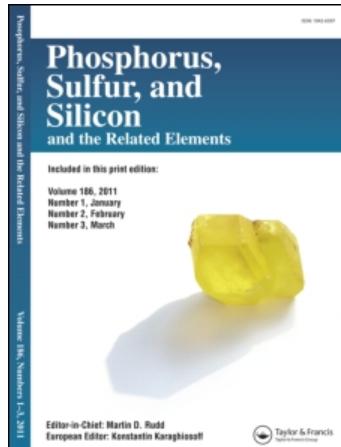


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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 6π-KATIONEN

Helmut Poleschner^a; Reiner Radeglia^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 Radeglia, Reiner(1987) '¹H-, ¹³C- UND ⁷⁷SE-NMR-STUDIE AN SCHWEFEL- UND SELEN- HALTIGEN CYCLISCHEN 6π-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-, ¹³C- UND ⁷⁷SE-NMR-STUDIE AN SCHWEFEL- UND SELEN-HALTIGEN CYCLISCHEN 6 π -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, ¹³C and ⁷⁷Se NMR chemical shifts for 1,3-dithiolium, 1,3-thiaselenonium and 1,3-diselenonium 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 ¹³C shift effects for the following series of compounds: (a) thiotropone, ethylthiotropylum cation and tropylum cation; the iso- π -electronic heterocycles (b) thiopyrane-2-thione, 2-ethylthiothiopyrylum cation and the thiopyrylum 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 (¹³C), δ (⁷⁷Se) and δ (¹³C) and δ (¹³C) and δ (¹³C) (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 ⁷⁷Se/¹³C shift correlations show, that δ (⁷⁷Se) of double coordinated selenium atoms is determined by the $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ term in the contribution of paramagnetic screening σ_p (⁷⁷Se).

Es werden die ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-chemischen Verschiebungen der in 4/5-Position unsubstituierten 1,3-Dithiolium-, 1,3-Thiaselenonium- und 1,3-Diselenonium-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 ¹³C-Verschiebungseffekte beim Übergang von den Thionen über die SEt-substituierten Kationen zu den Kation-Grundverbindungen in der Reihe Thiotropon/Ethylthiotropylumion/Tropylumion und der jeweiligen iso- π -elektronischen Schwefelheterocyclen Thiopyran-2-thion/2-Ethylthiothiopyrylumion/Thiopyrylumion, 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 (¹³C), δ (⁷⁷Se) und δ (¹³C) sowie δ (¹³C) und δ (¹³C) 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 ⁷⁷Se/¹³C-Verschiebungskorrelationen zeigen, daß für δ (⁷⁷Se) zweifach koordinierter Selenatome der $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Term im σ_p (⁷⁷Se)-Verschiebungsbeitrag entscheidend ist.

*Author to whom all correspondence should be addressed.

TABELLE I
 ^1H - ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-chemische Verschiebungen der 1,3-Dithiolium-, 1,3-Thiaselenonium- und 1,3-Diceloniump-Salze 1-12 (in ppm, gegen TMS bzw.
 Me_2Se , Lösungsmittel: CD_3CN)

X	Y	R	C-2	C-4	C-5	C-1'	C-2'	H-2	H-4	H-5	H-1'	H-2'	$\text{Se}-1/3$	SeEt
1	S	S	H	180.5	145.9	—	—	11.23 ^a	9.24	—	—	—	—	—
2	S	S	SeCH_2CH_3	199.2	143.1	143.1	32.4	14.1	—	8.75	8.75	3.71	1.68	—
3	S	S	SCH_2CH_3	207.0	139.5	139.5	37.0	12.6	—	8.55	8.55	3.63	1.56	—
4	S	S	$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	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_2CH_3	207.7	149.2	142.1	34.1	13.7	—	9.35 ^c	8.75	3.71	1.69	1035.7 ^f
7	S	Se	SCH_2CH_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	$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	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	—	13.18 ^e	10.03	—	—	1102.6
10	Se	Se	SeCH_2CH_3	215.4	148.2	149.2	36.9	13.4	—	9.40	9.40	3.72	1.70	1043.9
11	Se	Se	SCH_2CH_3	221.6	144.4	144.4	42.2	12.0	—	9.18	9.18	3.56	1.58	1003.6
12	Se	Se	$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	198.0	129.3	129.3	59.0	65.5	—	8.12	8.12	3.7	... 4.0	722.6

^a $^4J_{2,4/5} = 2.0 \text{ Hz}$
^b $^4J_{2,4} = 1.3 \text{ Hz}$; $^4J_{2,5} = 2.0 \text{ Hz}$; $^3J_{4,5} = 5.9 \text{ Hz}$.

^c $^3J_{2,4} = 6.5 \text{ Hz}$.
^d $^3J_{4,5} = 7.0 \text{ Hz}$.

^e $^4J_{2,4/5} = 1.5 \text{ Hz}$.
^fLit.

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	—	—
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

^a δ (¹H) (CD₃CN): 10.52 (H-3), 8.87 (H-4), ³J_{H,H} = 5.0 Hz (diese Arbeit).

^b δ (¹H)- und δ (¹³C)-Werte nach Lit.³¹, δ (¹H) (CD₃CN): 10.08 (H-3), 8.87 (H-2), 9.05 (H-4).

^c Zuordnung unsicher.

^d δ (¹³C)-Werte nach Lit.¹⁵, δ (¹H): 9.29 (CD₃CN) Lit.³².

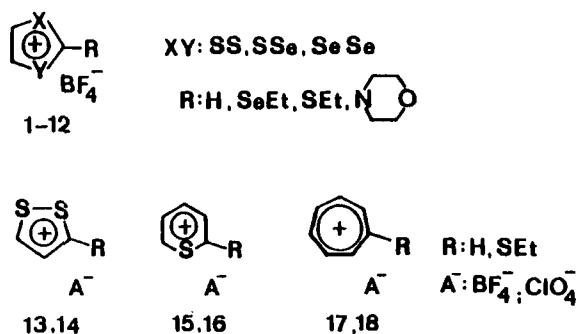
EINLEITUNG

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-Dithiolium-ions durch Ersatz der Ring-Schwefelatome gegen Selen⁵ und durch Variation der Substituenten in 2-Stellung (H, SeEt, SEt, NO) 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-Thiaselenonium- und 1,3-Di-selenonium-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, NO eine zunehmende Hochfeldverschiebung (Inkreme nte s. Tabelle III). Für die Salze **1-12** besteht zwischen den ¹H- und den ¹³C-Verschiebungswerten der Methingruppierungen der



SCHEMA 1

TABELLE III
¹³C- und ⁷⁷Se-Inkrementen in Abhängigkeit vom Substituenten R

Pos.	R : H → SeEt	SeEt → SEt	SEt → 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 δ (¹³C)/ δ (¹H)) 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 ¹³C-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 ¹³C/¹H-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 ⁷⁷Se-NMR-Signale der Ring-Selenatome der Thiaselenonium- und Diselenonium-Salze **5-12** werden durch die Substituenten

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

Zwischen den ⁷⁷Se-1/3-Verschiebungswerten und der π -Ladungs-kontrollierten Lage der ¹³C-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 ⁷⁷Se-NMR-chemische Verschiebung zweifach koordinierter Selenatome über den $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Term im für Selen relevanten paramagnetischen Verschiebungsbeitrag σ_p (⁷⁷Se)^{6a,19} von der Ladungsdichte kontrolliert wird.

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

Diese Aussage wird durch gefundene Beziehungen zwischen δ (⁷⁷Se) und CNDO-Ladungsdichten bei Selenophenen²⁰⁻²² sowie durch lineare Korrelationen zwischen δ (⁷⁷Se) und der Elektronegativität von X in CF₃SeX¹⁹ bzw. zwischen δ (⁷⁷Se) und δ (¹³C) 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	$S-^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$	$^{13}\text{C}-a$	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	$^{77}\text{SeEu}$	$^{13}\text{C}-2$	5.54	-545.1	0.9984	3 (2, 6, 10)

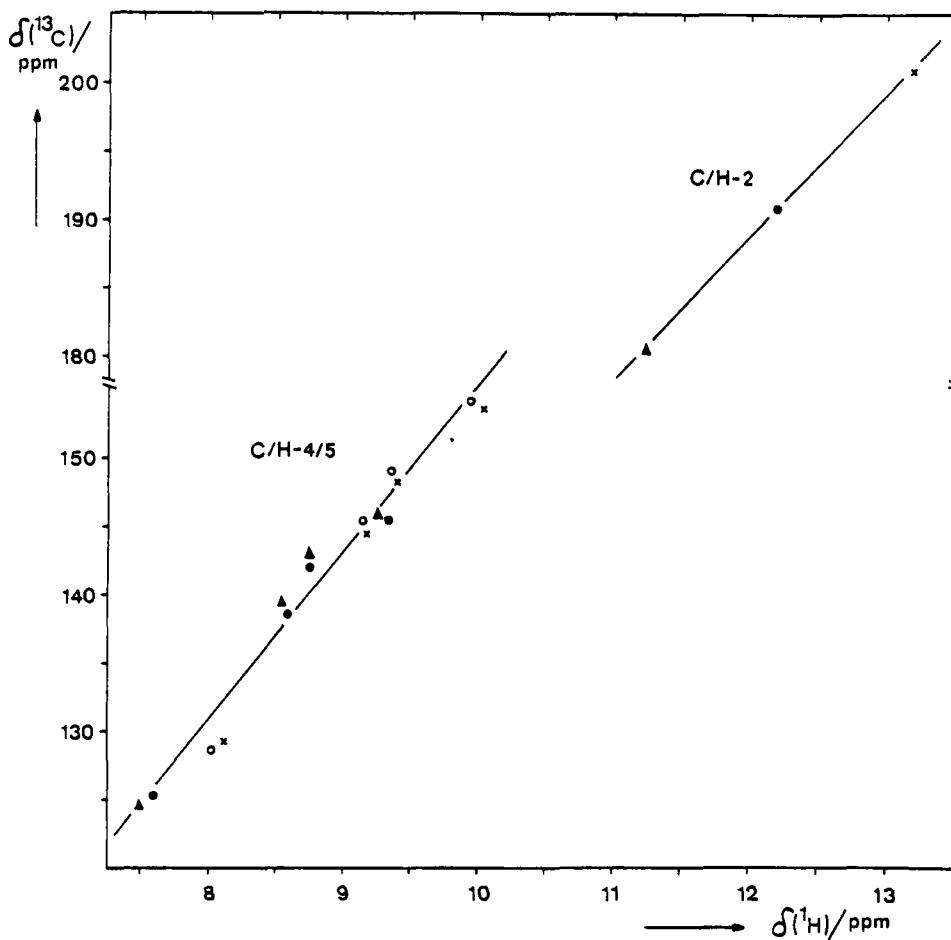


ABBILDUNG 1 Lineare Korrelationen zwischen den ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Methingruppen in 4/5- und 2-Position
 XY: SS (\blacktriangle); SSe Pos. 4 (\circ), Pos. 5 (\bullet); SeSe (\times).

Die Substituentenabhängigkeit der ¹³C-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 ¹³C-Verschiebungen für C-4/5 einerseits und—zumindest bis zur SEt-Gruppe—for 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-

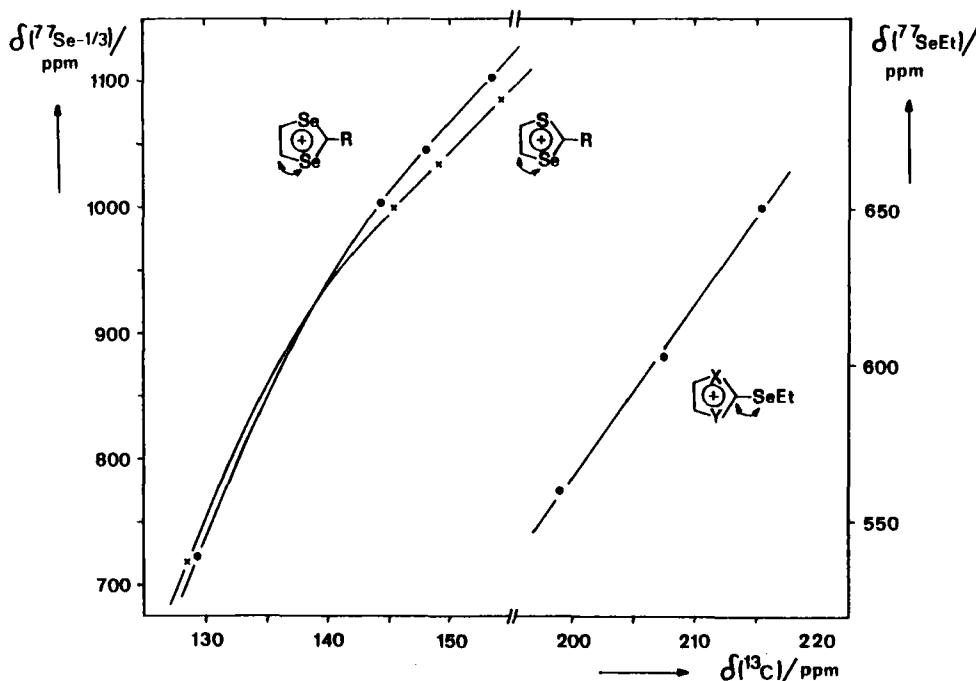
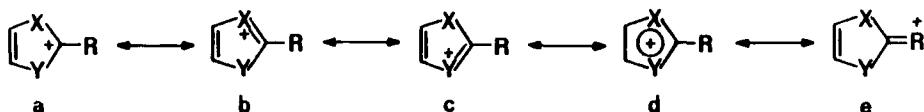


ABBILDUNG 2 Beziehungen zwischen ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-chemischen Verschiebungen von C-Se-Strukturteilen: für C-4/Se-1/3 in Abhängigkeit vom Substituenten R (5–12) und für C-2/SeEt in Abhängigkeit von der Ringstruktur (2, 6, 10).



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 $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 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

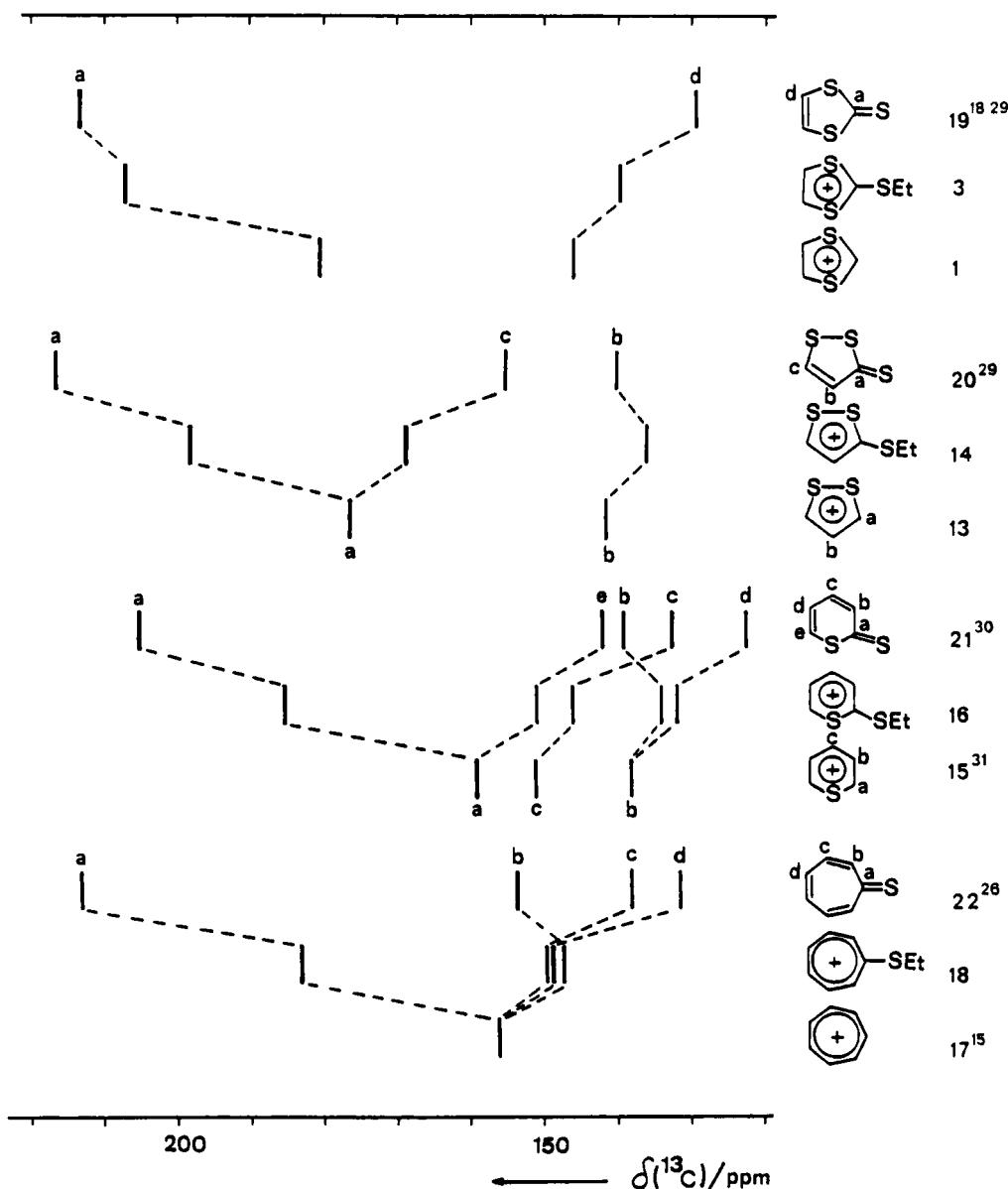


ABBILDUNG 3 ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **3** und **13-22** als Strichdiagramm (nur Ring-C-Atome) sowie Angabe der in der Reihe Thion, SEt-substituiertes und unsubstituiertes Kation auftretenden Verschiebungseffekte.

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 $\sum Q_{AB}$ 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** → **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 ¹³C/¹H-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 verschiedenen starken Beiträgen des σ -Bindungsgerüstes und damit im Einfluß der Gesamtladung auf δ (¹³C) zu suchen. Eine wesentlich bessere Korrelation besteht unter Einbeziehung der Verbindungen **3**, **14**, **16**, **18**, **7** und **11** zwischen den S—¹³CH₂CH₃- und ¹³C-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 sucessive gegen Selen, so erfolgt Tieffeldverschiebung sowohl der Signale Selen-benachbarter Ring-C-Atome (¹³C-2, ¹³C-4/5) als auch der Substituentensignale (S—¹³CH₂CH₃, Se—¹³CH₂CH₃, N(¹³CH₂CH₂)₂O und ⁷⁷SeEt). Dieser Effekt wurde z.B. für den Übergang von 2-Alkyl-1,3-dithiolium- zu 2-Alkyl-1,3-diselenolumsalzen,⁵ vom Thiopyrylium- zum Selenopyryliumion (C-2),³¹ vom 2-Methyl-3-ethyl-benzthiazolium- zum entsprechenden Benzeselenazoliumsalz (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 ¹³C-2-Resonanzen in der Reihe der Substituenten R = H, SeEt, SEt, NO 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 Inkremeante in Tabelle V.

Die ¹³C-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 ¹³C/¹H-4/5 diskutiert—im Wesentlichen eine Änderung der π -Elektronendichte die Verschiebungänderung hervorruft. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle die für alle Methingruppen der Salze **1–12**, **13**, **15** und **17** bestehende gemeinsame lineare ¹³C/¹H-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 Verschiebungänderungen für die Gesamt moleküle unterstreicht. Die Tieffeldverschiebung der ⁷⁷Se-Resonanzen des SeEt-Restes in 2-Stellung durch Variation der Ringstruktur wird durch die in Tabelle V angegebenen Inkremeante beschrieben; jedes eintretende Selenatom bringt einen etwa gleichgroßen Beitrag.

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

TABELLE V

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

R \ Pos.:	C-2		C-4	C-5	C-4	C-5	C-5 → C-4
	XY:	SS → SSe	SSe → SeSe	SS → SSe	SS → SSe	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

$$^a \Delta \delta_{^{77}\text{SeEt}}^{\text{SS} \rightarrow \text{SSe}} = 42.7 \text{ ppm}, \Delta \delta_{^{77}\text{SeEt}}^{\text{SSe} \rightarrow \text{SeSe}} = 47.2 \text{ ppm}.$$

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 Verschiebungssänderungen 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-Thiaselenonium-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 Selens 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-tetrafluoroborat in 1,2-Dichlorethan (30 min röhren 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 **20**³⁸ 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-selon, 1,3-Thiaselenol-2-selon (durch Reaktion von **3** bzw. **7** mit Selenwasserstoff in Methanol bei 0°C) bzw. 1,3-Diselenol-2-selon⁴¹ 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 H₂O₂ in AcOH, Zugabe von Ac₂O und HBF₄ und Fällung mit Ether, Reinigung durch Umfällung aus Acetonitril/Essigester.

Die ¹H- und ¹³C-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 ⁷⁷Se-NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker WP 200-Spektrometer bei 38.3 MHz (zu den detaillierten Meßbedingungen s. Lit.¹⁷). Die ⁷⁷Se-chemischen Verschiebungen sind auf Me₂Se bezogen. Für alle Messungen diente CD₃CN als Lösungsmittel.

LITERATUR

- (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).
- K. Fabian, H. Hartmann, J. Fabian und R. Mayer, *Tetrahedron* **27**, 4705 (1971).
- K. Sakamoto, N. Nakamura, M. Oki, J. Nakayama und M. Hoshino, *Chem. Lett.*, 1133 (1977).
- G. A. Olah und J. L. Grant, *J. Org. Chem.* **42**, 2237 (1977).
- U. Timm, U. Plückens, H. Petersen und H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1303 (1979).
- Übersichten zur ⁷⁷Se-NMR: (a) C. Rodger, N. Sheppard, H. C. E. Mc Farlane 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**, 196500c (1985).
- I. Johannsen und H. Eggert, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1240 (1984).
- H. Dusdeck, P. Wagner und S. Gegner, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1205 (1985).
- 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).
- 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).
- H. Poleschner, R. Radeglia und H. Meyer, *Org. Magn. Reson.*, **22**, 480 (1984).
- E. M. Engler und V. V. Patel, *Tetrahedron Lett.*, **1259** (1975).
- H. Spiesecke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, **468** (1961).
- R. Radeglia, *J. prakt. Chem.*, **315**, 1121 (1973); H. Hartmann und R. Radeglia, *J. prakt. Chem.*, **317**, 657 (1975).
- K. Takeuchi, Y. Yokomichi, Y. Kubota und K. Okamoto, *Tetrahedron*, **36**, 2939 (1980).
- R. Radeglia, *J. prakt. Chem.*, **317**, 825 (1975).
- H. Baumann und H. Olsen, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2202 (1980).
- H. Poleschner, R. Radeglia und E. Fanghänel, *J. prakt. Chem.*, **323**, 737 (1981).
- W. Gombler, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 535 (1981).
- I. A. Abronin, A. Z. Djumanazarova, V. P. Litvinov und A. Konar, *Chem. Scr.*, **19**, 75 (1982).
- 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).
- S. Gronowitz, I. Johnson und A-B. Hörfeldt, *Chem. Scr.*, **8**, 8 (1975).
- 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).
- D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 499 (1979).
- R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.*, **7**, 209 (1967).
- H. Poleschner und R. Radeglia, *Phosphorus Sulfur*, **25**, 193 (1985); (δ (¹³C)) **22**: 213.14; 153.47; 138.29; 131.54 ppm.
- H-O. Kalinowski und H. Kessler, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 305 (1974); **7**, 128 (1975).
- G. Maas und B. Singer, *Chem. Ber.*, **116**, 3659 (1983).
- U. Plavac, I. W. J. Still, M. S. Chauhan und D. M. Mc Kinnon, *Can. J. Chem.*, **53**, 836 (1975); (δ (¹³C)) **19**: 213.3; 129.4 ppm; **20**: 216.7; 155.1; 140.2 ppm.
- W. V. Turner und W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.*, **39**, 1935 (1974); (δ (¹³C)) **21**: 205.2; 141.8; 139.3; 132.6; 122.7 ppm.
- P. Sandor 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. Schöffer und H. Behringer, *Synthesis*, 802 (1977).
39. R. Mayer, *Chem. Ber.*, **90**, 2362 (1957); R. Mayer, W. Broy und R. Zahradník, *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. Mc Kinnon, *J. Chem. Soc.*, 5104 (1962).