

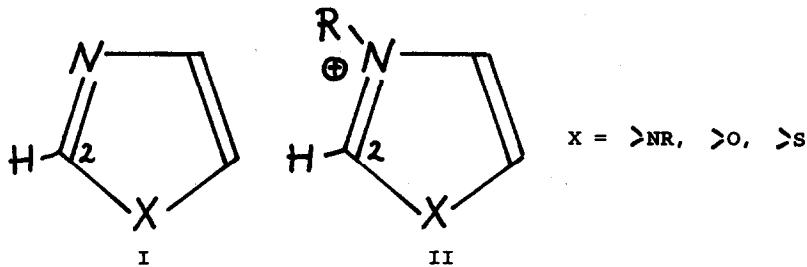
H/D-AUSTAUSCH BEI AZOLEN UND AZOLIUM-SALZEN

H.A.Staab, M.-Th.Wu, A.Mannschreck und G.Schwalbach

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received 25 February 1964)

Im Zusammenhang mit neueren Erkenntnissen über die Coenzymwirkung des Thiamins¹ interessierte uns der H/D-Austausch in der 2-Stellung von weiteren Azolen (I) und Azolium-Salzen (II). Nach dem schon früher gefunden worden war², daß Imidazole den Wasserstoff in der 2-Stellung bereits bei Raumtemperatur in reinem D₂O



ungewöhnlich schnell austauschen, haben wir die Protonenresonanz-Untersuchungen des H/D-Austausches auf Oxazole, Thiazole und weitere Imidazole sowie vor allem auf die entsprechenden Azolium-Salze ausgedehnt.

Tabelle 1 enthält Halbwertszeiten für den H/D-Austausch in CH_3OD . Der Austausch des 2-Protons erfolgt beim Oxazol und bei den substituierten Oxazolen etwas langsamer als in der Imidazol-

	T [°C]	t _{0.5} [min]
Oxazol	~60	600
4.5-Di-n-propyloxazol	60	600
4.5-Diphenyloxazol	69	1100
Benzoxazol	~60	7000
1-Benzylimidazol	60	110
Thiazol	60	800
Benzthiazol	60	2500
3-Methyl-4.5-di-n-propyl-oxazolium-jodid	37	<3
3-Methyl-4.5-diphenyl-oxazolium-jodid	37	<3
1.3-Dibenzyl-imidazolium-chlorid (Monohydrat)	37	<3

Tabelle 1
Halbwertszeiten des H/D-Austauschs in CH₃OD

	Lösungs- mittel	τ_2
Oxazol	CCl_4 CH_3OH	2.16 1.92
4.5-Di-n-propyloxazol	CCl_4 CH_3OH	2.46 2.07
4.5-Diphenyloxazol	CCl_4 CH_3OH	2.24 1.78
Benzoxazol	C_2Cl_4 CH_3OH	1.90 1.56
1-Benzylimidazol	THF CH_3OH	2.51 2.30
Thiazol	CDCl_3 CH_3OH	1.12 0.96
Benzthiazol	CCl_4 CH_3OH	1.04 0.79
3-Methyl-4.5-di-n-propyl- oxazolium-jodid	CDCl_3 CH_3OH	-0.82 +0.30
3-Methyl-4.5-diphenyl- oxazolium-jodid	CDCl_3 CH_3OH	-1.28 -0.26
1.3-Dibenzyl-imidazolium- chlorid (Monohydrat)	CDCl_3 CH_3OH	-0.6 +0.7

Tabelle 2
 τ_2 -Werte von Azolen und Azolium-Salzen

Reihe, jedoch schneller als bei den Thiazolen. Benzoxazol und Benzthiazol tauschen langsamer aus als die entsprechenden monocyclischen Verbindungen. Im Vergleich zu den Azolen ist bei den entsprechenden Azolium-Salzen die Austauschgeschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen erhöht³, so daß hier für die Halbwertszeiten mit der Protonenresonanz-Methode nur ein oberer Grenzwert von 3 Min. bei 37° angegeben werden kann. Dieser hohen C-H-Acidität der untersuchten Azolium-Salze entsprechen ungewöhnlich niedrige τ_2 -Werte (Tabelle 2). Die chemischen Verschiebungen von H(2) dieser Verbindungen sind ferner besonders stark lösungsmittelabhängig, wobei auffällt, daß der Übergang von unpolaren Lösungsmitteln zu Methanol eine Verschiebung nach höherer Feldstärke bewirkt, während bei den Azolen selbst eine Verschiebung in umgekehrter Richtung beobachtet wird.

1 Vgl. R.Breslow, J.Amer.chem.Soc. 80, 3719 (1958).

2 A.Mannschreck, W.Seitz und H.A.Staab, Ber.Bunsenges.physik. Chem. 67, 470 (1963).

3 Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von den kürzlich erschienenen Arbeiten von W.Hafferl, R. Lundin und L.L.Ingraham [Biochemistry 2, 1298 (1963)] sowie von P.Haake und W.B.Miller [J.Amer.chem.Soc. 85, 4044 (1963)], die bei Oxazolium-Salzen zu ähnlichen Ergebnissen gekommen sind.