

# 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 interannuläre 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>C-H</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>C-H</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 β-ständigem sp<sup>2</sup>-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 Koplanarität 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 π - Elektronendonorwirkung 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

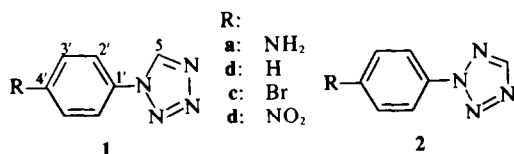
Die untersuchten Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt; 1a-d und 2a-d,<sup>5</sup> 3,<sup>6</sup> 4,<sup>7</sup> 5,<sup>8</sup> 6 und 7.<sup>9</sup> <sup>1</sup>H - NMR - Spektren von CDCl<sub>3</sub> - Lösungen (5-7%) wurden an einem Varian HA-100 NMR - Spektrometer (100 MHz) bei 29°C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

(δ-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 4000 Impulsspektren akkumuliert werden (8K). Als Lösungsmittel wurden [D<sub>6</sub>]DMSO und CDCl<sub>3</sub> (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 δ<sub>TMS</sub>(DMSO) = 40.5 ppm<sup>10a</sup> und δ<sub>TMS</sub>(CDCl<sub>3</sub>) = 76.9 ppm<sup>10a</sup> auf die δ<sub>TMS</sub>-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 Dubletts aufgespaltenen intensivsten Linien (jeweils am Mittelpunkt des Dubletts) 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 ΔH-2'- und ΔH-3'-Werte ableiten. Sie ermöglichen den direkten Vergleich der Spektren untereinander und geben Auskunft 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' | $\Delta\text{H-2'}^a$ | $\Delta\text{H-3'}^a$ | $\Delta\text{H-2'}-\Delta\text{H-3'}$ | $\Delta\text{H-5}^b$ |
|-----------------------|------|------|------|------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| <b>1a</b>             | 8.76 | 7.35 | 6.72 |      | 0.32                  | 0.20                  | 0.12                                  | 0.00                 |
| <b>1b</b>             | 9.15 | 7.73 | 7.56 | 7.56 | 0.46                  | 0.29                  | 0.17                                  | 0.39                 |
| <b>1c</b>             | 9.08 | 7.58 | 7.73 |      | 0.44                  | 0.24                  | 0.20                                  | 0.32                 |
| <b>1d</b>             | 9.00 | 7.86 | 8.38 |      | 0.42                  | 0.16                  | 0.26                                  | 0.24                 |
| <b>2a</b>             | 8.56 | 7.86 | 6.75 |      | 0.83                  | 0.23                  | 0.60                                  | 0.00                 |
| <b>2b<sup>c</sup></b> | 8.63 | 8.07 | 7.44 | 7.44 | 0.80                  | 0.17                  | 0.63                                  | 0.07                 |
| <b>2c</b>             | 8.65 | 8.02 | 7.67 |      | 0.88                  | 0.18                  | 0.70                                  | 0.09                 |
| <b>2d</b>             | 8.73 | 8.36 | 8.47 |      | 0.92                  | 0.25                  | 0.67                                  | 0.17                 |
| <b>3<sup>d</sup></b>  |      | 7.96 | 7.54 | 7.54 | 0.69                  | 0.27                  | 0.42                                  |                      |
| <b>4<sup>e</sup></b>  |      | 7.59 | 7.59 | 7.59 | 0.32                  | 0.32                  | 0.00                                  |                      |
| <b>5<sup>f</sup></b>  |      | 7.59 | 7.59 | 7.59 | 0.32                  | 0.32                  | 0.00                                  |                      |
| <b>6<sup>g</sup></b>  |      | 8.10 | 7.50 | 7.50 | 0.83                  | 0.23                  | 0.60                                  |                      |
| <b>7<sup>h</sup></b>  |      | 8.19 | 7.56 | 7.56 | 0.92                  | 0.29                  | 0.63                                  |                      |

<sup>a</sup>  $\Delta$ -Werte werden als Differenz  $\delta\text{H}'(\text{N-Aryltetrazol})-\delta\text{H}(\text{RC}_6\text{H}_5)^{10b}$  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-mercaptotetrazol.<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 tertiärer 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 <sup>11</sup>( $\Delta\text{C-2'}$ - 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  $\text{C-3'} > \text{C-2'} > \text{C-4'}$  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<sup>a</sup>  $\delta_{\text{TMS}}$  in ppm, Lösungsmittel DMSO

| Verbindung            | C-5   | C-1'  | C-2'  | C-3'  | C-4'  | $\Delta\text{C-2'}^b$ | $\Delta\text{C-3'}^b$ | $\Delta\text{C-3'}-\Delta\text{C-2'}$ |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| <b>1a</b>             | 141.3 | 131.1 | 122.2 | 113.7 | 149.5 | -7.8                  | -2.1                  | 5.7                                   |
| <b>1b</b>             | 140.8 | 132.8 | 120.0 | 128.9 | 128.5 | -8.5                  | 0.4                   | 8.9                                   |
| <b>1b<sup>c</sup></b> | 140.3 | 133.4 | 120.8 | 129.8 | 129.6 | -7.7                  | 1.3                   | 9.0                                   |
| <b>1c</b>             | 141.6 |       | 122.5 | 132.5 |       | -8.3                  | 0.2                   | 8.5                                   |
| <b>1d</b>             | 142.2 | 137.7 | 121.4 | 125.1 | 152.0 | -8.2                  | 1.7                   | 9.9                                   |
| <b>2a</b>             | 152.4 | 130.8 | 121.0 | 113.5 | 150.0 | -9.0                  | -2.3                  | 6.7                                   |
| <b>2b</b>             | 152.3 | 135.3 | 118.8 | 128.7 | 128.7 | -9.7                  | 0.2                   | 9.9                                   |
| <b>2b<sup>d</sup></b> | 151.8 | 134.1 | 118.7 | 128.5 | 128.5 | -9.8                  | 0.0                   | 9.8                                   |
| <b>2c</b>             | 153.2 |       | 121.4 | 132.5 | 130.2 | -9.4                  | 0.2                   | 9.6                                   |
| <b>2d</b>             | 153.1 | 136.2 | 119.9 | 124.6 | 146.4 | -9.7                  | 1.2                   | 10.9                                  |
| <b>3<sup>e</sup></b>  |       | 132.0 | 123.3 | 128.1 | 129.0 | -5.2                  | -0.4                  | 4.8                                   |
| <b>4<sup>f</sup></b>  | 149.3 |       | 124.1 | 128.7 | 129.9 | -4.4                  | 0.2                   | 4.6                                   |
| <b>5<sup>f</sup></b>  | 133.2 | 131.9 | 124.3 | 128.4 | 129.7 | -4.2                  | -0.1                  | 4.1                                   |
| <b>6<sup>g</sup></b>  |       | 135.4 | 118.9 | 129.2 | 129.2 | -9.6                  | 0.7                   | 10.3                                  |
| <b>7<sup>h</sup></b>  |       | 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  $\delta\text{C}'(\text{N-Aryltetrazol})-\delta\text{C}(\text{RC}_6\text{H}_5)^{11}$  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 Molekülgeometrie 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 anspruchsvolleren 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 Tetrazolinthionform 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 anderen 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  $\pi$  - Elektronenakzeptor 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><br>(ppm)     | C-5 <sup>b</sup><br>(ppm)      | $^1J_{CH}$<br>(Hz) | SCF-PPP <sup>c</sup> | LCGO <sup>d</sup> | $Q_{\pi}(C-5)$<br>LCAO <sup>e</sup> | HMO <sup>f</sup> |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|
| Tetrazol         | 9.53 <sup>a</sup><br>(DMSO)   | 142.1 <sup>b</sup>             | 216 <sup>c</sup>   | 0.9810               | 1.0277            | 0.93                                | 0.9657           |
|                  | 9.02 <sup>a</sup><br>(Dioxan) | 143.3 <sup>b</sup><br>(Dioxan) |                    | 0.9014               | 1.1031            | 0.95                                | 1.0203           |
| 1-Methyltetrazol | 8.98 <sup>a</sup>             | 143.4 <sup>b</sup>             |                    | 0.9654               |                   |                                     |                  |
| 1-Phenyltetrazol | 9.15                          | 140.8                          | 216 <sup>c</sup>   |                      |                   |                                     |                  |
| 2-Methyltetrazol | 8.60 <sup>a</sup>             | 151.9 <sup>b</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> Eigne Werte mit den Störparametern  $h_x = 1.0$  und  $K_{cx} = 0.9$  für  $-N-$  und  $h_x = 0.4$  und  $K_{cx} = 1.0$  für  $=N-$ ,  $K_{N,N} = 1.0$ .

<sup>a</sup> Lit. 13. <sup>b</sup> Lit. 19. <sup>c</sup> Lit. 25. <sup>d</sup> Lit. 3.

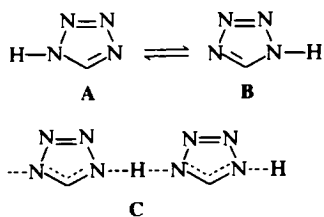
Näherungsverfahren wie LCGO,<sup>15</sup> LCAO<sup>17</sup> und HMO liefern sowohl  $\pi$  - Elektronendichten  $Q_r$  als auch Gesamtladungsdichten  $Q_G$ , die die beobachteten  $^{13}\text{C}$  - chemischen Verschiebungen nicht erklären können. Es soll jedoch darauf verwiesen werden, dass die Inkongruenz 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  $^1J_{\text{C-H}}$  (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 Elektronen-zug 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  $^1J_{\text{C-H}}$  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. Reifegerste, *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 (1974).
- <sup>5</sup>E. Lippmann und A. Könncke, *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. Könncke 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. Könncke 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. Piekielek, *Abstracts of the 160th Meeting of the American Chemical Society*, Chicago, Illinois (Sept. 1970), ORGN 76.
- <sup>22</sup>E. Lippmann, A. Könncke 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. Ernberger 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. Viallefont, 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. Gidasov, *Zhur. Org. Khim.* **10**, 1085 (1974).
- <sup>33</sup>B. M. Lynch, *Chem. Commun.* 1337 (1968).