

ISOMERE N-ARYLTETRAZOLE—IV

¹H UND ¹³C NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR VON TETRAZOLIUMKATIONEN¹

A. KÖNNECKE, E. LIPPMANN und E. KLEINPETER
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig,
DDR-701 Leipzig, Liebigstrasse 18, DDR

(Received in Germany 9 July 1976; Received in the UK for publication 8 December 1976)

Zusammenfassung—Die ¹H und ¹³C NMR-Spektren der protonierten N-Phenyltetrazole 1^{*} und 2^{*} sowie des Tetrazols 3^{*} wurden in Schwefelsäure vermessen. Die Strukturen der Kationen 1^{*}–3^{*} liessen sich durch Vergleich der erhaltenen Daten mit den Spektrenparametern (chemische Verschiebungen und ¹J(¹³C,H)-Kopplungskonstanten) der als Modellverbindungen dienenden Tetrazoliumsalze 4 und 5 eindeutig herleiten. In jedem Fall erfolgt die Protonierung ausschliesslich am Ringstickstoff N-4. Änderungen der Spektrenparameter durch Protonierung werden kurz diskutiert und die Protonierungsstelle mit den Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen verglichen.

Abstract—¹H and ¹³C NMR spectra of protonated N-phenyltetrazoles 1^{*} and 2^{*} and of tetrazole 3^{*} have been measured in sulphuric acid. The structures of the cations 1^{*}–3^{*} were unequivocally derived from a comparison of the data obtained with spectral parameters (chemical shifts and ¹J(¹³C,H) coupling constants) of the tetrazolium salts 4 and 5 used as model compounds. Protonation occurs always exclusively at ring nitrogen N-4. Changes of the spectral parameters due to protonation were briefly discussed and the protonation site is compared with the results of quantum chemical calculations.

EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften von N-Aryltetrazolen^{2–6} war die Kenntnis der genauen Struktur deren konjugierter Säuren von Interesse. Wohl liegen zum Protonierungsverhalten von Tetrazol,⁷ 1-Methyltetrazol,⁸ 1-Aryl-5-methyltetrazolen⁹ und 5-Aryltetrazolen¹⁰ Untersuchungen vor, doch konnten über die Protonierungsstelle keine definitiven Aussagen erhalten werden. Zwar nehmen einige Autoren^{7,9,10} eine Protonierung am N-4 des Tetrazolrings an, der exakte experimentelle Nachweis ist aber nicht erbracht worden.

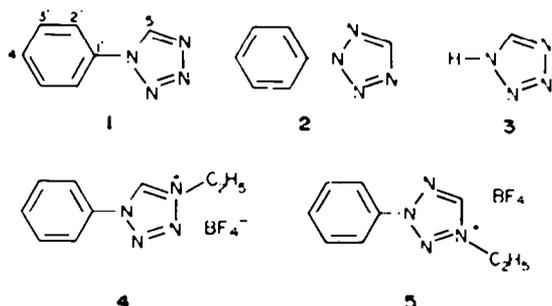
Wir untersuchten die Protonierung von 1-Phenyltetrazol (1), 2-Phenyltetrazol (2) und Tetrazol (3) mit Hilfe der ¹H und ¹³C NMR-Spektroskopie und zeigen, dass anhand eines Vergleichs der ¹H und ¹³C NMR-Spektrenparameter der in schwefelsaurer Lösung vorliegenden Kationen 1^{*}–3^{*} mit denen der als Modellverbindungen gewählten Tetrazoliumsalze 4 und 5 die Struktur von 1^{*}–3^{*} eindeutig festgelegt werden kann.

zwanglos anhand der Messwerte für 1 und 2; die dabei gefundene Intensitätsfolge C-3' > C-2' > C-4' in den ¹H-breitbandenkoppelten ¹³C NMR-Spektren⁴ bleibt erhalten.

Struktur der Tetrazoliumsalze 4 und 5

Aus den N-Phenyltetrazolen 1 und 2 sind mit Triäthyl-oxoniumtetrafluorborat die Tetrazoliumsalze 4 und 5 bequem zugänglich.¹¹

Im UV absorbieren sie weniger intensiv als 1 und 2,¹ jedoch tritt keine hypochrome Verschiebung bezüglich 1 und 2 auf, die auf eine Verringerung der elektronischen Wechselwirkungen zwischen Phenyl- und Tetrazolring infolge sterisch bedingter Torsion beider Ringe hindeuten würde.¹ Damit lässt sich bei 1 N-2-Quaternierung und bei 2 N-1- und N-3-Quaternierung ausschliessen, was anhand der NMR-Daten (Tabelle 1 und 2) eindeutig bestätigt werden kann. Sowohl die Differenz H-2'-H-3' als auch C-3'-C-2', beide indikativ für konformative Änderungen,^{4,12,13} ist in den Salzen den bei 1 und 2 gemessenen Differenzen ähnlich. Dies beweist den Erhalt der Konformationen von 1 bzw. 2 in den Salzen und schliesst ebenfalls die genannten Quaternierungspositionen aus. Somit ist Struktur 5 bewiesen, für das aus 1 entstandene Gemisch isomerer Salze muss noch zwischen N-3- und N-4-Quaternierung unterschieden werden. Die im Verhältnis 84:16 entstandenen Isomeren 4 und 4' weisen H-5-Resonanzen bei 11.30 bzw. 10.56 ppm in (CD₃)₂CO auf. Dem überwiegenden Isomer kann aufgrund der stärkeren Entschirmung die Struktur 4 zugeordnet werden, für 4' verbleibt die Struktur des 3-Äthyl-1-phenyltetrazoliumsalzes; auch andere Untersuchungen schliessen die N-2-Quaternierung aus.¹⁴



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen sowie die ¹J(¹³C-5, H)-Kopplungskonstanten von 1–5 und 1^{*}–3^{*} sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Zuordnung der Resonanzen von 1^{*}, 2^{*}, 4 und 5 ergibt sich

Struktur der Tetrazoliumkationen 1^{*}–3^{*}

Falls für die Produktverteilung bei der Quaternierung nicht sterische Effekte dominieren, können sowohl Quaternierung und Protonierung als elektrophile Angriffe durch elektronische Effekte in die gleiche Richtung

Tabelle 1. ¹H-chemische Verschiebungen (δ in ppm)

Verbindung	Solvens	H-5	H-2'	H-3'' ^a	H-2' - H-3'' ^a
<u>1</u>	CCl ₄ ^a	9.14	7.79	7.52	0.27
	CDCl ₃	9.02	7.61	7.46	0.15
	(CD ₃) ₂ CO	9.67	7.90	7.60	0.30
	CF ₃ COOH	9.72	7.60	7.47	0.13
<u>1</u> *	100% D ₂ SO ₄	10.36	7.80	7.80	ε
	85% D ₂ SO ₄	10.50	7.78	7.78	ε
<u>1</u>	CDCl ₃ ^b	10.74	7.81	7.56	0.25
	(CD ₃) ₂ CO ^c	11.30	8.02	7.76	0.26
	CH ₃ NO ₂	10.81	7.93	7.79	0.14
	CF ₃ COOH	10.51	7.70	7.56	0.14
	85% D ₂ SO ₄ ^d	10.39	7.76	7.76	ε
<u>2</u>	CCl ₄	8.51	8.15	7.50	0.65
	CDCl ₃	8.63	8.13	7.52	0.61
	(CD ₃) ₂ CO	8.92	8.14	7.64	0.50
	CF ₃ COOH	8.72	7.78	7.28	0.50
<u>2</u> *	100% D ₂ SO ₄	9.59	8.18	7.68	0.50
	85% D ₂ SO ₄	9.68	8.23	7.75	0.48
<u>2</u>	(CD ₃) ₂ CO ^e	10.26	8.26	7.81	0.45
	CH ₃ NO ₂	9.79	8.25	7.79	0.46
	CF ₃ COOH	9.52	8.03	7.58	0.45
	85% D ₂ SO ₄ ^f	9.57	8.20	7.74	0.46
<u>2</u>	(CD ₃) ₂ CO	9.18	-	-	-
<u>2</u> *	85% D ₂ SO ₄	10.12	-	-	-

^aGesättigte Lösung, ca. 0.6 mol%. ^bGesättigte Lösung, ca. 0.4 mol%; CH₂, 4.72, CH, 1.66. ^cCH₂, 4.96, CH, 1.80. ^dCH₂, 4.85, CH, 1.83. ^eCH₂, 5.07, CH, 1.82. ^fCH₂, 4.89, CH, 1.84. ^gNicht aufgelöste singulettartige Signale. Halbwertsbreiten 0.10 bis 0.12 ppm.

Tabelle 2. ¹³C-chemische Verschiebungen (δ in ppm) und ¹J(¹³C-5, H)-Kopplungskonstanten (in Hz)

Verbindung	Solvens	C-5	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-3' - C-2'	¹ J(¹³ C-5, H)
<u>1</u>	CDCl ₃ ^a	140.3	133.4	120.8	129.8	129.6	9.0	216
	(CD ₃) ₂ SO ^b	140.8	132.8	120.0	128.9	128.5	8.9	
<u>1</u> *	100% H ₂ SO ₄	138.2		121.4	130.2	132.8	8.8	234
<u>1</u>	85% H ₂ SO ₄ ^c	138.4		121.4	130.6	132.7	9.2	234
	(CD ₃) ₂ CO ^d	140.3		122.3	130.2	132.1	7.9	233
<u>2</u>	CDCl ₃ ^b	151.8	134.1	118.7	128.5	128.5	9.8	211
	(CD ₃) ₂ SO ^b	152.3	135.3	118.8	128.7	128.7	9.9	
<u>2</u> *	100% H ₂ SO ₄	147.3		120.8	130.2	133.6	9.4	235
<u>2</u>	85% H ₂ SO ₄ ^e	147.5		121.1	130.6	133.8	9.5	235
	(CD ₃) ₂ CO ^f	148.3		121.5	130.3	133.1	8.8	235
<u>2</u>	Dioxan ^g	143.3	-----	-----	-----	-----	---	
	(CD ₃) ₂ CO ^h	143.3	-----	-----	-----	-----	---	
	(CD ₃) ₂ SO ^h	142.1	-----	-----	-----	-----	---	216 ^h
<u>2</u> *	100% H ₂ SO ₄	140.8	-----	-----	-----	-----	---	234

^aLit.¹⁴ ^bLit.¹⁵ ^cCH₂, 49.1, CH, 13.9. ^dCH₂, 48.5, CH, 13.5. ^eCH₂, 49.8, CH, 14.0. ^fCH₂, 49.3, CH, 13.6. ^gLit.¹⁶ ^hF. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3543 (1968).

gelenkt werden. Die daraus resultierende gleiche Ladungslokalisierung in Quartärsalz und Kation dürfte sich durch einen Vergleich der NMR-Spektren nachweisen lassen.¹⁴

Um die ausgeprägten spezifischen Lösungsmittelfekte (Tabelle 1) zu eliminieren, verwendeten wir 85% D₂SO₄, in der sowohl 1 und 2 vollständig protoniert vorliegen als auch die Tetrafluoroborate 4 und 5 hinreichend stabil sind, als Lösungsmittel für ¹H-NMR-Vergleiche. Darin stimmen die H-5-Resonanzen von 1* und 4 bzw. 2* und 5 auf jeweils 0.11 ppm genau überein, wobei die Hochfeldverschiebung in den Salzen dem Einfluss der Äthylgruppe zugeschrieben werden muss. Hiermit ist die identische Ladungslokalisierung in den Salzen und Kationen erwiesen und die Formulierung von 1* und 2* als N-4-protonierte Spezies gerechtfertigt. Obwohl auch für 3—vergleicht man 3 und 3* mit 1 und 1*—N-4-Protonierung des in Lösung als 1H-Tautomer vorliegenden Neutramoleküls^{4,16,17} wahrscheinlich ist, bedarf dies weiterer Bestätigung.

In 100% H₂SO₄ war weder eine strukturdiagnostische vicinale Verkopplung ¹J(H, H) des H-5 bei 1*–3* noch eine N-H-Resonanz nachzuweisen. Dies ist angesichts der hohen Acidität der konjugierten Säuren von 1–3 (pK_{BH+}: 3–3.0¹, 1-Methyltetrazol–2.4⁵) in Analogie zu Befunden bei N-Methylindazol¹⁸ auf schnelle Austauschprozesse zurückzuführen. Hier sei vermerkt, dass frühere Messwerte für 3* und N-Methyltetrazoliumkationen¹⁹ in CF₃COOH (H₀ = –2.8²⁰) wegen der gemäss

$$H_0 - pK_{BH^+} = \log [B] - \log [BH^+]^{21}$$

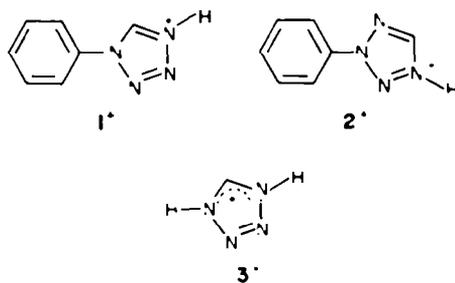
unvollständigen Protonierung kritisch zu betrachten sind (H₀ von 100% H₂SO₄ = –11.93²²).

Die ¹³C-NMR-Spektren beweisen die Strukturen 1* und 2*, da in H₂SO₄ alle ¹³C-Resonanzen der Salze 4 und 5 mit denen der Kationen 1* und 2* bis auf maximal 0.4 ppm genau übereinstimmen (Tabelle 2). Weiterhin kann nun 3* zweifelsfrei als N-4-protoniertes 1H-Tetrazol identifiziert werden, da die C-5-Resonanz strukturelle Verwandtschaft mit 4 bzw. 1* ausweist.

Protonierungs- und Quaternierungsverschiebungen

In Tabelle 3 sind die Protonierungs- und Quaternierungsverschiebungen von 1–5 aufgeführt.

^aBis auf C-3 in 1-R-3-Triazolen; die Verschiebungsunterschiede von C-3 und C-5¹⁶ ähneln denen von 1 und 2.



Die Protonierungsverschiebungen von 1–3 stimmen gut mit entsprechenden Werten anderer Azole, im System H₂O/H₃O⁺ und CDCl₃/CF₃COOH^{19a} gemessen, überein, besonders die im Lösungsmittelsystem A, E und G bestimmten.

Früher räumten wir die Möglichkeit ein, dass die ¹³C-chemischen Verschiebungen des C-5 isomerer N-substituierter Tetrazole^{4,12,16} auf verschiedene paramagnetische Abschirmungsbeiträge infolge unterschiedlich grosser ΔE-Terme zurückgeführt werden können.⁴ Dies ist wahrscheinlich, da ΔE von im Magnetfeld induzierten Elektronenübergängen an benachbarten Heteroatomen bestimmt wird, sich C-5 in 2-substituierten Tetrazolen jedoch durch die Nachbarschaft von zwei Pyridin-Stickstoffatomen von allen anderen Azolen[†] unterscheidet und ihnen eine formale Beziehung zu 1,3-Diazinen verleiht. Da Protonierungsverschiebungen offensichtlich von Änderungen des ΔE-Terms bestimmt werden,²⁴ weist auch die im Vergleich zu anderen Azolen²³ grosse Protonierungsverschiebung von 2, die denen von Azinen nahe kommt (Purin-C-2 3.8 ppm,²⁵ Pyrimidin-C-2 7.3 ppm²⁶), auf verschiedene ΔE-Terme in 1, 3 und 2 sowie deren unterschiedliche Änderung bei Protonierung hin.

Gegenüber den neutralen Spezies 1–3 wachsen die ¹J(¹³C-5, H)-Kopplungskonstanten in 1*–3*, 4 und 5 beträchtlich an und erreichen nahezu konstante Werte (Tabelle 2). Dies erklärt sich durch den stark negativen induktiven Effekt²⁶ des quartären Ringstickstoffatoms und zeigt, dass sich dieses in jedem Falle in direkter Nachbarschaft zu C-5 befindet.

Selektivität der Protonierung

Im Gegensatz zur Quaternierung erfolgt die Protonierung von 1 selektiv. Gleiches gilt für 5-Methyl-1-

Tabelle 3. ¹H- und ¹³C-Protonierungs- und Quaternierungsverschiebungen (in ppm)^a

	1	2	3	4	5
H-5	-1.48 A ^b	-1.05 A		-1.37 A	-0.94 A
	-0.88 B	-0.76 B	-0.94 B	-0.72 B	-0.65 B
				-1.63 C	-1.34 C
				-1.72 D	
C-5	2.1 E	4.5 E	2.5 G	1.9 A	4.3 A
	2.6 F	5.0 F	1.3 F	0.0 H	3.5 H

^aNegatives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. ^bLösungsmittelsystem Neutramolekül/Kation

A CDCl₃/85% D₂SO₄ bzw. H₂SO₄

B (CD₃)₂CO/85% D₂SO₄

C (CD₃)₂CO/(CD₃)₂CO

D CDCl₃/CDCl₃

E CDCl₃/100% H₂SO₄

F (CD₃)₂SO/100% H₂SO₄

G Dioxan/100% H₂SO₄

H CDCl₃/(CD₃)₂CO

Tabelle 4. Elektronendichteverteilung an den Ringstickstoffatomen von Tetrazolen*

Verbindung	Methode	Q	N-2	N-3	N-4	N-1	N-3	N-4	
1H-Tetrazol	LCOG ^b	tot	-0,0200	-0,0609	<u>-0,1851</u>	2H-Tetrazol	-0,1388	-0,0217	<u>-0,1757</u>
		π	-0,1174	-0,0913	<u>-0,1373</u>		-0,1099	-0,0798	<u>-0,1207</u>
	LCAO ^c	tot	-0,09	-0,08	<u>-0,16</u>	-0,14	-0,06	-0,13	
		π	-0,11	-0,09	<u>-0,17</u>	-0,16	-0,05	-0,11	
1-Methyl-	SCF-PPP ^d	π	<u>-0,2204</u>	-0,1228	-0,2172	<u>-0,2872</u>	-0,1892	-0,2185	
		HMO ^e	π	-0,1383	-0,1890	<u>-0,2308</u>	-0,1993	-0,1327	<u>-0,2241</u>
1-Methyl-	SCF-PPP ^c	π	<u>-0,2230</u>	-0,1138	-0,2118	<u>-0,3002</u>	-0,1920	-0,2116	
1-phenyl-	HMO ^e	π	-0,1524	-0,1837	<u>-0,2311</u>	2-phenyl-	-0,2125	-0,1451	<u>-0,2107</u>

*Werte für Pyrrol-Stickstoffatom N-1 bzw. N-2 nicht aufgeführt; Atom höchster Elektronendichte unterstrichen. ^bLit.¹⁰ ^cLit.¹¹ ^dLit.¹² ^eLit.¹⁴

phenyltetrazol, das im Verhältnis 75:25 N-4- und N-3-quaterniert wird.²⁷ Danach unterliegt die Protonierung kaum sterischen Restriktionen, es kann aber thermodynamische Äquilibrierung eingetreten sein. Vorausgesetzt, dass die Protonierung ladungskontrolliert ist²⁸ oder am Ringstickstoffatom höchster π -Elektronendichte erfolgt,²⁹ sollten quantenchemisch berechnete Elektronendichten eine Vorhersage der Protonierungsstelle in Tetrazolen ermöglichen.

Einige in Tabelle 4 aufgeführte Rechenergebnisse lassen erkennen, dass sowohl die *ab initio* LCOG-Methode³⁰ als auch das einfache HMO-Verfahren¹⁴ die experimentell erwiesene N-4-Protonierung stets korrekt voraussagen erlauben, wogegen LCAO¹¹ zur Hälfte und SCF-PPP¹² gänzlich andere Protonierungspositionen vorhersagt.

SCHLUSSEMERKUNG

Der Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrenparameter der Tetrazoliumkationen 1⁺-3⁺ mit denen der als Modellverbindungen dargestellten Tetrazoliumsalze 4 und 5 ermöglicht exakte Aussagen über die Struktur von 1⁺-3⁺. Die Einbeziehung geeigneter Modellverbindungen für NMR-Untersuchungen bewährte sich schon bei der Klärung der Tautomerie des Tetrazols,^{4,16,17} bei der Strukturermittlung N-substituierter Tetrazole¹² und bei Tautomerieuntersuchungen an anderen Azolen^{16,17} und Purinen.¹¹ Es darf angenommen werden, dass die gleiche Methodik auch bei weiteren Verbindungen einen Einblick in deren Protonierungsverhalten vermitteln kann.

EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. UV-Spektren wurden in Äthanol an einem Specdor UV/VIS aufgenommen.

Verbindungen

1-Phenyltetrazol (1),⁴ 2-Phenyltetrazol (2)⁴ und Tetrazol (3)⁴⁴ wurden wie beschrieben synthetisiert.

1-Äthyl-4-phenyltetrazoliumtetrafluorborat (4). 2,92 g (20 mmol) 1 und 3,80 g Et₃OBf₄ werden in 20 ml 1,2-Dichloräthan kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt man das Rohprodukt mit ca. 80 ml Äther als bald kristallin erstarrendes Öl, das gründlich mit Äther gewaschen wird; Rohausbeute 5,05 g (96%). Die ¹H-NMR-Analyse des Rohproduktes wies zwei Isomere, 4 und 4', im Verhältnis 84:16 aus (vgl. Text). ¹H-NMR von 4' in (CD₃)₂CO: 10,36 (s, H-5), 5,19 (q, CH₂), 1,85 (t, CH₃). Durch Lösen in CHCl₃ und Zusatz weniger Tropfen Petroläther erhält man reines 4 als farbl. Nadeln, Schmp. 82–84°. UV λ_{max} , 239 nm, ϵ 7090. C₈H₁₁N₄BF₄ (262) Gef. C, 41,36; H, 4,34; N, 21,47. Ber. C, 41,22; H, 4,23; N, 21,39%.

1-Äthyl-3-phenyltetrazoliumtetrafluorborat (5)

Aus 2 in analoger Weise; Rohausbeute 94%. ¹H-NMR-spektroskopisch konnten im Rohprodukt keine Isomeren nachgewiesen werden. Umlösen aus 1,2-Dichloräthan liefert farbl. Nadeln, Schmp. 96–98°. UV λ_{max} , 271,5 nm, ϵ 9470. (Gef. C, 41,26; H, 4,35; N, 21,38%).

Spektren

¹H-NMR-Spektren wurden an einem Varian HA-100 (100 MHz) und einem Tesla BS 487 C (80 MHz) bei 29° Messtemperatur aufgenommen. Die Probenkonzentration betrug generell 1 mol%, um die Vergleichbarkeit der Messwerte zu gewährleisten. Chemische Verschiebungen beziehen sich auf internes TMS. Bei Messungen in 85% D₂SO₄ diente DSS als interne Referenzsubstanz. Lösungen in CF₃COOH und 100% D₂SO₄ wurden gegen externes HMDS vermessen und eine Suszeptibilitätskorrektur mit $-10^4 \chi$: HMDS 0,555; CF₃COOH 0,583; 100% H₂SO₄ 0,748 angebracht,¹¹ wobei der Wert von H₂SO₄ für D₂SO₄ verwendet wurde.

¹³C-PFT-NMR-Spektren wurden an einem Bruker HX-90 (22,63 MHz) von 7–8 mol% Probenlösungen bei ca. 40° Messtemperatur aufgenommen. Für ¹H-breitbandenkoppelte Spektren ergab sich bei einer Speicherkapazität von 8 K und 6000 Hz Frequenzbreite eine Auflösung der ¹³C-chemischen Verschiebungen von $\pm 0,07$ ppm, die Messgenauigkeit der den ¹H-gekoppelten Spektren (8 K/3000 Hz) direkt entnommenen Kopplungskonstanten beträgt $\pm 0,8$ Hz. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf internes TMS. Lösungen in H₂SO₄ wurden gegen externes HMDS (als 10 Vol-% Lösung in (CD₃)₂CO) vermessen und die erhaltenen ¹³C-chemischen Verschiebungen mit $-10^4 \chi$: H₂SO₄ 0,748; (CD₃)₂CO 0,460¹¹ suszeptibilitätskorrigiert. Unterschiede der Volumenssuszeptibilitäten von 100% und 85% H₂SO₄¹¹ fanden hierbei keine Berücksichtigung.

LITERATUR

- ¹XVIII. Mitteilung über Tetrazole; XVII. Mitt. s. Lit.⁷
²E. Lippmann und A. Könncke, *Z. Chem.* **16**, 90 (1976); und zit. Lit.
³E. Lippmann und A. Könncke, *Ibid.* **15**, 226 (1975).
⁴A. Könncke, E. Lippmann und E. Kleinpeter, *Tetrahedron* **32**, 499 (1976).
⁵E. Lippmann, A. Könncke und G. Beyer, *Mh. Chem.* **106**, 437 und 443 (1975).
⁶A. Könncke, S. Behrendt und E. Lippmann, *J. prakt. Chem.*, im Druck.
⁷M. M. Sokolova, W. A. Ostrovski, G. I. Koldobskii, W. W. Melnikov und B. W. Gidasov, *Zhur. Org. Khim.* **10**, 1085 (1974).
⁸H. Kohn, S. J. Benkovic und R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5759 (1972).
⁹H. D. Agibalova, A. S. Enin, G. I. Koldobskii, B. W. Gidasov und T. H. Timofejeva, *Zhur. Org. Khim.* **8**, 2414 (1972).

- ¹⁰W. N. Strelzova, N. P. Schirokova, G. I. Koldobskii und B. W. Gidasov, *Ibid.* **10**, 1081 (1974).
- ¹¹A. C. Rochat und R. A. Olofson, *Tetrahedron Letters* 3377 (1969) stellten **4** bereits dar; W. P. Norris und R. A. Henry, *Ibid.* 1213 (1965) erhielten die **5** entsprechende N-Methylverbindung in geringer Ausbeute aus **2** und Methyljodid (R. A. Henry, Privatmitt.). In beiden Fällen dienten baseninduzierte Abbaureaktionen bzw. H/D-Austauschuntersuchungen (D. M. Zimmerman und R. A. Olofson, *Ibid.* 3453 (1970) als Strukturbeleg.
- ¹²A. Könecke, E. Lippmann und E. Kleinpeter, *Tetrahedron Letters* 533 (1976).
- ¹³J. A. Lee und J. W. Wheeler, *J. Org. Chem.* **37**, 348 (1972); *R. N. Butler, *Can. J. Chem.* **51**, 2315 (1973); *M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3101 (1973); M. Begtrup, *Ibid. B* **28**, 61 (1974).
- ¹⁴A. Holm, K. Schaumburg, N. Dahlberg, C. Christophersen und J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **40**, 431 (1975); und zit. Lit.
- ¹⁵W. W. Paudler und J. E. Kuder, *Ibid.* **31**, 809 (1966).
- ¹⁶J. Elguero, C. Marzin und J. D. Roberts, *Ibid.* **39**, 357 (1974).
- ¹⁷J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky und P. Linda, "The Tautomerism of Heterocycles", *Adv. Heterocycl. Chem. Suppl.* Vol. 1, Academic Press, New York (1976).
- ¹⁸J. Elguero, A. Fruchier und M. C. Pardo, *Org. Magn. Reson.* **6**, 272 (1974).
- ¹⁹G. B. Barlin und T. J. Batterham, *J. Chem. Soc. B* 516 (1967); *B. M. Lynch, *Chem. Commun.* 1337 (1968).
- ²⁰U. A. Spitzner, T. W. Toone und R. Stewart, *Can. J. Chem.* **54**, 440 (1976).
- ²¹J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1962); neuere Übersichten: J. B. Senior, *Pure Appl. Chem.* **41**, 373 (1975); R. G. Bates, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **84**, 1139 (1975).
- ²²R. J. Gillespie, T. E. Peel und E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5083 (1971).
- ²³R. J. Pugmire und D. M. Grant, *Ibid.* **90**, 4232 (1968); *R. J. Pugmire und D. M. Grant, *Ibid.* **93**, 1880 (1971).
- ²⁴J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Kap. 7, Academic Press, New York (1972); *U. Ewers, H. Günther und L. Jaenicke, *Chem. Ber.* **107**, 3275 (1974).
- ²⁵R. J. Pugmire und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 697 (1968).
- ²⁶D. F. Ewing, *Org. Magn. Reson.* **5**, 567 (1973) und zit. Lit.; *S. Gronowitz, I. Johnson und A.-B. Hörnfeldt, *Chemica Scripta* **7**, 211 (1975).
- ²⁷A. Könecke und E. Lippmann, *Z. Chem.* im Druck.
- ²⁸G. Klopman und R. F. Hudson, *Theoret. Chim. Acta* **8**, 165 (1967); *G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- ²⁹R. D. Brown, *Quart. Rev.* **6**, 63 (1952).
- ³⁰M. H. Palmer, R. H. Findlay und A. J. Gaskell, *J. Chem. Soc. Perkin II* 420 (1974).
- ³¹M. Roche und L. Pujol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 273 (1970).
- ³²M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, Z. Grabowski und G. A. Webb, *Tetrahedron* **28**, 637 (1972).
- ³³M.-T. Chenon, R. J. Pugmire, D. M. Grant, R. P. Panzica und L. B. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4627, 4636 (1975).
- ³⁴A. Könecke und E. Lippmann, *Z. Chem.* **16**, 53 (1976).
- ³⁵*Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co., 48. Aufl. 1967/68.
- ³⁶H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1973).
- ³⁷A. Koeberg-Telder und H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin II* 226 (1975).