

## ISOMERE N-ARYLTETRAZOLE-II

### <sup>1</sup>H- UND <sup>13</sup>C-NMR-SPEKTREN<sup>1</sup>

A. KÖNNECKE, E. LIPPmann und E. KLEINPETER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-701 Leipzig, Liebigstrasse 18, Germany

(Received in Germany 2 June 1975; Received in the UK for publication 29 September 1975)

**Zusammenfassung**—Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren einiger isomerer N-Aryltetrazole wurden aufgenommen. Die H-2' der 2-Aryltetrazole erfahren relativ zu den 1-Aryltetrazolen eine grössere Tieffeldverschiebung, die C-2' eine grössere Hochfeldverschiebung, was auf eine stärkere interannulare Konjugation in den 2-Aryltetrazolen hinweist. Das unterschiedliche Verhalten der Isomeren wird auf eine nichtkoplanare Konformation der 1-Aryltetrazole infolge sterischer Hinderung zurückgeführt. Die Messergebnisse werden bezüglich der chemischen Reaktivität der Isomeren diskutiert. Die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>H-C</sub> der N-Phenyltetrazole ermöglichen Rückschlüsse über die Lage des Tautomerengleichgewichts des Tetrazols. Es liegt danach in Lösung überwiegend als 1H-Tautomer vor.

**Abstract**—The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of some isomeric N-aryltetrazoles have been obtained. Compared with the 1-aryltetrazoles, the H-2' of the 2-aryltetrazoles are found to be more deshielded; the C-2' are more shielded, indicating a higher extent of interannular conjugation present in 2-aryltetrazoles. The different behaviour of the isomers is attributed to a loss of coplanarity in 1-aryltetrazoles due to steric hindrance. The results are analyzed in terms of the chemical reactivity of the isomers. The tautomeric equilibrium of tetrazole is discussed by means of the <sup>1</sup>J<sub>H-C</sub> coupling constants of the N-phenyltetrazoles. Hence tetrazole exists in solution primarily as the 1H-tautomer.

### EINFÜHRUNG

Zur Untersuchung der Konformation phenylsubstituierter Azole haben sich die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie als vorteilhaft anwendbar erwiesen.<sup>2,3</sup>

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ungehinderter koplanarer Phenyl-Azole mit  $\beta$ -ständigem  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatom zeigen eine charakteristische Tieffeldverschiebung der *ortho*-Phenylprotonensignale (H-2'). Sie wird hauptsächlich auf Anisotropieeffekte zurückgeführt, die sich aus dem Ringstromeffekt des Azolrings und einem speziellen Stickstoff-Anisotropieeffekt der =N-Gruppierung zusammensetzen.<sup>2</sup> Falls die Coplanarität von Heterocyclus und Phenylring sterisch gehindert ist, tritt keine Tieffeldverschiebung der H-2' auf und das Phenylprotonensignal erscheint als Singulett.

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ungehinderter Phenyl-Azole sind die Resonanzsignale der *ortho*-Phenylkohlenstoffatome (C-2') gegenüber denen der in *meta*-Stellung (C-3') nach hohem Feld verschoben, wofür eine konjugative  $\pi$ -Elektronendonatorwirkung des Azols verantwortlich gemacht wird.<sup>3</sup> Die Grösse der Differenz C-3'-C-2' ermöglicht Aussagen über die Konformation, da sich die relative Hochfeldverschiebung der C-2' in gehinderten Spezies mit Zunahme des Torsionswinkels, das heisst mit Abnahme des Konjugationsgrades, verringert.<sup>3,4</sup>

Die vorliegende Arbeit befasst sich speziell mit dem NMR-spektroskopischen Verhalten von N-Aryltetrazolen in der Absicht, Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktivität herstellen zu können.

### EXPERIMENTELLES

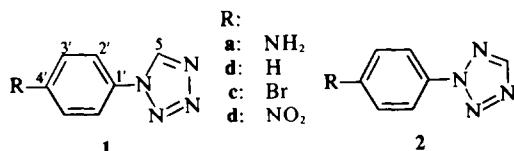
Die untersuchten Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt; **1a-d** und **2a-d**,<sup>5</sup> **3**,<sup>6</sup> **4**,<sup>7</sup> **5**,<sup>8</sup> **6** und **7**.<sup>9</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von  $CDCl_3$ -Lösungen (5–7%) wurden an einem Varian HA-100 NMR-Spektrometer (100 MHz) bei 29°C aufgezeichnet (bei **1a**, **c**, **d** infolge geringer Löslichkeit gesättigte Lösungen niedriger Konzentration). Die <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen

( $\delta$ -Werte in ppm) wurden relativ zu internem HMDS bestimmt und auf TMS-Standard korrigiert.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an einem Bruker HX-90 NMR-Spektrometer (22–628 MHz) bei ca. 30°C unter Akkumulation der Impulsinterferogramme (PFT-Technik, bei <sup>1</sup>H-Entkopplung generell 2000 Impulse auf 4K) aufgenommen. Bei "off-resonance"—Experimenten und besonders ohne <sup>1</sup>H-Entkopplung mussten bis zu 40000 Impulsspektren akkumuliert werden (8K). Als Lösungsmittel wurden  $[D_6]DMSO$  und  $CDCl_3$  (1.0–1.3m Lösungen) verwendet, deren <sup>2</sup>H-Resonanz gleichzeitig als Stabilisierungssignal diente. Die <sup>13</sup>C-Resonanzen der Lösungsmittel dienten als Standard, die ermittelten Signallagen wurden mit  $\delta_{TMS}(DMSO) = 40.5$  ppm<sup>10a</sup> und  $\delta_{TMS}(CDCl_3) = 76.9$  ppm<sup>10a</sup> auf die  $\delta_{TMS}$ -Skala umgerechnet.

### ERGEBNISSE

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.



Die Bestimmung der <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebung bei **1b**, **2b** und **3–7** erfolgte jeweils am Schwerpunkt der Multipletts der Phenylprotonen, bei **1a**, **c**, **d** und **2a**, **c**, **d** wurde sie an den beiden zu Doublets aufgespaltenen intensivsten Linien (jeweils am Mittelpunkt des Doublets) bestimmt. Es ist nicht versucht worden, die Vier- bzw. Fünfspinsysteme eingehender zu analysieren. Die Signalzuordnung erfolgte bei **1a**, **c**, **d** und **2a**, **c**, **d** durch Vergleich mit den Spektren der entsprechenden monosubstituierten Benzole,<sup>10b</sup> woraus sich die  $\Delta\delta$ -2'- und  $\Delta\delta$ -3'-Werte ableiten. Sie ermöglichen den direkten Vergleich der Spektren untereinander und geben Aufschluss über den Einfluss des Tetrazolrings als 4-

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen isomerer N-Aryltetrazole  $\delta_{\text{TMS}}$  in ppm, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ 

Verbindung	H-5	H-2'	H-3'	H-4'	$\Delta\text{H-2}'^a$	$\Delta\text{H-3}'^a$	$\Delta\text{H-2}'-\Delta\text{H-3}'$	$\Delta\text{H-5}^b$
1a	8.76	7.35	6.72		0.32	0.20	0.12	0.00
1b	9.15	7.73	7.56	7.56	0.46	0.29	0.17	0.39
1c	9.08	7.58	7.73		0.44	0.24	0.20	0.32
1d	9.00	7.86	8.38		0.42	0.16	0.26	0.24
2a	8.56	7.86	6.75		0.83	0.23	0.60	0.00
2b <sup>c</sup>	8.63	8.07	7.44	7.44	0.80	0.17	0.63	0.07
2c	8.65	8.02	7.67		0.88	0.18	0.70	0.09
2d	8.73	8.36	8.47		0.92	0.25	0.67	0.17
3 <sup>d</sup>	7.96	7.54	7.54		0.69	0.27	0.42	
4 <sup>e</sup>	7.59	7.59	7.59		0.32	0.32	0.00	
5 <sup>f</sup>	7.59	7.59	7.59		0.32	0.32	0.00	
6 <sup>g</sup>	8.10	7.50	7.50		0.83	0.23	0.60	
7 <sup>h</sup>	8.19	7.56	7.56		0.92	0.29	0.63	

<sup>a</sup>  $\Delta$ -Werte werden als Differenz  $\delta\text{H}'(\text{N-Aryltetrazol})-\delta\text{H}(\text{RC}_6\text{H}_5)$ <sup>10b</sup> definiert.<sup>b</sup> Lage des H-5-Signals bezüglich 1a bzw. 2a.<sup>c</sup> Lit.<sup>9</sup><sup>d</sup> 1-Phenyl-5-mercaptoptetrazol.<sup>e</sup> 1-Phenyl-5-chlortetrazol.<sup>f</sup> 1-Phenyl-5-bromtetrazol.<sup>g</sup> 2-Phenyl-5-hydroxymethyltetrazol, Lit.<sup>9</sup><sup>h</sup> 2-Phenyl-tetrazol-5-carbonsäuremethylester, Lit.<sup>9</sup>

Substituent auf das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des jeweiligen Benzolderivats.

Es ist ersichtlich, dass die H-5 der 1-Aryltetrazole 1a-d bei tieferem Feld liegen als die der Isomeren 2a-d, dagegen erfahren die H-2' bei 2a-d eine stärkere Tieffeldverschiebung. Die Signallage der H-3' unterscheidet sich nur unwesentlich.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale tertärer und quartärer Kohlenstoffatome wurden mittels "off-resonance"- $^1\text{H}$ -Entkopplung differenziert. Die Signalzuordnung erfolgte durch Vergleich mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der jeweiligen monosubstituierten Benzole  $^{11}(\Delta\text{C-2}'$  und  $\Delta\text{C-3}'$ -Werte). Die Resonanzsignale von 2b wurden an Hand des Spektrums ohne  $^1\text{H}$ -Entkopplung wie für 1b beschrieben<sup>3</sup> zugeordnet. Die beobachtete Intensitätsfolge C-3' > C-2' > C-4' der  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten Spektren von 1b und 2b wurde zur Zuordnung

der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Verbindungen 3-7 benutzt. Die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome C-1' erschienen mit sehr stark reduzierter Intensität.

Bei den 2-Aryltetrazolen 2a-d findet man das C-5'-Resonanzsignal bei tieferem Feld als bei den 1-Aryltetrazolen 1a-d. Die Hochfeldverschiebung der C-2' kommt klar in den  $\Delta\text{C-2}'$ -Werten (Tabelle 2) zum Ausdruck, dagegen ändert sich die Resonanzlage der C-3' im Vergleich zum Benzolderivat weniger ( $\Delta\text{C-3}'$ ). Wie die Differenzen  $\Delta\text{C-3}'-\Delta\text{C-2}'$  zeigen, ist die relative Hochfeldverschiebung der C-2' bei den 2-Aryltetrazolen 2a-d grösser als bei 1a-d.

#### DISKUSSION

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Reaktivität isomerer N-Phenyltetrazole ist bereits auf die unterschiedliche Lage der H-5-Resonanz von 1b und 2b

Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen isomerer N-Aryltetrazole  $\delta_{\text{TMS}}$  in ppm, Lösungsmittel DMSO

Verbindung	C-5	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	$\Delta\text{C-2}'^a$	$\Delta\text{C-3}'^b$	$\Delta\text{C-3}'-\Delta\text{C-2}'$
1a	141.3	131.1	122.2	113.7	149.5	-7.8	-2.1	5.7
1b	140.8	132.8	120.0	128.9	128.5	-8.5	0.4	8.9
1b <sup>c</sup>	140.3	133.4	120.8	129.8	129.6	-7.7	1.3	9.0
1c	141.6		122.5	132.5		-8.3	0.2	8.5
1d	142.2	137.7	121.4	125.1	152.0	-8.2	1.7	9.9
2a	152.4	130.8	121.0	113.5	150.0	-9.0	-2.3	6.7
2b	152.3	135.3	118.8	128.7	128.7	-9.7	0.2	9.9
2b <sup>d</sup>	151.8	134.1	118.7	128.5	128.5	-9.8	0.0	9.8
2c	153.2		121.4	132.5	130.2	-9.4	0.2	9.6
2d	153.1	136.2	119.9	124.6	146.4	-9.7	1.2	10.9
3 <sup>e</sup>		132.0	123.3	128.1	129.0	-5.2	-0.4	4.8
4 <sup>f</sup>	149.3		124.1	128.7	129.9	-4.4	0.2	4.6
5 <sup>g</sup>	133.2	131.9	124.3	128.4	129.7	-4.2	-0.1	4.1
6 <sup>g</sup>		135.4	118.9	129.2	129.2	-9.6	0.7	10.3
7 <sup>h</sup>		136.4	119.5	129.3	129.3	-9.0	0.8	9.8

<sup>a</sup> Messfehler  $\pm 0.1$  ppm.<sup>b</sup>  $\Delta$ -Werte werden als Differenz  $\delta\text{C}'(\text{N-Aryltetrazol})-\delta\text{C}(\text{RC}_6\text{H}_5)$ <sup>11</sup> definiert.<sup>c</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , Lit.<sup>9</sup><sup>d</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{J}_{\text{HC-5}}$  211 Hz,  $^1\text{J}_{\text{HC-2}}$  165 Hz und  $^1\text{J}_{\text{HC-3}}$  160 Hz (Messfehler  $\pm 1$  Hz).<sup>e</sup> vgl. Tabelle 1, Fussnoten d-h.

hingewiesen worden.<sup>12</sup> Bei den N - Methyltetrazolen haben Barlin und Batterham<sup>13</sup> das gleiche Verhalten beobachtet (Tabelle 3). Der Vergleich zwischen Methyl- und Phenyl - Derivaten zeigt, dass H-5 in **1b** noch stärker (0-17 ppm) nach tiefem Feld verschoben ist; bei **2b** beträgt die Tieffeldverschiebung nur 0-03 ppm gegenüber der Methylverbindung. Dies kann mit (a) einer zusätzlichen Anisotropieverschiebung des H-5 durch den Phenylring oder (b) mit einem van - der - Waals - Effekt durch Wechselwirkung des H-5 mit H-2' bzw. einer Kombination von (a) und (b) in **1b** gedeutet werden. Beides ist bei **2b** aufgrund der Molekülgommetrie ausgeschlossen. Dieser Umstand vermag gleichfalls zu erklären, dass die Lage von H-5 bei **1a-d** in keinen mit den elektronischen Effekten der Substituenten R beschreibbaren Zusammenhang zu bringen ist (vgl.  $\Delta H$ -5). Bei **2a-d** hingegen wirkt der Substituent R in erwarteter Weise auf die Lage von H-5.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die H-2' bei **2a-d** stärker als bei **1a-d** nach tiefem Feld verschoben sind ( $\Delta H$ -2'). Frühere Untersuchungen<sup>9,12</sup> haben gezeigt, dass 2 - Phenyltetrazole generell eine ausgeprägte H - 2' - Tieffeldverschiebung aufweisen, wobei die Differenz  $\Delta H$ -2'- $\Delta H$ -3' relativ unabhängig vom 5-Substituenten ist. Bei 1 - Phenyltetrazolen mit sterisch anspruchsvoller 5 - Substituenten tritt nun keine Aufspaltung des Phenylprotonen - signals mehr auf (Verb. 4 und 5), was sich in diesen Fällen mit der Nichtkoplanarität der Moleküle deuten lässt.

Dass sich die Verbindung 3 hier nicht ohne weiteres einbeziehen lässt, dürfte seine Ursache in der Tautomerie des Moleküls haben. Es ist anzunehmen, dass in  $CDCl_3$  eine Tetrazolinhionform vorliegt und somit die magnetische Anisotropie der C=S - Doppelbindung eine Entschirmung der H-2' bewirkt.

Das Verhalten von **1a-d** im Vergleich zu **2a-d** berechtigt somit die Annahme, dass es sich bei **1a-d** ebenfalls um nicht ideal koplanare Spezies handeln kann, da sich die bei **2a-d** um 0-41-0-50 ppm grösseren  $\Delta H$ -2'- $\Delta H$ -3'-Werte kaum ausschliesslich auf das zusätzliche  $\beta = N -$  Atom allein zurückführen lassen (vgl. dazu<sup>3,14</sup>).

Weitere wichtige, weil weit weniger von Anisotropieeffekten beeinflusste Ergebnisse liefern die  $^{13}C$  - NMR - Spektren. Es ist festgestellt worden,<sup>3</sup> dass N - Phenyl - Azole als ungehindert und stark delokalisiert zu betrachten sind, wenn C-2' 118-121 ppm und C-3'-C-2' 9-0-10-6 ppm beträgt. In völlig gehinderten Systemen beträgt C-2' 124-5-125-5 ppm und C-3'-C-2' 3-3-4-6 ppm.<sup>3</sup>

Wir finden bei **2a-d** C-2' um 1-1-1-5 ppm bei höherem Feld und  $\Delta C$ -3'- $\Delta C$ -2' um 1-0-1-1 ppm grösser als bei **1a-d** (in DMSO). Das bedeutet, dass in den 2 - Aryltetrazolen **2a-d** die interannulare Konjugation stärker ist. Die Unterschiede zwischen den Isomeren scheinen in  $CDCl_3$ -Lösung noch ausgeprägter hervorzutreten (Tabelle 2, Werte für **1b** und **2b**), jedoch war eine umfassendere Untersuchung wegen der geringen Löslichkeit der andern Verbindungen nicht möglich.

Verschiedene quantenchemische Berechnungen<sup>2,15-17</sup> ergaben, dass die Elektronendichte am N-2 2 - substituierter Tetrazole geringer ist als am N-1 1 - substituierter Tetrazole und diese mit der Lage der  $^1H$  - Methylsignale der isomeren N - Methyltetrazole korrelierbar ist.<sup>2</sup> Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten der Tetrazolylgruppen,<sup>18</sup> der Lage der  $^{13}C$  - Methylresonanzen der N - Methyltetrazole<sup>19</sup> und N - Methyl - 5 - phenyltetrazole<sup>3</sup> und wurde oft zur  $^1H$  - NMR - spektroskopischen Unterscheidung isomerer N-Alkyltetrazole herangezogen.<sup>2</sup> Für die  $^{13}C$  - NMR - Spektren der N - Aryltetrazole, in denen der Arylring hauptsächlich als  $\pi$  - Elektronenacceptor fungiert (vgl. Tabelle 2, Effekt von R auf  $\Delta C$ -3'- $\Delta C$ -2'), sollte man somit vom 1 - Tetrazolylrest die besseren Donoreigenschaften und damit verbunden eine stärkere Hochfeldverschiebung der C-2' erwarten. Das Gegenteil ist jedoch der Fall, was wiederum für eine nichtkoplanare Konformation der 1 - Aryltetrazole **1a-d** spricht. Die C-N - Bindung zwischen Aryl- und Tetrazolring in **1a-d** dürfte gegenüber einer normalen C-N - Einfachbindung verkürzt sein, so dass beide Ringe infolge sterischer Wechselwirkung von H-2' und H-5 keine koplanare Konformation einnehmen können. Der Ersatz des H-5 durch grössere Substituenten führt zum Abbruch der Konjugation (Verbindungen 3-5), bei den 5-substituierten 2 - Phenyltetrazolen **6** und **7** ergibt sich hingegen keine signifikante Änderung. In Übereinstimmung mit dem diskutierten Sachverhalt stehen die Ergebnisse vorangegangener UV-spektroskopischer Untersuchungen.<sup>5</sup>

Die C-5-Resonanzsignale der 2-Aryltetrazole **2a-d** liegen gegenüber denen der 1-Aryltetrazole **1a-d** um 10-9-11-6 ppm bei tieferem Feld (in DMSO). Analoge Verhältnisse sind bei den N - Methyltetrazolen<sup>19</sup> (Tabelle 3) beobachtet worden (8-5 ppm). Die  $^{13}C$  - Resonanzlage stimmt qualitativ mit den für die beiden tautomeren Formen des Tetrazols und die N - Methyltetrazole berechneten SCF - PPP -  $\pi$  - Elektronendichten<sup>16</sup> am C-5 überein (Tabelle 3). Andere quantenchemische

Tabelle 3. NMR-Daten und Elektronendichten isomerer N-substituierter Tetrazole

	H-5 <sup>a</sup> (ppm)	C-5 <sup>b</sup> (ppm)	$^1J_{D,C_H}$ (Hz)	SCF-PPP <sup>c</sup>	LCGO <sup>d</sup>	$Q_{\pi}(C-5)$ LCAO <sup>e</sup>	HMO <sup>f</sup>
Tetrazol	9-53 <sup>a</sup> (DMSO)	142-1 <sup>a</sup>	216 <sup>g</sup>	0-9810	1-0277 (1H-Tetrazol)	0-93	0-9657
	9-02 <sup>a</sup> (Dioxan)	143-3 <sup>a</sup> (Dioxan)		0-9014	1-1031 (2H-Tetrazol)	0-95	1-0203
1-Methyltetrazol	8-98 <sup>a</sup>	143-4 <sup>a</sup>		0-9654			
1-Phenyltetrazol	9-15	140-8	216 <sup>g</sup>				
2-Methyltetrazol	8-60 <sup>a</sup>	151-9 <sup>a</sup>		0-8716			
2-Phenyltetrazol	8-63	152-3	211				

<sup>a</sup>Lösungsmittel  $CDCl_3$ , falls nicht anders angegeben.

<sup>b</sup>Lösungsmittel DMSO, falls nicht anders angegeben.

<sup>c</sup>Lit. 16. <sup>d</sup>Lit. 15. <sup>e</sup>Lit. 17.

<sup>f</sup>Eigene Werte mit den Störparametern  $h_x = 1-0$  und  $K_{ex} = 0-9$  für  $-N-$  und  $h_x = 0-4$  und  $K_{ex} = 1-0$  für  $=N-$ ,  $K_{N,N} = 1-0$ .

<sup>g</sup>Lit. 13. <sup>h</sup>Lit. 19. <sup>i</sup>Lit. 25. <sup>j</sup>Lit. 3.

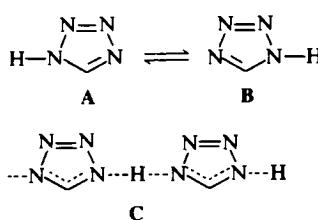
Näherungsverfahren wie LCGO,<sup>15</sup> LCAO<sup>17</sup> und HMO liefern sowohl  $\pi$ -Elektronendichten  $Q_{\pi}$  als auch Gesamtladungsdichten  $Q_g$ , die die beobachteten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen nicht erklären können. Es soll jedoch darauf verwiesen werden, dass die Inkongruenz der gefundenen C-5-Resonanzfrequenzen und der nach LCGO, LCAO und HMO berechneten Elektronendichten auch auf unterschiedlich grosse Elektronenanregungsenergien  $\Delta E$ , die nach Karplus und Pople<sup>20</sup> in den für die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung bestimmenden paramagnetischen Beitrag  $\sigma_p$  der Abschirmung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns eingehen, zurückführbar wäre.

Im Gegensatz zu den Resonanzfrequenzen zeigen die Kopplungskonstanten  $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$  (Tabelle 3), dass das C-5 von **1b** die stärker elektronenziehende Umgebung besitzen muss. Die  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung des H-5 und die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstante zeigen dabei Übereinstimmung, was für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung nicht zutrifft.<sup>19</sup>

Die Reaktivitätsunterschiede isomerer N-substituierter Tetrazole lassen sich teilweise auf den an der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten ablesbaren stärkeren Elektronenzug am C-5 1-substituierter Tetrazole zurückführen. So verläuft der baseninduzierte H-D-Austausch beim 1-Methyltetrazol 10<sup>5</sup> mal schneller als beim 2-Methyltetrazol,<sup>21</sup> 1-substituierte Tetrazol-5-carbaldehyde und 1-substituierte 5-Chlormethyltetrazole sind gegenüber Nucleophilen reaktiver als die jeweiligen 2-substituierten Isomeren.<sup>12,22</sup> 2-Phenyltetrazol-5-carbonsäure decarboxyliert bei 155°C,<sup>9</sup> dagegen ist die 1-Phenyltetrazol-5-carbonsäure nur als Salz fassbar und spaltet in freier Form spontan Kohlendioxid ab.<sup>23,24</sup>

Beim Tetrazol wurde für C-5 142.1<sup>19</sup> bzw. 144.0 ppm<sup>25</sup> und  $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$  216 Hz<sup>25</sup> bestimmt. Aus der Ähnlichkeit der C-5-Resonanzen<sup>19</sup> und der Kopplungskonstanten des Tetrazols und der 1-substituierten Tetrazole (Tabelle 2 und 3) kann man schliessen, dass Tetrazol in Lösung überwiegend als 1H-Tetrazol vorliegen sollte. Der von Begtrup<sup>26</sup> erkannte diagnostische Wert der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten bezüglich der Lage des Tautomerengleichgewichts von Pyrazol, Imidazol und den Triazolen und deren isomerer N-Methyl-Derivate als "fixierter" tautomerer Formen ist offensichtlich auch auf die N-Phenyltetrazole übertragbar.

Das Überwiegen des 1H-Tetrazols in Lösung stimmt mit den Ergebnissen von Dipolmomentsmessungen,<sup>27,28</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen<sup>29,30</sup> und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen<sup>19</sup> überein. Im kristallinen Zustand wurde ebenfalls die 1H-Form gefunden, wobei die Moleküle untereinander über Wasserstoffbrücken zwischen N-1 und N-4 assoziiert sind.<sup>31</sup> Es ist anzunehmen, dass derartige Assoziate (C) ebenfalls in Lösung für die prototrope Umwandlung A $\rightleftharpoons$ B eine Rolle spielen.



Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass Raman-spektroskopisch die Protonierung des Tetrazols am N-4 beobachtet wurde.<sup>32</sup> Eine Amidinium-artige Resonanz-

stabilisierung dürfte hierfür eine plausible Erklärung sein.

Die Prädominanz des 1H-Tetrazols in Lösung muss unseres Erachtens bei Korrelationen experimenteller und berechneter Daten<sup>16,19,33</sup> berücksichtigt werden, da derartige Versuche beim Tetrazol bisher auf Komplikationen stiessen.

**Danksagung**—Unser Dank gilt Herrn Dr. F. Höppner für die HMO-Berechnungen.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>XII. Mitteilung über Tetrazole; XI. Mitteilung: E. Lippmann und D. Reifegerster, *Z. Chem.* **15**, 351 (1975); Isomere N-Aryltetrazole 1.: Lit. 5. Diese Arbeit wurde auf dem 5. Internat. Kongress der Heterocyclenchemie, Ljubljana, Juli 1975, vorgetragen; Abstr. of papers p. 297.
- <sup>2</sup>R. N. Butler, *Can. J. Chem.* **51**, 2315 (1973); und dort zit. Lit.
- <sup>3</sup>M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3101 (1973); und dort zit. Lit.
- <sup>4</sup>M. Begtrup, *Ibid.* **B28**, 61 (1074).
- <sup>5</sup>E. Lippmann und A. Könnecke, *Z. Chem.* **15**, 226 (1975).
- <sup>6</sup>R. Stollé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 1295 (1922).
- <sup>7</sup>J. C. Kauer und W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **32**, 3580 (1967).
- <sup>8</sup>R. Stollé, K. Ehrmann, D. Rieder, H. Wille und F. Henke-Stark, *J. Prakt. Chem.* (2) **134**, 282 (1932).
- <sup>9</sup>E. Lippmann, A. Könnecke und G. Beyer, *Mh. Chem.* **106**, 437 (1975).
- <sup>10</sup>H. Günther, *NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973); "S. 393; "S. 104.
- <sup>11</sup>G. Miyajima, Y. Sasaki und M. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **19**, 2301 (1971).
- <sup>12</sup>E. Lippmann, A. Könnecke und G. Beyer, *Mh. Chem.* **106**, 443 (1975).
- <sup>13</sup>G. B. Barlin und T. J. Batterham, *J. Chem. Soc. (B)*, 516 (1967).
- <sup>14</sup>J. Elguero, R. Jaquier und S. Mondon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1346 (1970).
- <sup>15</sup>M. H. Palmer, R. H. Findlay und A. J. Gaskell, *J. Chem. Soc. Perkin II* 420 (1974).
- <sup>16</sup>M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, Z. Grabowski und G. A. Webb, *Tetrahedron* **28**, 637 (1972).
- <sup>17</sup>M. Roche und L. Pujol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 273 (1970).
- <sup>18</sup>P. Bouchet, C. Coquelet und J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin II* 449 (1974).
- <sup>19</sup>J. Elguero, C. Marzin und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39**, 357 (1974).
- <sup>20</sup>M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).
- <sup>21</sup>R. A. Olofson, H. Kohn, R. V. Kendall und W. P. Picklelek, *Abstracts of the 160th Meeting of the American Chemical Society*, Chicago, Illinois (Sept. 1970), ORGN 76.
- <sup>22</sup>E. Lippmann, A. Könnecke und G. Beyer, *Z. Chem.* **15**, 102 (1975).
- <sup>23</sup>G. Schroeder und E. Finck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 671 (1938).
- <sup>24</sup>C. R. Jacobson, A. B. Kerr und E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.* **19**, 1909 (1954).
- <sup>25</sup>F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3543 (1968).
- <sup>26</sup>M. Begtrup, *Chem. Commun.* 702 (1974).
- <sup>27</sup>K. A. Jensen und A. Friediger, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd.* **20**, 1 (1943).
- <sup>28</sup>M. H. Kaufman, F. M. Ernsberger und W. S. McEwan, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4197 (1956).
- <sup>29</sup>D. W. Moore und A. G. Whittaker, *Ibid.* **82**, 5007 (1960).
- <sup>30</sup>M. L. Roumestant, P. Viallefond, J. Elguero und R. Jaquier, *Tetrahedron Letters* 495 (1969).
- <sup>31</sup>N. van der Putten, D. Heijdenrijk und H. Schenk, *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 321 (1974).
- <sup>32</sup>M. M. Sokolova, W. A. Ostrovski, G. I. Koldobskii, W. W. Melnikov und B. W. Gidashev, *Zhur. Org. Khim.* **10**, 1085 (1974).
- <sup>33</sup>B. M. Lynch, *Chem. Commun.* 1337 (1968).