

Robert Faure*, Jean-Pierre Galy, Emile-Jean Vincent et José Elguero

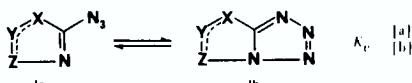
Laboratoires de Chimie Organique Physique et de Chimie Moléculaire, Université d'Aix-Marseille III,
rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France

Reçu le 31 Janvier 1977

Les effets de substituant sur l'équilibre azido/tétrazole ont été étudiés par résonance magnétique du proton dans deux solvants deutériés (chloroforme et diméthylsulfoxyde) dans le cas des azidothiazoles, benzothiazoles, thiadiazoles et isoxazoles. Pour les dérivés du thiazole, on trouve une excellente relation de Hammett, aussi bien pour les substituants en position 4 qu'en position 5.

J. Heterocyclic Chem., 14, 1299 (1977)

Dans nos précédentes études (2-4) traitant de la tautométrie azide \rightleftharpoons tétrazole dans la série des hétérocycles pentagonaux (**1a** \rightleftharpoons **1b**) nous avons d'abord montré la grande influence de la polarité et de la basicité du solvant sur le déplacement de l'équilibre (2), puis nous avons réalisé des études dipolométriques et thermodynamiques sur ce type de tautométrie (3,4).



Le but du présent travail est d'étudier d'une manière quantitative les effets de substituants sur la position de l'équilibre azido/tétrazole. En série pentagonale cet équilibre a fait l'objet d'un certain nombre de travaux en ir (5-8). Toutefois les résultats obtenus ne sont que de nature qualitative et aucune valeur de la constante d'équilibre n'a été publiée; de plus cette méthode spectroscopique ne permet pas de déceler de faibles quantités de forme tétrazole, puisque, dans ce cas, les bandes d'absorption de l'hétérocycle cachent habituellement celles de la forme tétrazole (9).

La conclusion que l'on peut tirer des travaux précédents est la suivante: les substituants à caractère électron-donneur déplacent l'équilibre vers la forme tétrazole, les substituants électron-attracteur vers la forme azide. Nous allons montrer que ceci reste valable en série thiazolique, mais que la sensibilité à la nature du substituant dépend de sa position, 4 ou 5, sur le cycle.

Réultats.

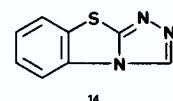
Les paramètres magnétiques (déplacements chimiques et constantes de couplage) ainsi que les constantes d'équilibre sont rassemblés dans les tableaux I à V.

Lors d'un précédent travail (2), nous avions déjà discuté du problème de l'attribution des déplacements chimiques des protons de l'azido-2-thiazole (**1a**), du thiazolo[2,3-e]tétrazole (**1b**) et des dérivés méthylés correspondants. Dans le cas des structures halogénées (**5**) et (**6**) une seule forme est présente en solution chloroformique; le spectre ir de cette solution indique qu'il s'agit de la forme azide. Lorsqu'on observe les deux

tautomères [composés (**5**) et (**6**) dans le diméthylsulfoxyde et dérivé (**7**)] le problème de l'attribution des signaux a été résolu en se basant sur l'hypothèse que les raies de résonance de la forme tétrazole absorbent à des fréquences plus élevées que celles de la forme azide (2).

Contrairement aux conclusions de Pochinok et coll. (10) la nitration du phénol-4 azido-2 thiazole ne conduit pas au nitro-5 phénol-4-azido-2 thiazole, mais se produit sur le cycle benzénique; en effet la partie aromatique du spectre du composé **8** est typique d'un système du type AA'BB' caractéristique d'un benzène paradisubstitué; quel que soit le solvant utilisé, seule la forme azide **8b** est présente en solution.

La rmn à haut champ s'est révélée être une excellente méthode pour l'étude de la tautométrie azide \rightleftharpoons tétrazole appliquée à des systèmes benzohétérocycliques, particulièrement lorsque les deux tautomères coexistent en solution (11). En effet, à 250 MHz, l'analyse des spectres des composés **9a** et **9b** est simplifiée. Quant à l'attribution des signaux, nous l'avons réalisée par comparaison avec les données de la littérature concernant d'une part des dérivés du benzothiazole (12,13), et d'autre part le triazolo[3,4-*b*]benzothiazole (**14**) (14,15).



Le nitration de **9** (16), comme d'ailleurs celle de **14** (14), conduit au dérivé nitré en para de l'atome de soufre, contrairement à ce que l'on observe en série benzothiazolique (17), où l'on obtient le dérivé nitré en meta. Nous avons expliqué (14) cette différence de réactivité par un caractère moins "aromatique" du composé **14**, explication qui demeure valable dans le cas de **9b**. Comme on pouvait s'y attendre ce dérivé nitré **10** existe essentiellement sous forme azide.

En ce qui concerne les signaux du méthyl-5 azido-2 thiadiazole-1,3,4 (**11**), nous avons supposé que le groupement méthyle de la forme tétrazole resonnerait à une fréquence plus élevée que celui de la forme azide, comme en série thiazolique. La seule exception, déjà observée en

Tableau I
Paramètres magnétiques et constantes d'équilibre - Série du thiazole (a)

R_1	R_2	Solvant	Forme Azide				Forme Tétrazole				$T^\circ C$	$K_e = \frac{[a]}{[b]}$	pK_e (b)
			δR_1	δR_2	$J R_1 R_2$	δR_1	δR_2	$J R_1 R_2$	$J R_1 R_2$	$J R_1 R_2$			
1	H	H	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	7.47 7.60	6.99 7.49	3.6 3.55	8.06 8.75	7.40 7.96	4.3 4.35	30	5.70	0.76	
2	CH ₃	H	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	2.33 2.29	6.52 7.00	1.1 1.1	2.66 2.62	6.99 7.57	1.3 1.4	30	0.21	-0.68	
3	H	CH ₃	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	7.09 7.25	2.37 2.39	1.1 1.1	7.80 8.51	2.56 2.54	1.3 1.3	28	0.85	-0.07	
4	CH ₃	CH ₃	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	2.13	2.13	-	2.56 2.54	2.42 2.47	0.7 0.8	30	0.03	-1.52	
5	H	Cl	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	7.12 7.59	- -	- - 9.18	- -	- -	28	0.68	-0.17	
6	H	Br	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	7.32 7.62	- -	- -	8.13 9.13	- -	- -	28	0.05	-1.30	
7	C ₆ H ₅	H	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	(d) (d)	7.14 7.86	- -	(e) 8.28	(d) (d)	- -	20	16.5	1.22	
8	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	Deutériochloroforme DMSO-d ₆	(f) (f)	7.32 7.86	- -	- -	20	1.3	0.11	
										28	≥ 20 (g)	≥ 1.30	
										28	≥ 20 (g)	≥ 1.30	

(a) Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm du TMS et les constantes de couplage en Hz. (b) $pK_e = \log 10 K_e$. (c) Voir texte. (d) La figure de couplage des protons du groupement phényle représente un système de type ABCD. (e) Ce proton résonne dans le massif des protons du groupement phényle de la forme azide. (f) La figure de couplage représente un système de type AA'BB'. (g) Limite de détection d'une forme.

Tableau II

Paramètres magnétiques et constantes d'équilibre. Série du benzothiazole (a)

R	Solvant	Forme (b)	Forme (b)						K_e	pK_e	RMS (d)	
			δ H ₅	δ H ₆	δ H ₇	δ H ₈	J _{5,6}	J _{5,7}	J _{5,8}			
Deuteriochloroforme (f)												
9 H (e)	DMSO-d ₆	a	7.73	7.44	7.31	7.91	8.14	1.22	0.59	7.37	1.22	8.06
		b	8.20	7.66	7.59	7.95	8.21	1.21	0.60	7.54	1.08	8.22
10 NO ₂ (g)	DMSO-d ₆	a	7.82	7.50	7.39	8.02	8.17	1.08	0.55	7.39	1.22	8.05
		b	8.12	7.58	7.52	8.13	8.11	1.07	0.38	7.53	1.12	8.22
Deuteriochloroforme												
10 NO ₂ (g)	DMSO-d ₆	a	8.67	-	8.21	7.86	-	2.38	0.52	-	9.10	≥ 20 (c)
		b	...	-	-	-	...	≥ 1.3
10 NO ₂ (g)	DMSO-d ₆	a	8.60	-	8.23	8.33	-	2.24	0.47	-	9.09	≥ 20 (c)
		b	...	-	-	-	...	≥ 1.3

(a) Les constantes de couplage sont exprimées en Hz et les déplacements chimiques en ppm (TMS référence interne). (b) La numérotation de la forme azide est arbitraire dans le but de simplifier la mise en page. (c) Limite de détection d'une forme dans les conditions opératoires énoncées ci-dessus. (d) Déviation moyenne standard. (e) Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre CAMECA 250 MHz à la température de 20° et ont été analysés au second ordre (figure de couplage ABCD). (f) La solution a été dégazée et la résolution est de 0.1 Hz. (g) Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian NV-14 à la température de 28° et ont été analysés au second ordre (figure de couplage ABC).

Tableau III

Paramètres magnétiques et constantes d'équilibre. Série du thiadiazole-1,3,4 (a)

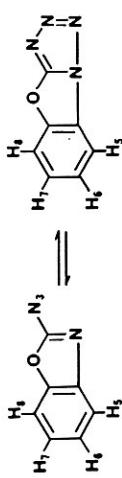
Solvent	Forme Azide δ CH ₃	Forme Thiadiazole δ CH ₃		K_e	pK_e
		Forme Tétrazole	Forme Thiadiazole		
Benzene-d ₆	1.61	1.59	5.6	0.75	
Deuteriochloroforme	2.66	2.85	3.9	0.59	
Méthanol-d ₄	2.70	2.85	0.95	-0.02	
Acetone-d ₆	2.64	2.90	0.5	-0.30	
DMSO-d ₆	2.64	2.85	0.15	-0.82	

(a) Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA-100 à la température de 28°; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (TMS référence interne).

Tableau IV
Paramètres magnétiques et constantes d'équilibre. Série du benzoxazole (a)

Solvant	Forme (b)	Forme (b)								K_e (d)	ρK_e	RMS (c)
		δH_5	δH_6	δH_7	δH_8	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{5,8}$	$J_{6,7}$			
Deutériochloroforme	a	7.36	7.08	7.02	7.17	7.99	1.25	0.67	7.67	1.08	8.35	≥ 20
	b	≥ 20	≥ 1.3
12	a	7.62	7.37	7.33	7.64	8.09	1.25	0.63	7.68	1.08	8.35	≥ 20
	b	0.057
DMSO-d ₆												

(a) Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA-100 à la température de 28°; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (TMS référence interne) et les constantes de couplage en Hz. (b) La nomenclature de la forme azide est arbitraire dans le but de favoriser la mise en page. (c) Déviation moyenne standard. (d) Limite de détection d'une forme dans les conditions opératoires énoncées ci-dessus.



série thiazolique (2), à cette règle est constituée par le cas de la solution benzénique. Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par les résultats de l'ir.

Quant aux dérivés oxygénés 12 et 13, ils ne sont présents en solution que sous la forme azide, et ceci quelle que soit la polarité du solvant. Nous reviendrons dans un prochain article sur le rôle essentiel joué par l'hétéroatome (S, O, NR) dans la détermination de la position de l'équilibre azido-tétrazole. Les déplacements chimiques du proton de l'azido-2 benzoxazole (12a) ont été attribués par comparaison avec les résultats de la littérature (12, 13).

Les constantes d'équilibre ont été déterminées par intégration des signaux correspondants à chaque structure; nous avons montré (2) que l'erreur commise sur le logarithme de la constante d'équilibre pouvait être estimée à 0,08 unités logarithmiques. Lorsqu'on passe d'un solvant à un autre la concentration peut être une autre source d'erreur: en effet cette étude ne peut être homogène car, dans les solvants apolaires ou peu polaires, nous sommes obligés, à cause de la faible solubilité de ces systèmes, de travailler dans des solutions saturées, beaucoup plus diluées.

Discussion.

Série du Thiazole

Diverses études ont été réalisées sur la tautomérisation azide \rightleftharpoons tétrazole en série thiazolique (10,19). L'avantage de la spectroscopie de rmn protonique sur la spectroscopie ir pour ce genre d'études, indépendamment de la possibilité de réaliser des analyses quantitatives, est clairement montré lorsque de faibles quantités de forme tétrazole sont présentes en solution; ainsi Pochinok et coll (10), n'observent pas de forme tétrazole dans la solution chloroformique de 7, tandis que nos résultats indiquent la présence de ce tautomère ($\sim 6\%$).

Dans le tableau I sont rassemblés les paramètres magnétiques et les valeurs des constantes d'équilibre pour la série thiazolique et ceci dans deux solvants deutériés: le diméthylsulfoxyde et le chloroforme. Ce choix de deux solvants n'est pas artificiel mais reflète les conclusions d'un précédent mémoire (2) dans lequel nous avions montré que les effets dus à la substitution par un groupement méthyle dépendaient peu ou pas du tout de la nature du solvant (18). Un tel comportement nous autorise à nous limiter à un ou deux solvants pour une étude sur les effets de substituant.

Une fois effectuée l'étude complète portant sur un seul produit dissous dans le plus grand nombre de solvants, étude réalisée précédemment (2), il suffira d'une seule mesure expérimentale, pour chaque composé dissous dans un quelconque de ces solvants, pour avoir accès à toutes les valeurs des constantes d'équilibre.

Par conséquent, il est même possible de déterminer la

Tableau V

Paramètres magnétiques et constantes d'équilibre. Série du méthyl-5 isoxazole (a)



Solvant	Forme Azide a			Forme Tétrazole b			$K_e = \frac{[a]}{[b]}$
	δ H ₄	δ CH ₃	J _{H₄,CH₃}	δ H ₃	δ CH ₃	J _{H₃,CH₃}	
13 Deutériochloroforme	5,72	2,34	1,2	≥ 50 (b)
DMSO-d ₆	6,15	2,36	1,1	≥ 50 (b)

(a) Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA-100 à la température de 28°; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (TMS référence interne) et les constantes de couplage en Hz. (b) Limite de détection d'une forme dans les conditions opératoires énoncées ci-dessus.

constante d'équilibre dans un solvant pour lequel on n'observe qu'une seule forme; c'est le cas du dérivé bromé **6** qui existe essentiellement sous forme azide dans le deutériochloroforme; à partir des résultats obtenus dans le diméthylsulfoxyde nous pouvons déterminer pK_e _{1→6} (= -0,88), et ainsi calculer les valeurs suivantes relatives à la tautomérie de **6** dans le chloroforme.

$$pK_e: 1,64; K_e: 44; \% \text{ forme tétrazole: } 1\%$$

Le spectre de **6** ayant été enregistré à 100 MHz sur un spectromètre HA-100 travaillant en onde continue, et ce dérivé bromé étant peu soluble dans le chloroforme, le bruit de fond est relativement important et peut cacher la présence du signal de l'autre tautomère. Nous avons alors enregistré le spectre de rmn protonique de **6** sur un XL-100 opérant en transformée de Fourier pour vérifier la validité de ces résultats théoriques. On observe un signal à 8,13 ppm attribuable à la forme tétrazole et le signal de la forme azide à 7,32 ppm. La constante d'équilibre expérimentale ($K_e = 32$, log $K_e = 1,51$) est parfaitement compatible avec la valeur théorique ($K_e = 44$, log $K_e = 1,64$), l'écart entre les deux valeurs étant de l'ordre de l'erreur commise sur la mesure expérimentale.

En série thiazolique, les effets de substituant en position 4 sont bien représentés par la constante de Hammett σ_m et les effets en position 5 par σ_p (20). Dans cette optique nous avons essayé de corrélérer la variation de la constante d'équilibre, déterminée dans le DMSO-d₆, avec les constantes de Hammett correspondantes. Les résultats sont les suivants:

Position 4: $\log K_e = 12.6 (\pm 0.1) \sigma_m; r^2 = 0.9999$; 4 points

Position 5: $\log K_e = 3.75 (\pm 0.03) \sigma_p; r^2 = 0.99989$; 4 points

On peut remarquer que les pentes de ces deux droites, bien que du même signe, sont extrêmement différentes. De ce fait la tautomérie azido \rightleftharpoons tétrazole en série thiazolique dépend non seulement de la nature du substituant mais également de sa position sur le cycle.

On remarque ensuite que les substituants en 5, conduisant à une droite de pente plus faible, vont présenter un domaine d'équilibre beaucoup plus large: les deux formes seront présentes pour un grand nombre de composés, tandis qu'avec les dérivés substitués en position 4 on observera dans la plupart des cas soit la forme azide, soit la forme tétrazole.

Série du Benzothiazole.

Cette série a été beaucoup plus étudiée, mais toujours par ir, principalement à l'état solide, et d'une manière qualitative (9,19,21-24).

L'ensemble des résultats concernant la série benzothiazolique est groupé dans le tableau II; on constate que l'effet d'annelation du cycle thiazolique sur l'évolution de la tautomérie azido \rightleftharpoons tétrazole agit dans le sens d'une stabilisation de la forme tétrazole et que cet effet est à peu près du même ordre de grandeur que celui dû à la méthylation.

Dans le cas du dérivé nitré **10** on observe uniquement la forme azide quel que soit le solvant utilisé.

Série du Thiadiazole-1,3,4.

Certains alkyl-5 azido-2 thiadiazole-1,3,4 ont déjà été décrits dans la littérature par Kanakoa (25), mais cet auteur n'a envisagé l'existence d'un équilibre tautomère ni à l'état solide ni en solution. Par ailleurs, Alemagna et coll. (26) ont montré que le phényl-5 azido-2 thiadiazole-1,3,4 existe uniquement sous forme tétrazole à l'état solide (étude réalisée par spectroscopie ir), mais n'indiquent pas l'existence d'une tautomerie en solution.

Dans ce mémoire nous avons étudié le méthyl-5 azido-2 thiadiazole-1,3,4 et l'ensemble des résultats est donné dans le tableau III. Si à l'état solide ce composé existe uniquement sous forme tétrazole, l'étude par rmn protonique permet de mettre en évidence l'existence d'un équilibre azido/tétrazole qui est d'ailleurs fonction de la nature du solvant.

Si nous comparons les valeurs de la constante d'équilibre

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

du tableau III avec les résultats obtenus dans le cas du méthyl-5 azido-2 thiazole, on note que l'introduction d'un atome d'azote supplémentaire dans le cycle thiazolique déplace l'équilibre vers la forme azide. Il faut noter qu'on observe aussi dans les systèmes hexagonaux azotés une destabilisation de la forme tétrazole lorsqu'on passe de la pyridine à une diazine (5).

Le ΔpK moyen entre les deux dérivés méthylés correspondants au thiazole et au thiadiazole est d'environ -0,7 unités de pK . On constate que l'effet de destabilisation de la forme tétrazole dû au remplacement d'un carbone du cycle par un azote est un peu plus faible que l'effet de stabilisation ($\approx 0,8$ unités de pK) obtenu par une méthylation.

Série du benzoxazole et de l'isoxazole.

A notre connaissance, et si l'on excepte une étude très succincte en ir sur l'azido-2 benzoxazole (23), aucun travail n'a été réalisé sur la tautométrie azide \rightleftharpoons tétrazole dans le cas de structures hétéro-atomiques oxygénées. A l'état solide, l'azido-2 benzoxazole existe uniquement sous forme azide (23). Ce résultat rejoint d'ailleurs ce que nous observons pour le méthyl-5 azido-2 isoxazole (13). En solution, les résultats de rmn (tableaux IV et V) montrent que les formes azides sont seules présentes en solution.

L'effet d'annelation en série oxazolique doit probablement être similaire à celui observé en série thiazolique: de ce fait, la présence exclusive de l'azido-2 benzoxazole 12b, nous conduit à penser que l'azido-2 oxazole lui-même est aussi la seule forme tautomère présente en solution, et ce, quel que soit le solvant.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les produits étudiés dans ce mémoire (à l'exception de 8 et de 10 qui ont été préparés respectivement par nitration de 7 et de 9) ont été obtenus selon la méthode d'Avramenko et coll. (19) par action de l'azoture de sodium sur le sel de diazonium préparé à partir des amines correspondantes. La structure de ces composés a été vérifiée par spectrométrie de masse et par comparaison avec certaines caractéristiques physiques (points de Fusion). Les composés 5, 6 et 13 n'ont jamais été décrits dans la littérature:

Azido-2 chloro-5 thiazole (5).

Ce composé avait: F = 62° (méthanol), Rdt. = 46%.

Anal. Calculé pour C₃HCIN₄S: N, 34,9. Trouvé: N, 34,7.

Azido-2 bromo-5 thiazole (6).

Ce composé avait: F = 79° (méthanol), Rdt. = 53%.

Anal. Calculé pour C₃HN₄SBr: N, 27,3. Trouvé: N, 27,6.

Azido-3 méthyl-5 isoxazole (13).

Ce composé avait: Eb₁₀ = 56°, Rdt. = 32%.

Anal. Calculé pour C₄H₄ON₄: N, 45,2. Trouvé: N, 45,1.

Les spectres de rmn ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer R-32 (90 MHz, température de la sonde 30°), Varian HA-100 et XL-100 (100 MHz, température 28°) et Caméca (250 MHz, température 20°). Lorsque les spectres sont analysés au premier ordre les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont obtenus avec une précision de $\pm 0,01$ ppm et $\pm 0,1$ Hz. Les analyses au second ordre ont été réalisées avec une version modifiée (27) du programme LAOCOON (28).

(1) Cette publication est la XXIX de la série "systèmes aromatiques à 10 électrons π dérivés de l'aza-3a-pentalène",

(2) J. Elguero, R. Faure, J.-P. Galy et E.-J. Vincent, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84, 1189 (1975).

(3) J.-P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret, R. Faure, J.-P. Galy, E.-J. Vincent et J. Elguero, *C. R. Acad. Sci.*, 283C, 157 (1976).

(4) R. Faure, J.-P. Galy, E.-J. Vincent, J.-P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret et J. Elguero, *Can. J. Chem.*, 55, 1728 (1977).

(5) M. Tišler, *Synthesis*, 3, 123 (1973).

(6) R. N. Butler, *Chem. Ind.*, London, 371 (1973).

(7) E. Alcada, *Thèse*, Barcelone (1974).

(8) V. Ya. Pochinok, L. F. Avramenko, P. S. Grigorenko et V. N. Skopenko, *Russ. Chem. Rev.*, 44, 481 (1975).

(9) J. H. Boyer et E. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4671 (1959).

(10) L. F. Avramenko, T. A. Zakkarova, V. Ya. Pochinok et Yu. S. Rozum, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 423 (1968).

(11) R. Faure, J.-P. Galy, G. Giusti, E.-J. Vincent et J. Elguero, *Org. Magn. Reson.*, 6, 485 (1974).

(12) A. R. Katritzky et Y. Takeuchi, *ibid.*, 2, 569 (1970).

(13) F. L. Tobiason et J. H. Goldstein, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1385 (1967).

(14) R. Faure, J.-P. Galy, E.-J. Vincent, J.-P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret et J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. France*, 288 (1977).

(15) R. Faure, G. Giusti, J.-P. Galy, E.-J. Vincent et J. Elguero, *ibid.*, 2967 (1974).

(16) V. N. Skopenko, L. F. Avremenko, V. Ya. Pochinok et M. I. Svirchar, *Ukr. Khim. Zh.*, 39, 215 (1973).

(17) E. R. Ward et W. H. Poesche, *J. Chem. Soc.*, 2825 (1961).

(18) En d'autres termes la différence entre les logarithmes des constantes d'équilibre ΔpK_e ($\Delta pK_e \text{ } 1 \rightarrow 2 = \log K_{e1} - \log K_{e2}$) est constante quel que soit le solvant. La légère dépendance de ces effets avec le solvant est de l'ordre de l'erreur commise sur la constante d'équilibre, donc non significative.

(19) V. Ya. Pochinok et L. F. Avramenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 28, 511 (1962).

(20) O. Exner, Advances in Linear Free Energy Relationships, N. B. Chapman et J. Shorter, Eds., Plenum Press, London, 1972, p. 43.

(21) Yu. N. Sheinker, I. Ya. Postovskii, N. P. Bednyagina, L. B. Senyavina et L. F. Lipatova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 141, 1388 (1961).

(22) I. Ya. Postovskii, N. P. Bednyagina, L. B. Senyavina et Yu. N. Sheinker, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Fiz.*, 26, 1298 (1962).

(23) G. A. Reynolds, J. A. Van Allan et J. F. Tinker, *J. Org. Chem.*, 24, 1205 (1959).

(24) L. F. Avramenko, V. Ya. Pochinok et Y. S. Rozum, *Zh. Org. Khim.*, 33, 980 (1963).

(25) M. Kanakoa, *Chem. Pharm. Bull.*, 6, 382 (1958).

(26) A. Alemagna, T. Bachetti et P. Beltrame, *Tetrahedron*, 24, 3209 (1968).

(27) J.-R. Llinas, D.E.A., Marseille (1970).

(28) S. M. Castellano et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 41, 3863 (1964).

English Summary.

The substituent effects on azido/tetrazole equilibrium on a series of 2-substituted thiazoles, benzothiazoles, thiadiazoles, benzoxazoles and isoxazoles has been studied by proton magnetic resonance in two solvents (DMSO-d₆ and deuteriochloroform). For thiazole an excellent Hammett relationship was found, both for the 4 and 5 positions.