethylthiothiopyrylium cation and the thiopyrylium cation, (c) 1,2-dithiole-3-thione, 3-ethylthio-1,2-dithiolium cation and the 1,2-dithiolium cation, and (d) 1,3-dithiole-2-thione, 2-ethylthio-1,3-dithiolium cation and the 1,3-dithiolium cation. Linear correlations between δ (^1H) and δ (^{13}C), δ (^{77}Se) and δ (^{13}C) and δ (^{13}C) and δ (^{13}C) (i) of neighbouring ring positions and (ii) between ring and substituent atoms proves, that changes in the electron density distribution of the ring systems is the intrinsic reason for the shift effects discussed. In particular the $^{77}\text{Se}/^{13}\text{C}$ shift correlations show, that δ (^{77}Se) of double coordinated selenium atoms is determined by the $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ term in the contribution of paramagnetic screening σ_p (^{77}Se).

Es werden die ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-chemischen Verschiebungen der in 4/5-Position unsubstituierten 1,3-Dithiolium-, 1,3-Thiaselenolium- und 1,3-Diselenolium-tetrafluoroborate, die in 2-Stellung unsubstituiert sind bzw. den Ethylseleno-, Ethylthio- oder Morpholinrest tragen, mitgeteilt und in Abhängigkeit von den Substituenten und den Ring-Heteroatomen diskutiert.




In die Betrachtung einbezogen sind die ^{13}C -Verschiebungseffekte beim Übergang von den Thionen über die SET-substituierten Kationen zu den Kation-Grundverbindungen in der Reihe Thiotropen/Ethylthiotropyliumion/Tropyliumion und der jeweiligen iso- π -elektronischen Schwefelheterocyclen Thiopyran-2-thion/2-Ethylthiothiopyryliumion/Thiopyryliumion, 1,2-Dithiol-3-thion/3-Ethylthio-1,2-dithioliumion/1,2-Dithioliumion und 1,3-Dithiol-2-thion/2-Ethylthio-1,3-dithioliumion/1,3-Dithioliumion.

Aufgefundene lineare Korrelationen zwischen δ (^1H) und δ (^{13}C), δ (^{77}Se) und δ (^{13}C) sowie δ (^{13}C) und δ (^{13}C) sowohl benachbarter Ringpositionen als auch zwischen Ring- und Substituentenatomen beweisen, daß als Ursache der diskutierten Verschiebungseffekte im Wesentlichen Änderungen der Elektronendichteverteilung der Ringsysteme anzusehen sind. Speziell die $^{77}\text{Se}/^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationen zeigen, daß für δ (^{77}Se) zweifach koordinierter Selenatome der $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Term im σ_p (^{77}Se)-Verschiebungsbeitrag entscheidend ist.

*Author to whom all correspondence should be addressed.

TABELLE I

¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-chemische Verschiebungen der 1,3-Dithiolium-, 1,3-Thiaselenolium- und 1,3-Diselenolium-Salze 1–12 (in ppm, gegen TMS bzw. Me₂Se, Lösungsmittel: CD₃CN)

	X	Y	R	C-2	C-4	C-5	C-1'	C-2'	H-2	H-4	H-5	H-1'	H-2'	Se-1/3	SeEt
1	S	S	H 1' 2'	180.5	145.9	145.9	—	—	11.23 ^a	9.24	9.24	—	—	—	—
2	S	S	SeCH ₂ CH ₃ 1' 2'	199.2	143.1	143.1	32.4	14.1	—	8.75	8.75	3.71	1.68	—	559.9
3	S	S	SCH ₂ CH ₃ 1' 2'	207.0	139.5	139.5	37.0	12.6	—	8.55	8.55	3.63	1.56	—	—
4	S	S	N 	191.7	124.7	124.7	55.6	65.5	—	7.49	7.49	3.7	... 3.9	—	—
5	S	Se	H	190.8	154.2	145.5	—	—	12.19 ^b	9.93	9.33	—	—	1085.5 ^f	—
6	S	Se	SeCH ₂ CH ₃	207.7	149.2	142.1	34.1	13.7	—	9.35 ^c	8.75	3.71	1.69	1035.7 ^f	602.6 ^f
7	S	Se	SCH ₂ CH ₃	214.6	145.4	138.5	39.2	12.3	—	9.13 ^c	8.58	3.60	1.57	999.6 ^f	—
8	S	Se	N 	195.3	128.6	125.3	58.7	65.6	—	8.02 ^d	7.59	3.7	... 3.9	717.1 ^f	—
9	Se	Se	H	200.8	153.6	153.6	56.0	65.4	—	—	—	—	—	1102.6	—
10	Se	Se	SeCH ₂ CH ₃	215.4	148.2	149.2	36.9	13.4	13.18 ^e	10.03	10.03	3.72	1.70	1043.9	649.8
11	Se	Se	SCH ₂ CH ₃	221.6	144.4	144.4	42.2	12.0	—	9.18	9.18	3.56	1.58	1003.6	—
12	Se	Se	N 	198.0	129.3	129.3	59.0	65.5	—	8.12	8.12	3.7	... 4.0	722.6	—

^a⁴J_{2,4/5} = 2.0 Hz.
^b⁴J_{2,4} = 1.3 Hz; ⁴J_{2,5} = 2.0 Hz; ³J_{4,5} = 5.9 Hz.
^c³J_{4,5} = 6.5 Hz.
^d³J_{4,5} = 7.0 Hz.
^e⁴J_{2,4/5} = 1.5 Hz.
^fLit.¹¹

TABELLE II


¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der 1,2-Dithiolium-, Thiopyrylium- und Tropylium-Salze 13–18 (in ppm, gegen TMS, Lösungsmittel: CD₃CN)

	R	A [−]	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	SCH ₂	CH ₃
13 ^a	H	BF ₄ [−]	—	—	176.4	141.4	176.4	—	—	—	—
14	SCH ₂ CH ₃	BF ₄ [−]	—	—	198.2	135.9	168.7	—	—	33.0	12.2
15 ^b	H	BF ₄ [−]	—	158.8	138.3	150.8	138.3	158.8	—	—	—
16	SCH ₂ CH ₃	BF ₄ [−]	—	185.4	134.0 ^c	146.1	132.3 ^c	151.2	—	30.3	12.2
17 ^d	H	ClO ₄ [−]	156.2	156.2	156.2	156.2	156.2	156.2	156.2	—	—
18	SCH ₂ CH ₃	ClO ₄ [−]	183.0	147.3	149.6 ^c	149.0 ^c	149.0 ^c	149.6 ^c	147.3	29.3	12.2

^aδ (¹H) (CD₃CN): 10.52 (H-3), 8.87 (H-4), ³J_{H,H} = 5.0 Hz (diese Arbeit).^bδ (¹H)- und δ (¹³C)-Werte nach Lit.³¹, δ (¹H) (CD₃CN): 10.08 (H-2), 8.87 (H-3), 9.05 (H-4).^cZuordnung unsicher.^dδ (¹³C)-Werte nach Lit.¹⁵, δ (¹H): 9.29 (CD₃CN) Lit.³²


EINLEITUNG

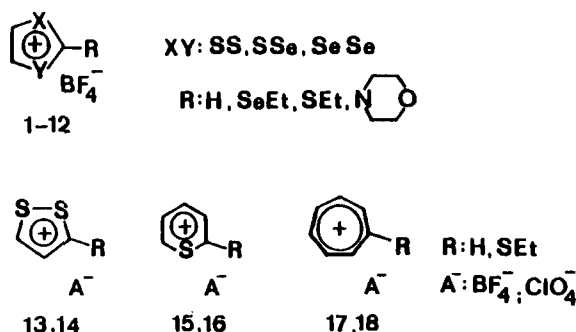
Über 1,3-Dithiolium-Salze ist in zahlreichen Arbeiten zusammenfassend berichtet worden.¹ Hierin eingeschlossen sind die bisherigen Kernresonanzuntersuchungen dieser Verbindungsklasse,² insbesondere die strukturanalytisch relevanten ¹³C-NMR-Ergebnisse,³⁻⁵ die sich jedoch auf eine kontrovers geführte Diskussion, ob 1,3-Dithiolium-Salze als Aromaten oder Heteroatom-stabilisierte Carbeniumionen anzusehen sind, beschränkt (vgl. Lit.^{3,4} mit⁵). Demgegenüber ist bisher nur wenig darüber bekannt, wie die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen des 1,3-Dithioliumions durch Ersatz der Ring-Schwefelatome gegen Selen⁵ und durch Varia-

tion der Substituenten in 2-Stellung (H, SeEt, SEt, N  O) modifiziert werden. Die nachhaltige Aktualität der ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie⁶ zur Lösung strukturanalytischer Fragestellungen^{7,8} und der Charakterisierung neuer Verbindungen^{9,10} veranlaßte uns unter diesem Aspekt an unsere Arbeit¹¹ anzuknüpfen. Wir haben deshalb die Grundtypen der 1,3-Dithiolium-, 1,3-Thiaselenolium- und 1,3-Diselenolium-tetrafluoroborate 1–12 ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch vermessen (Daten in Tabelle I) sowie die strukturverwandten 1,2-Dithiolium-, Thiopyrylium- und Tropylium-Salze 13–18 in die Betrachtung einbezogen (¹³C-Verschiebungswerte in Tabelle II).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Einfluß des Substituenten R


Der Einfluß der Substituenten R in 2-Stellung der Verbindungen 1–12 auf die Lage der ¹³C- und ⁷⁷Se-Resonanzen der Ring-C- bzw. Ring-Se-Atome kann aus Tabelle I entnommen werden. Die ¹³C-Signale der C-4/5-Atome erfahren—unabhängig von den Ringheteroatomen—in der Reihe R = H, SeEt, SEt, N  O eine zunehmende Hochfeldverschiebung (Inkrementen s. Tabelle III). Für die Salze 1–12 besteht zwischen den ¹H- und den ¹³C-Verschiebungswerten der Methingruppierungen der




SCHEMA 1

TABELLE III

 ^{13}C - und ^{77}Se -Inkrementen in Abhängigkeit vom Substituenten R

Pos.	R : H \rightarrow SeEt	SeEt \rightarrow SEt	SEt \rightarrow N 
^{13}C -2	16.7	7.0	-19.4
^{13}C -4/5	-3.4	-3.7	-15.0
^{77}Se -1/3	-54.3	-38.2	-281.8

Pos. 4 und 5 eine gute lineare Korrelation* (Gl. 1 in Tabelle IV). Eine derartige Korrelation (in Klammern jeweilige Anstiege $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^1\text{H})$) wurde z.B. auch für aromatische Carbocyclen (15,1)¹³, Polymethine (23,3)¹⁴ und methylsubstituierte Tropyliumsalze (10,1; 12,1; 15,1)¹⁵ gefunden. Sie beweist, daß beide—die ^1H - und die ^{13}C -Signallagen—durch Veränderungen der π -Elektronendichte¹³⁻¹⁵ an den C-4/5-Atomen hervorgerufen werden, zumal der Anstieg von 12.35 gut mit den zitierten Literaturdaten übereinstimmt. Die deutlich größeren Anstiege von 28.15 bis 35.80 und das Auftreten einer Schar von Geraden bei der $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation für die C/H-4/5-Positionen im Falle der 1,3-Dithiol-, 1,3-Thiaselenol- und 1,3-Diselenol-2-one, -thione und -selone¹⁸ stehen in deutlichem Gegensatz zum Verhalten der Salze 1–12. Als Grund dafür kann sowohl ein stärker abgestufter Anisotropieeffekt der Ring-Heteroatome bei den Carbonyl-, Thio- und Selencarbonylverbindungen als auch ein stärker ausgeprägter Ringstromeffekt bei den Salzen angesehen werden. Die ^{77}Se -NMR-Signale der Ring-Selenatome der Thiaselenolium- und Diselenolium-Salze 5–12 werden durch die Substituenten

R = H, SeEt, SEt, N  O in der genannten Reihe—ebenso wie die ^1H - und ^{13}C -Signale der Pos. 4/5—zu hohen Feldern verschoben. Die dafür ableitbaren Inkremente enthält Tabelle III. Auf die diskutierte Substituentenvariation reagieren die $\delta(^{77}\text{Se}-1/3)$ -Werte etwa 17 mal empfindlicher als die $\delta(^{13}\text{C}-4/5)$ -Werte (vgl. Inkremente).

Zwischen den ^{77}Se -1/3-Verschiebungswerten und der π -Ladungskontrollierten Lage der ^{13}C -4/5-Resonanzen besteht die aus Abbildung 2 ersichtliche Korrelation (vgl. a.¹¹). Diesen Zusammenhang sehen wir als ein wichtiges Argument dafür an, daß die ^{77}Se -NMR-chemische Verschiebung zweifach koordinierter Selenatome über den $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Term im für Selen relevanten paramagnetischen Verschiebungsbeitrag $\sigma_p(^{77}\text{Se})$ ^{6a,19} von der Ladungsdichte kontrolliert wird.

$$\sigma_p(^{77}\text{Se}) = -k \frac{\langle r^{-3} \rangle_{4p}}{\Delta E} \sum_B Q_{AB}$$

Diese Aussage wird durch gefundene Beziehungen zwischen $\delta(^{77}\text{Se})$ und CNDO-Ladungsdichten bei Selenophenen²⁰⁻²² sowie durch lineare Korrelationen zwischen $\delta(^{77}\text{Se})$ und der Elektronegativität von X in CF_3SeX ¹⁹ bzw. zwischen $\delta(^{77}\text{Se})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ in p-substituierten Phenylselenobenzoaten⁹ untermauert.

*Aufgrund dieser Korrelation erweist sich die in der Lit.¹² vorgenommene Zuordnung der ^1H -4/5-Signale für 5 als falsch.

TABELLE IV

Zusammenstellung der linearen Korrelationsgleichungen der Form $\delta(y) = a\delta(x) + b$, der Korrelationskoeffizienten r und Anzahl der Wertepaare n sowie Angabe der beteiligten Verbindungen

Gl.	y	x	a	b	r	n
1	$^{13}\text{C-4/5}$	$^1\text{H-4/5}$	12.35	32.0	0.9831	16 (1-12)
2	$^{13}\text{C-a}$	$^1\text{H-a}$	13.50	29.8	0.8808	4 (1, 13, 15, 17)
3	$\text{S}-^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$	$^{13}\text{C-a}$	0.327	-30.8	0.9938	6 (3, 7, 11, 14, 16, 18)
4	$^{13}\text{C-2}$	$^1\text{H-2}$	10.41	63.7	0.9998	3 (1, 5, 9)
5	^{13}C	^1H	14.31	15.7	0.9805	25 (1-13, 15, 17)
6	$^{77}\text{SeEt}$	$^{13}\text{C-2}$	5.54	-545.1	0.9984	3 (2, 6, 10)

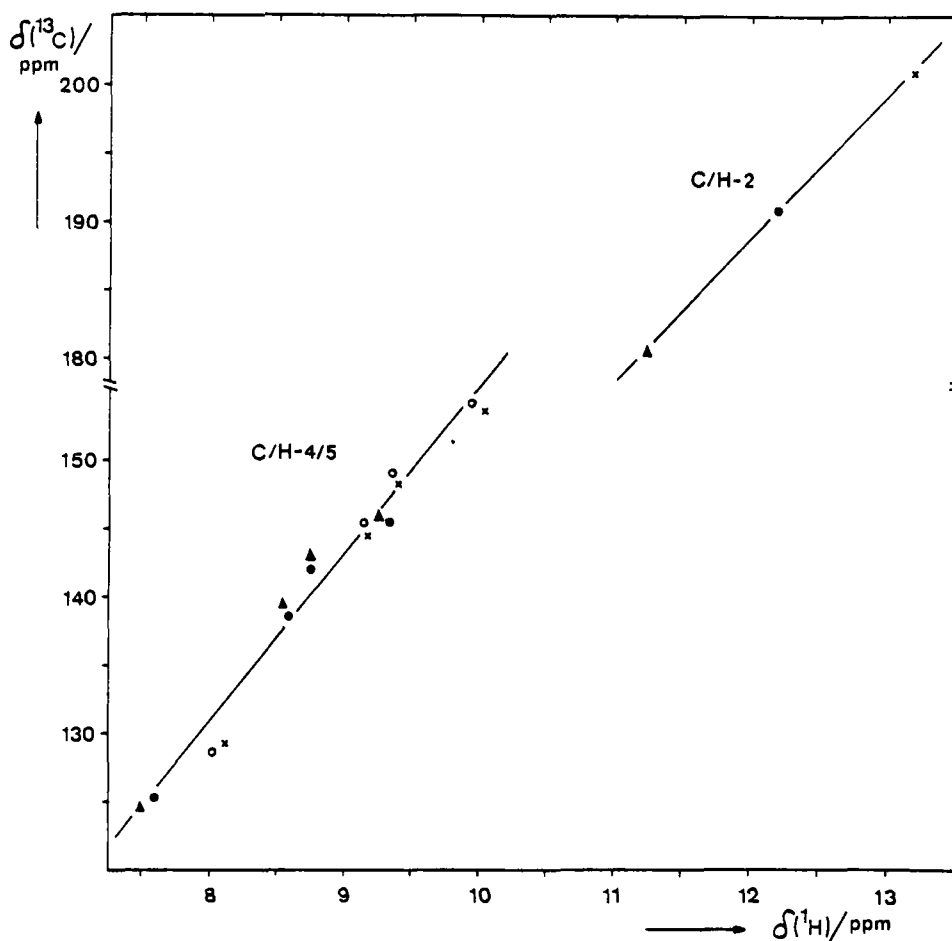


ABBILDUNG 1 Lineare Korrelationen zwischen den ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der Methingruppen in 4/5- und 2-Position
 XY: SS (▲); SSe Pos. 4 (○), Pos. 5 (●); SeSe (×).

Die Substituentenabhängigkeit der ^{13}C -2-Verschiebungswerte, die in erster Näherung als vom Ringsystem unabhängig angesehen werden kann, läßt sich durch Inkremente ausdrücken (Tabelle III). Bei einem Vergleich mit entsprechenden Benzen-Inkrementen (SEt: 8.4 ppm, SeEt: 1.9 ppm,²³ NEt₂: 19.3 ppm²⁴) fällt auf, daß die Kationen auf die SEt- und SeEt-Gruppe wesentlich empfindlicher reagieren während sich die sec-Aminogruppe im Benzen stärker auswirkt; die Verhältnisse sind also umgekehrt. Die Divergenz der ^{13}C -Verschiebungen für C-4/5 einerseits und—zumindest bis zur SEt-Gruppe—für C-2 andererseits wird mit der Annahme einer konkurrierenden Delokalisation der positiven Ladung zwischen dem Heterocyclus und dem Substituenten R verständlich. Durch die für R = H ausschließlich mögliche Delokalisation der positiven Ladung im heterocyclischen Ring (Grenzstrukturen a–d) sind die C-4/5-Atome am stärksten entschirmt und die C-2-Signale bei höchstem Feld. Die SeEt- und insbesondere die SEt-Gruppe loka-

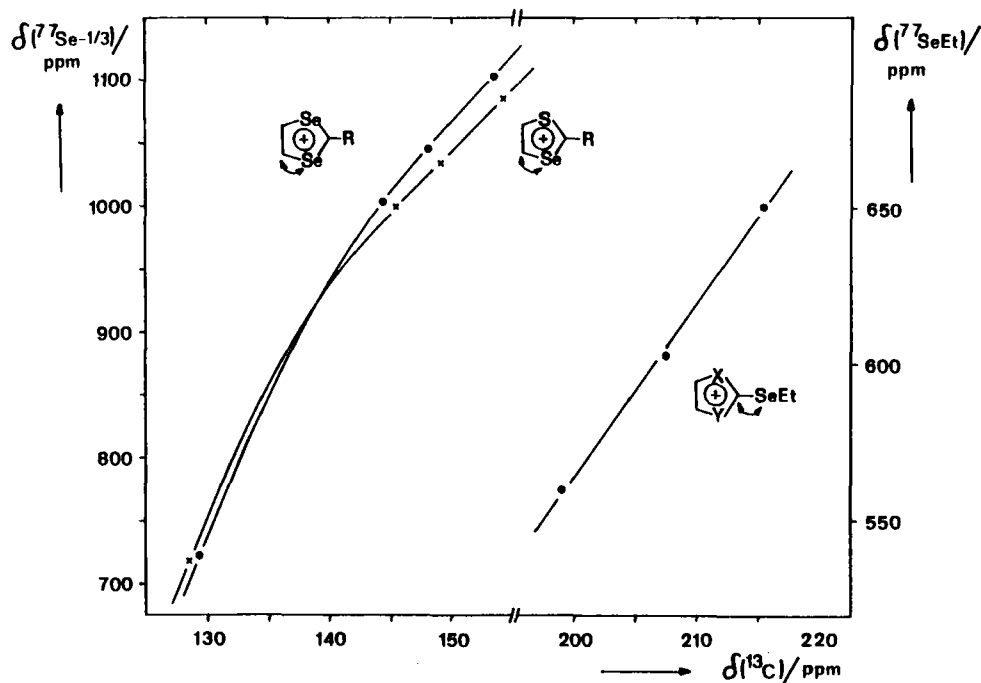
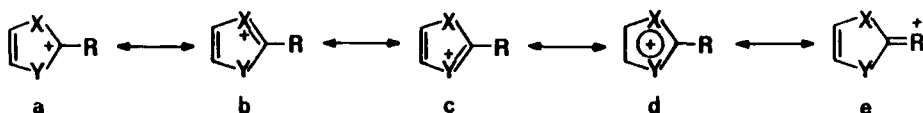


ABBILDUNG 2 Beziehungen zwischen ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-chemischen Verschiebungen von C—Se-Strukturteilen: für C-4/Se-1/3 in Abhängigkeit vom Substituenten R (5–12) und für C-2/SeEt in Abhängigkeit von der Ringstruktur (2, 6, 10).



SCHEMA 2

lisiert demgegenüber die positive Ladung zunehmend am C-2-Atom (Grenzstrukturen a, e) und bewirkt somit zugunsten der ansteigenden Elektronendichte an den C-4/5-Atomen und den Ring-Heteroatomen die starke Tieffeldverschiebung der C-2-Signale. Für $\text{R} = \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{O} \end{array}$ beschreibt die Grenzstruktur e weitgehend die reale Elektronenverteilung als Immoniumion (vgl.¹¹), was sich in einer Dublettierung des $\text{N}-^{13}\text{CH}_2-$ und des $\text{O}-^{13}\text{CH}_2-$ Signals der Morpholino-Gruppe der Verbindung 8 infolge der gehinderten Rotation dieses Restes manifestiert.

Die gegenüber den SeEt- und SET-Verbindungen erhöhte Abschirmung des C-2-Atoms der Morpholino-substituierten Salze steht mit dem erhöhten Elektronendonatorvermögen der sec-Aminogruppe im Einklang. Die soeben diskutierten stark ausgeprägten Substituenteneffekte der SET-Gruppe veranlaßten uns, auch den Einfluß dieses Restes auf die iso- π -elektronischen 1,2-Dithiolium-, Thiopyrylium-

und Tropyliumsalze²⁵ zu untersuchen, wobei—anknüpfend an den Vergleich der Carbonyl- mit den Thiocarbonylverbindungen²⁶—die Zusammenfassung dieser verwandten Systeme um die Thiocarbonylverbindungen erweitert und zu Zuordnungszwecken genutzt werden soll. In Abbildung 3 sind unter Einbeziehung von 1,3-Dithiol-2-thion **19**, 1,2-Dithiol-3-thion **20**, Thiopyran-2-thion **21** und Thiotropon

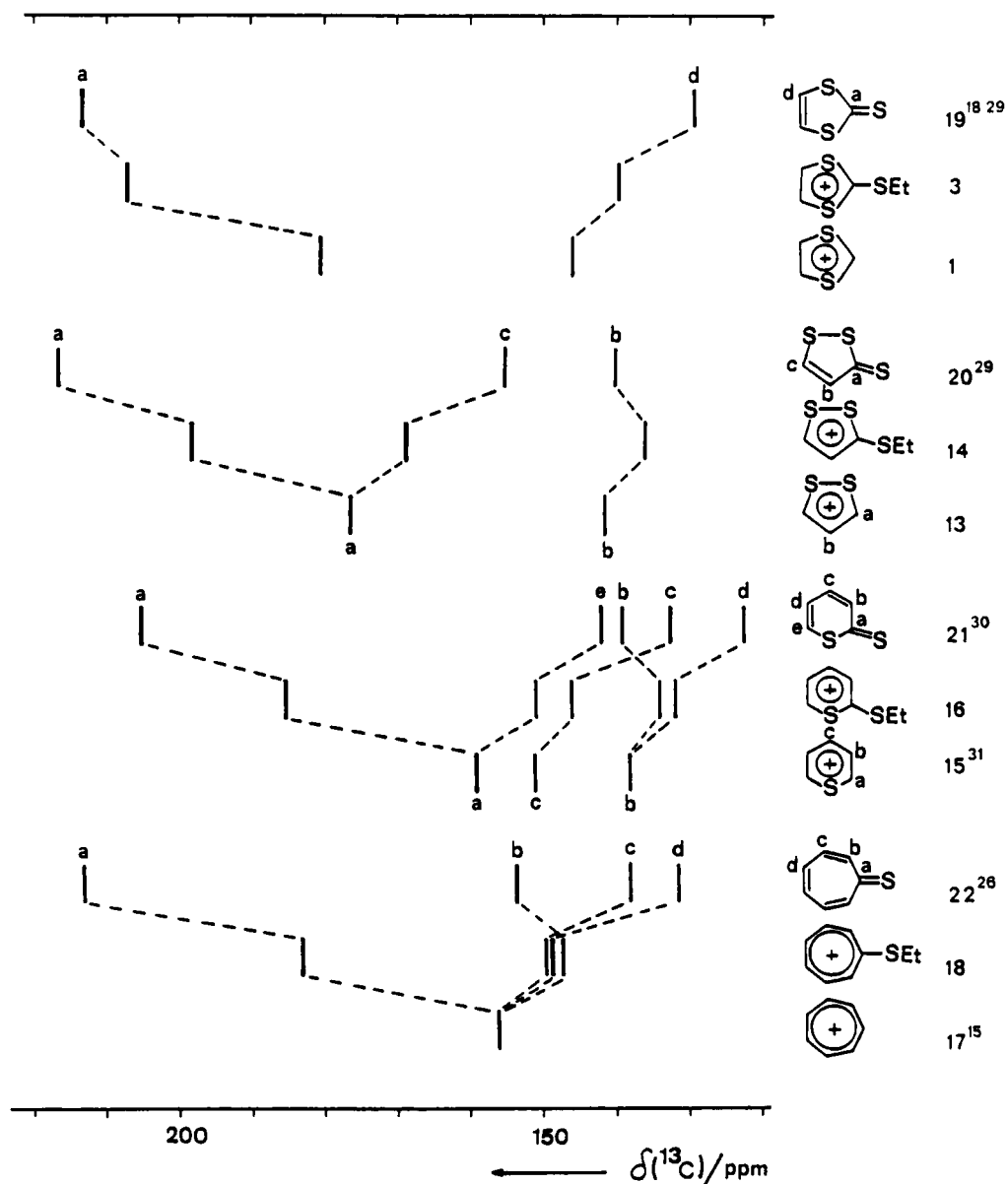


ABBILDUNG 3 ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **3** und **13–22** als Strichdiagramm (nur Ring-C-Atome) sowie Angabe der in der Reihe Thion, SEt-substituiertes und unsubstituiertes Kation auftretenden Verschiebungseffekte.

22 die jeweils in der Reihe Thion, Ethylthio-substituiertes und unsubstituiertes Kation auftretenden ^{13}C -Verschiebungseffekte dargestellt.*

Die Ethylierung des Thiocarbonyl-Schwefels ist bei allen Ringsystemen mit einer Hochfeldverschiebung des Atoms C-a verbunden. Die Verschiebungsdifferenz ist um so größer, je stärker das C-a-Signal im betrachteten Kation hochfeldverschoben ist. Dieser Effekt wurde bereits an einer Reihe von Verbindungen beobachtet^{27, 28} und steht—unter der Annahme reiner π -Ladungskontrolle von δ (^{13}C)—der Erwartung entgegen, daß im Kation eine Entschirmung gegenüber der Thiocarbonylverbindung eintritt. Inwieweit eine Änderung der Gesamtladung oder die Blockierung der langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption der Thione²⁵ und damit eine Vergrößerung von ΔE im σ_p (^{13}C)-Term diese Abschirmung bewirkt und sich der Bindungsordnungsterm $\sum_B Q_{AB}$ im paramagnetischen Verschiebungsbeitrag σ_p (^{13}C)

hierfür als relevant erweist^{27, 28}, kann nur eine MO-theoretische Untersuchung beantworten (vgl. Formel für σ_p (^{77}Se)). Die Tieffeldverschiebung der C-a-Signale durch Einführung des SET-Restes in die Kation-Grundkörper ist mit 25.4 ppm unabhängig vom Ringsystem. In der Reihe Thion, SET-Kation und Kation-Grundverbindung beobachtet man für die Pos. d der 1,3-Dithiole **19**, **3**, **1** und für Pos. c der 1,2-Dithiole **20**, **14**, **13** durchgehend Tieffeldverschiebung. Vom Dithiopyron **21** zu den Thiopyryliumsalzen **16** und **15** erfolgt—ähnlich zu den 1,2-Dithiolen—Entschirmung von Pos. c, womit diese Zuordnung für **16** als gesichert erscheint. Dieser Trend setzt sich für Pos. c beim Thiotropon **22** und den Tropyliumsalzen **18** und **17** in gleicher Weise fort. Die Pos. b der 1,2-Dithiole wird zunächst hochfeldverschoben (**20** \rightarrow **14**), was im folgenden Schritt zu **13** wieder zurückgenommen wird. Ein analoges Verhalten ist wiederum in der Reihe **21**, **16**, **15** bzw. **22**, **18**, **17** zu verzeichnen.

Für die Pos. d und e der Heterocyclen **21**, **16**, **15** bzw. Pos. d der Carbocyclen **22**, **18**, **17**, die man mit Pos. d der 1,3-Dithiole durchaus vergleichen kann, wird wiederum Verschiebung zu tieferem Feld beobachtet.

Die für die Thione starke Auffächerung der ^{13}C -Verschiebungswerte sinkt zu den Kation-Grundtypen hin ab, bleibt aber—außer bei **17**—noch deutlich abgestuft. Die troponartige Verschiebungssequenz in **21** und **22** (vgl. Diskussion in²⁶) wird beim Übergang zu **16/15** bzw. **18** in ein alternierendes Verschiebungsmuster überführt.


Für das 1,3- und 1,2-Dithioliumion **1** und **13** besteht eine qualitative Übereinstimmung der relativen Signallagen mit den PPP- π -Ladungsdichten q (**1**: $q_{\text{C-a}} = 0.918$, $q_{\text{C-d}} = 1.016$; **13**: $q_{\text{C-a}} = 0.881$, $q_{\text{C-b}} = 1.025$), die aber im Falle des Thiopyryliumions **15** nicht mehr gegeben ist (**15**: $q_{\text{C-a}} = 0.894$; $q_{\text{C-b}} = 0.951$; $q_{\text{C-c}} = 0.837$; alle zit. q -Daten nach²).

Besteht schon keine durchgehende Parallele zwischen q und δ (^{13}C) innerhalb der einzelnen Ringsysteme, verwundert es nicht, daß diese Beziehung beim Vergleich der Verbindungen **1**, **13**, **15** und **17** ($q = 6:7 = 0.857$) untereinander fast völlig verloren geht. In diesem Zusammenhang wird auch verständlich, daß die als Kriterium für eine vorwiegend π -ladungsdichtekontrollierte ^{13}C -Verschiebungs-

* Von der nomenklaturgemäßen Bezifferung abweichend, benutzen wir hier für vergleichbare Positionen die Indizierung a–e.

änderung anzusehende lineare $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation für Pos. a der Salze **1**, **13**, **15** und **17** in nur geringer Güte besteht (Gl. 2 in Tabelle IV). Der Grund für diese schlechte Korrelation ist wohl—neben unterschiedlichen Anisotropieeffekten der einzelnen Ringsysteme—in verschieden starken Beiträgen des σ -Bindungsgerüsts und damit im Einfluß der Gesamtladung auf δ (^{13}C) zu suchen. Eine wesentlich bessere Korrelation besteht unter Einbeziehung der Verbindungen **3**, **14**, **16**, **18**, **7** und **11** zwischen den $\text{S}-^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$ - und ^{13}C -a-Resonanzen (Gl. 3 in Tabelle IV). Dieser Befund spricht wiederum für eine ladungsabhängige Beziehung.

Einfluß der Ring-Heteroatome


Ersetzt man den Ring-Schwefel der 1,3-Dithioliumionen sukzessive gegen Selen, so erfolgt Tieffeldverschiebung sowohl der Signale Selen-benachbarter Ring-C-Atome (^{13}C -2, ^{13}C -4/5) als auch der Substituentensignale ($\text{S}-^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{Se}-^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{N}(^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ und $^{77}\text{SeEt}$). Dieser Effekt wurde z.B. für den Übergang von 2-Alkyl-1,3-dithiolium- zu 2-Alkyl-1,3-diselenoliumsalsen,⁵ vom Thiopyrylium- zum Selenopyrylium (C-2),³¹ vom 2-Methyl-3-ethyl-benzthiazolium- zum entsprechenden Benzselenazoliumsals (C-2)³³ und von Alkyl-bis(methylthio)- zum Alkyl-bis(methylseleno)-carbeniumion³⁴ in ähnlicher Weise beobachtet und steht der Elektronegativitätsänderung der Heteroatome entgegen. Die Größe dieser Entschirmung nimmt für die ^{13}C -2-Resonanzen in der Reihe der Substituenten $\text{R} = \text{H}$, SeEt , SEt ,  ab, was der oben diskutierten Fähigkeit zur Übernahme der positiven Ladung entspricht. Der Entschirmungsbeitrag, den jedes Selenatom liefert, ist annähernd gleich. Diese Sachverhalte widerspiegeln die Inkremente in Tabelle V.

Die ^{13}C -Verschiebungswerte der C-2-Atome der Verbindungen **1**, **5** und **9** korrelieren in ausgezeichneter Weise mit der Lage der ^1H -Resonanzen der daran gebundenen Protonen (Abbildung 1, Gl. 4 in Tabelle IV). Das läßt den Schluß zu, daß—wie bereits für $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -4/5 diskutiert—im Wesentlichen eine Änderung der π -Elektronendichte die Verschiebungsänderung hervorruft. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle die für alle Methingruppen der Salze **1–12**, **13**, **15** und **17** bestehende gemeinsame lineare $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation (Gl. 5 in Tabelle IV), die die Diskussion zu den Pos. C/H-4/5, C/H-2 und C/H-a hinsichtlich der Ladungsabhängigkeit der Verschiebungsänderungen für die Gesamtmoleküle unterstreicht. Die Tieffeldverschiebung der ^{77}Se -Resonanzen des SeEt -Restes in 2-Stellung durch Variation der Ringstruktur wird durch die in Tabelle V angegebenen Inkremente beschrieben; jedes eintretende Selenatom bringt einen etwa gleichgroßen Beitrag.

Analog zur $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -2-Verschiebungskorrelation besteht für die Verbindungen **2**, **6** und **10** ein linearer Zusammenhang zwischen den ^{13}C -2-Verschiebungen und der Lage der ^{77}Se -NMR-Signale des SeEt -Restes in Pos. 2 (Abbildung 2, Gl. 6, in Tabelle IV). Die hierin erneut zum Ausdruck kommende Abhängigkeit der ^{77}Se -NMR-chemischen Verschiebung zweifach koordinierter Se-Atome von der (π -)Elektronendichte untermauert nachdrücklich die obige Diskussion zur Lage der

TABELLE V



¹³C- und ⁷⁷Se-Inkrement in Abhängigkeit von den Ringheteroatomen XY und den Substituenten R

R	Pos.: XY:	C-2		C-4	C-5	C-4	C-5	C-5 → C-4
		SS → SSe	SSe → SeSe	SS → SSe	SS → SSe	SSe → SeSe	SSe → SeSe	SSe
H		10.3	10.0	8.3	-0.4	-0.6	8.1	8.7
SeEt ^a		8.5	7.7	6.1	-1.0	-1.0	6.1	7.1
SEt		7.6	7.0	5.9	-1.0	-1.0	5.9	6.9
		3.6	2.7	3.9	0.6	0.7	4.0	3.3

^a $\Delta\delta_{\text{SeEt}}^{\text{SS} \rightarrow \text{SSe}} = 42.7 \text{ ppm}$, $\Delta\delta_{\text{SeEt}}^{\text{SSe} \rightarrow \text{SeSe}} = 47.2 \text{ ppm}$.

⁷⁷Se-Resonanzen der Ring-Se-Atome. δ (⁷⁷SeEt) reagiert auf die diskutierte Strukturvariation etwa 58 mal empfindlicher als δ (¹H-2) ($10.41 \cdot 5.54 = 57.7$).

Die ladungsabhängigen Verschiebungsänderungen der ¹³C-2- und ⁷⁷SeEt-Signale setzen sich in gleicher Richtung an den ¹³CH₂-Signalen der Substituenten SeEt, SEt

und  (Pos. C-1') fort. Der Übergang von den 1,3-Dithioliumionen zu den selenhaltigen Ringsystemen führt zu einer Entschirmung derjenigen C-4/5-Atome, die mit einem Selenatom verbunden werden. Dabei ist die Größe des Effektes—wie bei C-2—unabhängig davon, ob man den Schritt XY: SS → SSe oder SSe → SeSe betrachtet. Andererseits wird das vom entsprechend benachbarten C-4/5-Atom herrührende Signal z.T. geringfügig hochfeldverschoben (Tabelle V). Wie für die Atome C-2 bewirkt die diskutierte Strukturvariation einen in der Reihe R: H, SeEt, SEt,  abnehmenden Verschiebungseffekt, was auch in einer sinkenden

Verschiebungsdifferenz zwischen C-4 und C-5 der 1,3-Thiaselenolium-Salze 5–8 zum Ausdruck kommt (Tabelle V). Die durch den Wechsel XY: SS → SSe und SSe → SeSe hervorgerufenen Entschirmungseffekte sind mit der Annahme einer gegenüber dem Schwefel geringeren Konjugationsfähigkeit der Ring-Selenatome, d.h. einer herabgesetzten Fähigkeit des Selen zur Übernahme der positiven Ladung, zusammenfassend erklärbar. Im Bilde der mesomeren Grenzstrukturen sollte demzufolge bei jeweils konstantem R die Struktur a auf Kosten von b und c an Gewicht gewinnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Synthese der SEt-substituierten Salze 3, 7, 11, 14 und 16 erfolgte durch Umsetzung der im Folgenden genannten Thione mit Triethyloxonium-tetrafluorborat in 1,2-Dichlorethan (30 min rühren bei Raumtemperatur, Fällung mit Ether bei -70°C; Reinigung durch Umfällung aus Acetonitril/Ether, -70°C): 1,3-Dithiol-2-thion 19 aus (Z)-Dimercaptoethen-dinatriumsalz³⁵ mit Thiophosgen in THF, 1,3-Thiaselenol-2-thion³⁶, 1,3-Diselenol-2-thion,³⁷ 1,2-Dithiol-3-thion 20³⁸ und Thiopyran-2-thion 21.³⁹ Die Verbindung 18 ist nach⁴⁰ durch Umsetzung von Chlortropyliumchlorid (Tropon + Oxalylchlorid) mit Ethylmercaptan und Perchlorsäure erhalten worden. Die Darstellung der SEt-substituierten Verbindungen 2, 6 und 10 wurde analog zu den SEt-substituierten Vertretern durch Ethylierung von 1,3-Dithiol-2-selenol, 1,3-Thiaselenol-2-selenol (durch Reaktion von 3 bzw. 7 mit Selenwasserstoff in Methanol bei 0°C) bzw. 1,3-Diselenol-2-selenol⁴¹ durchgeführt.

Die Verbindungen **4**, **8** und **12** haben wir durch Umsetzung der Salze **3**, **7** bzw. **12** mit Morpholin in Acetonitril und Fällung mit Ether synthetisiert. Die Kation-Grundkörper wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert:

1⁴², **5**¹², **9**⁴¹ (ausgehend von **3**, **7** bzw. **10**) und **13** in Anlehnung an⁴³ durch Reaktion von **20** mit H_2O_2 in AcOH, Zugabe von Ac_2O und HBF_4 und Fällung mit Ether, Reinigung durch Umfällung aus Acetonitril/Essigester.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker HX 90 R-Spektrometer bei 90 MHz bzw. 22.64 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind jeweils auf TMS bezogen. Die Aufnahme der ^{77}Se -NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker WP 200-Spektrometer bei 38.3 MHz (zu den detaillierten Meßbedingungen s. Lit.¹¹). Die ^{77}Se -chemischen Verschiebungen sind auf Me_2Se bezogen. Für alle Messungen diente CD_3CN als Lösungsmittel.

LITERATUR

1. (a) H. Prinzbach und F. Futterer, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **7**, 39 (1966); (b) M. Narita und C. U. Pittmann, Jr., *Synthesis*, 489 (1976); (c) J. Nakayama und M. Hoshino, *J. Synth. Org. Chem.*, (Jpn.), **37**, 655 (1979); C.A. **92**, 6434r (1980); (d) N. Lozac'h und M. Stavaux, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **27**, 151 (1980); (e) V. Y. Khodorkovsky und O. Neilands, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Khim.*, **131** (1982); C.A. **97**, 23651e (1982); (f) K. Hirai, H. Sugimoto und T. Ishiba, *Sulfur Reports*, **3**, 1 (1983).
2. K. Fabian, H. Hartmann, J. Fabian und R. Mayer, *Tetrahedron* **27**, 4705 (1971).
3. K. Sakamoto, N. Nakamura, M. Oki, J. Nakayama und M. Hoshino, *Chem. Lett.*, 1133 (1977).
4. G. A. Olah und J. L. Grant, *J. Org. Chem.* **42**, 2237 (1977).
5. U. Timm, U. Plücken, H. Petersen und H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1303 (1979).
6. Übersichten zur ^{77}Se -NMR: (a) C. Rodger, N. Sheppard, H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, in *NMR and the Periodic Table*, Ed. R. K. Harris und B. E. Mann, Academic Press, S. 402, London, New York, San Francisco 1978; (b) H. Iwamura und W. Nakanishi, *J. Synth. Org. Chem.*, (Jpn.), **39**, 795 (1981), C.A. **96**, 5748s (1982); (c) M. Baiwir, *Proc. Int. Conf. Org. Chem. Selenium Tellurium* 4th, 1983, 406; C.A. **102**, 196500e (1985).
7. I. Johannsen und H. Eggert, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1240 (1984).
8. H. Duddeck, P. Wagner und S. Gegner, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1205 (1985).
9. G. P. Mullen, N. P. Luthra, R. B. Dunlap und J. D. Odom, *J. Org. Chem.*, **50**, 811 (1985); J. A. Andersen, J. D. Odom und A. J. Zozulin, *Organometallics*, **3**, 1458 (1984).
10. D. J. Gulliver, E. G. Hope, W. Levason, S. G. Murray, D. M. Potter und G. L. Marshall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 429 (1984).
11. H. Poleschner, R. Radeaglia und H. Meyer, *Org. Magn. Reson.*, **22**, 480 (1984).
12. E. M. Engler und V. V. Patel, *Tetrahedron Lett.*, 1259 (1975).
13. H. Spiesscke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, 468 (1961).
14. R. Radeaglia, *J. prakt. Chem.*, **315**, 1121 (1973); H. Hartmann und R. Radeaglia, *J. prakt. Chem.*, **317**, 657 (1975).
15. K. Takeuchi, Y. Yokomichi, Y. Kubota und K. Okamoto, *Tetrahedron*, **36**, 2939 (1980).
16. R. Radeaglia, *J. prakt. Chem.*, **317**, 825 (1975).
17. H. Baumann und H. Olsen, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2202 (1980).
18. H. Poleschner, R. Radeaglia und E. Fanghänel, *J. prakt. Chem.*, **323**, 737 (1981).
19. W. Gombler, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 535 (1981).
20. I. A. Abronin, A. Z. Djumanazarova, V. P. Litvinov und A. Konar, *Chem. Scr.*, **19**, 75 (1982).
21. M. Baiwir, G. Llabres, L. Christiaens und J.-L. Piette, *Org. Magn. Reson.*, **18**, 33 (1982); M. Baiwir, G. Llabres, J.-L. Piette und L. Christiaens, *Org. Magn. Reson.*, **14**, 293 (1980).
22. S. Gronowitz, I. Johnson und A.-B. Hörmfeldt, *Chem. Scr.*, **8**, 8 (1975).
23. W. M. Bzesovsky, D. F. Kushnarev, B. A. Trofimov, G. A. Kalabin, N. K. Gusarova und G. G. Efremova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2507 (1981).
24. D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 499 (1979).
25. R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.*, **7**, 209 (1967).
26. H. Poleschner und R. Radeaglia, *Phosphorus Sulfur*, **25**, 193 (1985); (δ (^{13}C) **22**: 213.14; 153.47; 138.29; 131.54 ppm).
27. H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 305 (1974); **7**, 128 (1975).
28. G. Maas und B. Singer, *Chem. Ber.*, **116**, 3659 (1983).
29. U. Plavac, I. W. J. Still, M. S. Chauhan und D. M. Mc Kinnon, *Can. J. Chem.*, **53**, 836 (1975); (δ (^{13}C) **19**: 213.3; 129.4 ppm; **20**: 216.7; 155.1; 140.2 ppm).
30. W. V. Turner und W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.*, **39**, 1935 (1974); (δ (^{13}C) **21**: 205.2; 141.8; 139.3; 132.6; 122.7 ppm).
31. P. Sander und L. Radics, *Org. Magn. Reson.*, **16**, 143 (1981).

32. K. Komatsu, K. Takeuchi, M. Arima, Y. Waki, S. Shirai und K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3257 (1982).
33. E. Kleinpeter und R. Borsdorf, *J. prakt. Chem.*, **315**, 765 (1973).
34. L. Havesi, S. Desauvage, B. Georges, G. Evrard, P. Blanpain, A. Michel, S. Harkema und G. J. van Hummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3784 (1984).
35. W. Schroth und J. Peschel, *Chimia*, **18**, 171 (1964).
36. M. V. Lakshmikantham und M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **45**, 2632 (1980).
37. E. M. Engler und V. V. Patel, *J. Org. Chem.*, **40**, 387 (1975).
38. E. Meinetsberger, A. Schöffner und H. Behringer, *Synthesis*, 802 (1977).
39. R. Mayer, *Chem. Ber.*, **90**, 2362 (1957); R. Mayer, W. Broy und R. Zahradnik, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **8**, 219 (1967).
40. H. Hartmann, *Z. Chem.*, **9**, 146 (1969).
41. H. Poleschner, *Z. Chem.*, im Druck.
42. F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel und E. W. Southwick, Jr., *J. Org. Chem.*, **39**, 3608 (1974).
43. D. Leaver, W. A. H. Robertson und D. M. McKinnon, *J. Chem. Soc.*, 5104 (1962).