Kernresonanz-Untersuchungen von 1.2.3-Selenadiazolen

Nuclear Magnetic Resonance of 1,2,3-Selenadiazoles

Herbert Meier*, Johannes Zountsas und Oswald Zimmer

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **36b**, 1017–1022 (1981); eingegangen am 16. April 1981

NMR Spectra, 1,2,3-Selenadiazoles, ^{77}Se Coupling

A ^1H and ^{13}C NMR spectroscopical study is performed on the basis of 37 1,2,3-selenadiazoles. Besides the discussion of chemical shifts and coupling constants of ^1H and ^{13}C , selenium satellites were measured providing $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ and $^{13}\text{C}^{77}\text{Se}$ coupling constants.

1.2.3-Selenadiazole haben in den letzten Jahren als Zwischenstufen für die Synthese von Alkinen, Chinonen, Selen-Heterocyclen, Selenoketenen und ihren Derivaten sehr stark an Bedeutung gewonnen [1–16]. Darüber hinaus beanspruchen sie auch pharmazeutisch-medizinisches Interesse [17, 18]. Eine eingehende spektroskopische Charakterisierung zur Analytik dieser Verbindungsklasse erschien uns daher wünschenswert. Wir haben uns besonders ausführlich mit den ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren befaßt.

Infolge des natürlichen Gehalts von 7,6% ^{77}Se mit der Kernspinquantenzahl 1/2 findet man in den NMR-Spektren Selen-Satelliten, die häufig eine wertvolle Hilfe bei der Signalzuordnung darstellen.

Tab. I. Kopplungsmatrix von 1.2.3-Selenadiazol 1 ($|J|$ in Hz).

	$^1\text{H-4}$	$^1\text{H-5}$	$^{13}\text{C-4}$	$^{13}\text{C-5}$	^{77}Se
$^1\text{H-4}$	–	3,8	191,1	13,2	$\leq 6,0$
$^1\text{H-5}$	3,8	–	9,2	191,7	39,3
$^{13}\text{C-4}$	191,1	9,2	–	–	27,9
$^{13}\text{C-5}$	13,2	191,7	–	–	136,8
^{77}Se	$\leq 6,0$	39,3	27,9	136,8	–

Tab. II. Kopplungsmatrix von 4-Methyl-1.2.3-selenadiazol 2 ($|J|$ in Hz).

	$^1\text{H-5}$	$^1\text{H}_3\text{C}$	$^{13}\text{C-4}$	$^{13}\text{C-5}$	$^{13}\text{CH}_3$	^{77}Se
$^1\text{H-5}$	–	0,9	13,9	190,0	$\leq 3,0$	41,1
$^1\text{H}_3\text{C}$	0,9	–	6,9	4,4	128,5	$\leq 6,5$
$^{13}\text{C-4}$	13,9	6,9	–	–	–	27,5
$^{13}\text{C-5}$	190,9	4,4	–	–	–	132,2
$^{13}\text{CH}_3$	$\leq 3,0$	128,5	–	–	–	$\leq 20,0$
^{77}Se	41,1	$\leq 6,5$	27,5	132,2	$\leq 20,0$	–

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Meier.
0340-5087/81/0800-01017/\$ 01.00/0

Tab. III. Kopplungsmatrix von 5-Methyl-1.2.3-selenadiazol 3 ($|J|$ in Hz).

	$^1\text{H-4}$	$^1\text{H}_3\text{C}$	$^{13}\text{C-4}$	$^{13}\text{C-5}$	$^{13}\text{CH}_3$	^{77}Se
$^1\text{H-4}$	–	1,2	186,5	12,6	2,3	$\leq 9,0$
$^1\text{H}_3\text{C}$	1,2	–	4,6	6,8	131,2	4,8
$^{13}\text{C-4}$	186,5	4,6	–	–	–	33,2
$^{13}\text{C-5}$	12,6	6,8	–	–	–	137,3
$^{13}\text{CH}_3$	2,3	131,2	–	–	–	9,1
^{77}Se	$\leq 9,0$	4,8	33,2	137,3	(9,1)	–

Für den Grundkörper 1 und seine beiden Methyl-derivate 2 und 3 sind in den Tabn. I–III die Kopplungsmatrizen wiedergegeben. Neben den ^1H – ^1H - und den ^{13}C – ^1H -Kopplungen wurden vor allem die ^{77}Se – ^1H - und die ^{77}Se – ^{13}C -Kopplungskonstanten gemessen [19]. Fallen die Satelliten bei kleinen J -Werten in den Fuß der Hauptsignale, so können nur mehr obere Grenzen für die entsprechenden Kopplungskonstanten angegeben werden.

Die $^1J_{\text{Se,C}}$ -Kopplung liegt in den 1.2.3-Selenadiazolen zwischen 130 und 140 Hz. Bei der $^2J_{\text{Se,C}}$ -Kopplung ist entscheidend ob sie durch π - oder σ -Bindungen erfolgt, so ist bei 3 $^2J_{\text{Se,C}}$ im Ring über dreimal größer als $^2J_{\text{Se,C}}$ zum Methylkohlenstoff. Die geminale Se–H-Kopplung liegt in der Größenordnung von 40 Hz. Bei den übrigen Kopplungskonstanten fällt die mit rund 190 Hz relativ große $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung der Ringkohlenstoffe und die relativ kleine vicinale H–H-Kopplung bei Verbindung 1 ($^3J_{\text{H,H}} = 3,8$ Hz) auf. Beide Effekte sind auf den

Einfluß der benachbarten Heteroatome zurückzuführen.

Das 1.2.3-Selenadiazol **1** liefert in der ^1H -Resonanz ein AB-System, dessen Hochfeldteil dem Proton an C-4 zuzuordnen ist. Die Methylverbindungen **2** und **3** ergeben jeweils ein AX_3 -Spinmuster mit allylischer Kopplung (Tabn. II und III). Bemerkenswert sind die starken Tieffeldverschiebungen. Zum Vergleich mit den Fünfringheteroaromaten seien die entsprechenden Olefine herangezogen:

Für $\text{R} = \text{H}$ erhält man ein $\Delta\delta$ von 3,2–3,4 ppm und für $\text{R}' = \text{H}$ ein $\Delta\delta$ von 3,8–4,1 ppm. α -ständige Protonen werden bei $\text{R} = \text{CH}_3$ oder CH_2 um $\Delta\delta = 1,1$ –1,2 ppm und bei $\text{R}' = \text{CH}_3$ oder CH_2 um $\Delta\delta = 0,8$ –1,1 ppm verschoben. Die hohe Elektronegativität der Heteroatome und der Anisotropieeffekt des Fünfringheteroaromaten bewirken also bei den Ringprotonen einen stärkeren diatropen Shift auf der „Selseite“, während bei den α -ständigen Protonen der größere diatrophe Shift auf der „Stickstoffseite“ festzustellen ist. Einen Überblick über die ^1H -Verschiebungen von **1–3**, 4-Methyl-5-

Tab. IV. ^1H -Absorptionen der 1.2.3-Selenadiazole **1–5** (in CDCl_3 , δ -Werte bez. TMS als int. Standard).

Verbindung	C-4	C-5
1	8,69	9,39
2	2,83	8,83
3	8,25	2,73
4	2,66	2,91 1,36
5	3,16 1,84 0,98	8,81

Abb. 1. Vergleich der ^{13}C -Absorptionen der Cycloalkeno-1.2.3-selenadiazole $\circ$ und der entsprechenden *cis*-Cycloalkene $\bullet$ (δ -Werte in CDCl_3 , bez. TMS als int. Standard).

ethyl-1.2.3-selenadiazol (**4**) und 4-Propyl-1.2.3-selenadiazol (**5**) gibt die Tab. IV.

Zur spektroskopischen Identifizierung von 1.2.3-Selenadiazolen sind besonders die ^{13}C -Absorptionen geeignet. Zieht man wieder den Vergleich mit entsprechend substituierten *cis*-Olefinen heran, dann stellt man fest, daß C-4 und C-5 um 20 bis 40 ppm tieffeldverschoben sind. Der Effekt ist im allgemeinen bei C-4 etwas stärker ausgeprägt als bei C-5. In Abb. 1 ist am Beispiel der Cycloalkeno-1.2.3-selenadiazole der Vergleich mit den Cycloalkenen gleicher Ringgrößen besonders prägnant: beide Verbindungsreihen zeigen für $n = 5, \dots, 8$ einen „Zick-Zack-Effekt“.

In der Tab. V haben wir die ^{13}C -Daten von zahlreichen mono-, bi- und polycyclischen 1.2.3-Selenadiazolen zusammengestellt, woran Substituenteneinflüsse auf die ^{13}C -Verschiebungen ersichtlich werden.

Tab. V. ^{13}C -Absorptionen von 1.2.3-Selenadiazolen (δ -Werte in CDCl_3 bez. TMS als int. Standard).

Verbindung		C-N	C-Se	Übrige ^{13}C -Kerne
	1 [22]	147,1	143,7	
	2 [22]	157,5	138,0	14,0
	8 [22]	147,6	160,8	13,1
	4 [23]	162,3	154,5	21,9, 17,8, 12,7
	5 [23]	163,5	137,6	31,4, 23,0, 13,5
	6 [24]	170,1	162,2	29,1, 25,6
	7 [24]	157,4	155,6	25,2, 23,2, 21,9
	8 [24]	163,4	160,6	31,5, 28,9, 26,9, 26,9, 26,3
	9 [24]	161,0	159,2	31,6, 30,4, 26,4, 25,8, 25,4, 25,2
	10 [25]	160,4	159,9	31,8, 27,6, 26,2, 26,0, 25,8, 25,5, 20,5, 19,9
	11 [26]	161,1	159,7	32,0, 27,8, 25,0, 24,8, 24,5, 24,5, 24,3, 23,6, 22,6, 21,9
	12 [7]	160,5	159,6	70,2 (CHOH), 38,7, 35,8, 26,5, 26,1, 22,6
	18 [7]	160,4	157,9	211,7 (CO), 48,5, 40,3, 27,2, 25,7, 22,2
	14 [7]	160,2	158,5	60,3 (CHCl), 39,9, 35,5, 26,8, 26,1, 23,5

Tab. V (Fortsetzung).

Verbindung		C-N	C-Se	Übrige ^{13}C -Kerne
15 [8]	160,1	158,3	169,8 (CO), 73,4 (CH-O), 35,4, 32,5, 26,1, 25,7, 22,2, 21,0 (CH ₃)
16 [13]	160,5	152,5	55,9/55,6 (CHBr), 30,7, 28,6, 27,6, 25,4
17 [13]	159,5	158,3	135,8 (C-5), 119,9 (C-4), 28,8, 26,5, 25,6, 22,7
18 [13]	159,0	153,2	135,3 (C-8), 118,0 (C-9), 27,6, 26,4, 24,1, 22,4
19 [13]	159,2	158,9	130,4/126,9 (C-7/8), 26,7, 25,9, 25,4, 24,0
20 [13]	159,4	158,8	129,3/127,1 (C-6/7), 27,8, 27,6, 27,4, 25,5
21 [9]	155,4	153,4	138,3/136,5 (C-5/8), 120,2/118,4 (C-4/9), 27,3, 26,5
22 [27]	159,6	154,1	135,0, 129,2, 125,0, 118,4, 27,7, 26,8
23 [15]	162,7	156,2	139,7 (C-5), 119,1 (C-4), 30,9, 27,1, 26,7, 26,3, 25,4, 25,4, 25,3, 25,3
24 [23]	159,5	158,2	136,3 (C-5), 119,1 (C-4), 30,7, 30,7, 26,5, 24,9, 24,0, 23,8, 23,4, 23,4
25 [16]	160,3	158,9	28,1, 27,2, 21,5, 18,9 (C-7), 16,7 (C-8), 12,4 (C-9)
26 [16]	165,0	159,4	30,5, 30,2, 28,3, 26,7, 19,4 (C-6), 13,2 (C-4), 10,8 (C-5)

Tab. V (Fortsetzung).

Verbindung		C-N	C-Se	Übrige ^{13}C -Kerne
27 [28, 29]	169,3	162,9	197,9 (CO), 141,9, 127,5, 125,4, 119,9, 116,9, 112,5
28 [28]	157,8	155,6	133,7, 129,5, 128,2, 128,0, 127,5, 125,0, 28,3, 24,1
29 [28]	159,8	159,4	140,2, 132,4, 129,8, 129,5, 128,5, 126,8, 32,6, 31,6, 25,1
30 [28]	161,9	159,5	141,9, 131,1, 130,1, 129,8, 129,4, 126,0, 32,4, 29,5, 26,5, 25,8
31 [28]	167,2	160,0	145,1, 137,0, 128,6, 127,8, 125,8, 124,8, 30,0
32 [28]	157,4	154,9	134,8, 134,8, 131,3, 129,9, 128,3, 127,6, 28,8, 23,0
33 [30]	159,8	159,3	139,0, 138,7, 131,9, 131,4, 131,0, 131,0, 130,5, 130,3, 129,4, 128,8, 126,0, 126,0, 34,9, 33,5
34 [31]	160,3	157,5	135,6, 135,6, 135,4, 134,2, 134,2, 133,8, 132,9, 131,1, 130,7, 129,9, 128,9, 128,9

Tab. V (Fortsetzung).

Verbindung		C-N	C-Se	Übrige ^{13}C -Kerne
35 [32]	164,2	151,9	26,7, 25,9
36 [33]	159,1	157,1	30,5, 26,3
37 [31]	160,5	157,6	132,5, 132,0, 130,7, 129,9, 129,8, 129,3

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Geräte HFX 90 und WP 80 der Firma Bruker Physics. Die Messungen wurden in CDCl_3

durchgeführt. Die angegebenen δ -Werte beziehen sich auf TMS als internem Standard.

Der synthetische Zugang zu den 1.2.3-Selenadiazolen **1–37** ist bei der jeweiligen Verbindungsnummer in Tab. V zitiert.

- [1] H. Meier u. K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **89**, 876 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 835 (1977) und dort zit. Lit.
- [2] A. Krantz u. J. Laurenzi, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4842 (1977).
- [3] A. Shafiee, I. Lalezari, M. Mirrashed u. D. Nercesian, *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 567 (1977).
- [4] A. Shafiee, I. Lalezari u. F. Savabi, *Synthesis* **1977**, 764.
- [5] F. Malek-Yazdi u. M. Yalpani, *Synthesis* **1977**, 328.
- [6] H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn u. H. Meier, *Synthesis* **1978**, 536.
- [7] H. Meier u. H. Petersen, *Synthesis* **1978**, 596.
- [8] H. Petersen u. H. Meier, *Chem. Ber.* **111**, 3423 (1978).
- [9] H. Meier, T. Echter u. H. Petersen, *Angew. Chem.* **90**, 997 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 492 (1978).
- [10] A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak u. H. Svanholt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 99.
- [11] U. Timm, U. Plücken, H. Petersen u. H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 1303 (1979).
- [12] H. Gugel u. H. Meier, *Chem. Ber.* **113**, 1431 (1980).
- [13] H. Petersen u. H. Meier, *Chem. Ber.* **113**, 2383 (1980).
- [14] R. Schulz u. A. Schweig, *Angew. Chem.* **92**, 52 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 69 (1980).
- [15] H. Meier, H. Petersen u. K. Kolshorn, *Chem. Ber.* **113**, 2398 (1980).
- [16] H. Meier, C. Schulz-Popitz u. H. Petersen, *Angew. Chem.* **93**, 286 (1981).
- [17] I. Lalezari, A. Shafiee, J. Khorrami u. A. Soltani, *J. Pharm. Sci.* **67**, 1336 (1978).
- [18] R. N. Hanson u. M. A. Davis, *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 1245 (1980).
- [19] Die Informationen über ^{77}Se in der Kernresonanz sind noch relativ spärlich. Vgl. z.B. Lit. [20] und [21] und dort zitierte Arbeiten.
- [20] H. Kolshorn u. H. Meier, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 338.
- [21] G. Llabrès, M. Baiwir, J.-L. Piette u. L. Christiaens, *Org. Magn. Reson.* **15**, 152 (1981).
- [22] I. Lalezari u. A. Shafiee, *J. Org. Chem.* **36**, 2836 (1971).
- [23] Unveröffentlicht.
- [24] H. Meier u. E. Voigt, *Tetrahedron* **28**, 187 (1972).
- [25] E. Müller u. G. Odenigbo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1435; *Chem.-Ztg.* **97**, 662 (1973).
- [26] I. Lalezari, A. Shafiee u. M. Yalpani, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 1411 (1972).
- [27] N. Hanold, Diplomarbeit Tübingen 1979.
- [28] H. Meier, M. Layer, W. Combrink u. S. Schniepp, *Chem. Ber.* **109**, 1650 (1976).
- [29] Die in Lit. [28] gegebene Signalzuordnung ist zu korrigieren.
- [30] H. Meier u. H. Gugel, *Synthesis* **1976**, 338.
- [31] M. Lorch, Dissertation Tübingen 1980.
- [32] E. Laping, Staatsexamensarbeit Tübingen 1977.
- [33] H. Petersen, Diplomarbeit Tübingen 1977.