

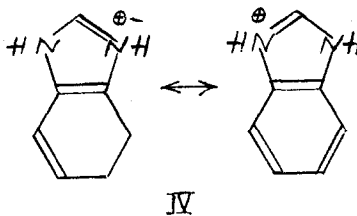
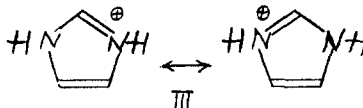
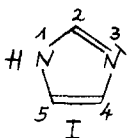
PROTONENRESONANZ UND PROTONENAUSTAUSCH BEI DIAZOLEN

Heinz A. Staab und Albrecht Mannschreck

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 2 July 1962)

IM Gegensatz zu Pyrrol und Indol lassen Diazole in neutralen organischen Lösungsmitteln im Protonenresonanz-Spektrum keine Spin-Spin-Kopplung mit den N-H-Protonen erkennen, da hier über N-H...N-Wasserstoffbrücken ein sehr schneller Protonenaustausch erfolgt.¹ Durch diesen Austausch werden beim Imidazol (I) H_4 und H_5 für die Protonenresonanz äquivalent, so dass im aromatischen C-H-Bereich nur ein Triplet (H_2) und ein Dublett von doppelter Intensität ($H_4 + H_5$) beobachtet werden ($J_{24} = J_{25} = 1.0 \text{ Hz}$).² Entsprechend gibt Benzimidazol (II) eine einfache H_2 -Absorption ohne Spin-Spin-Aufspaltung durch das N_1 -Proton.



¹ Vgl. hierzu H. Zimmermann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 821 (1961).

² S.a. G.S. Reddy, R.T. Hobgood Jr. und J.H. Goldstein, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 336 (1962).

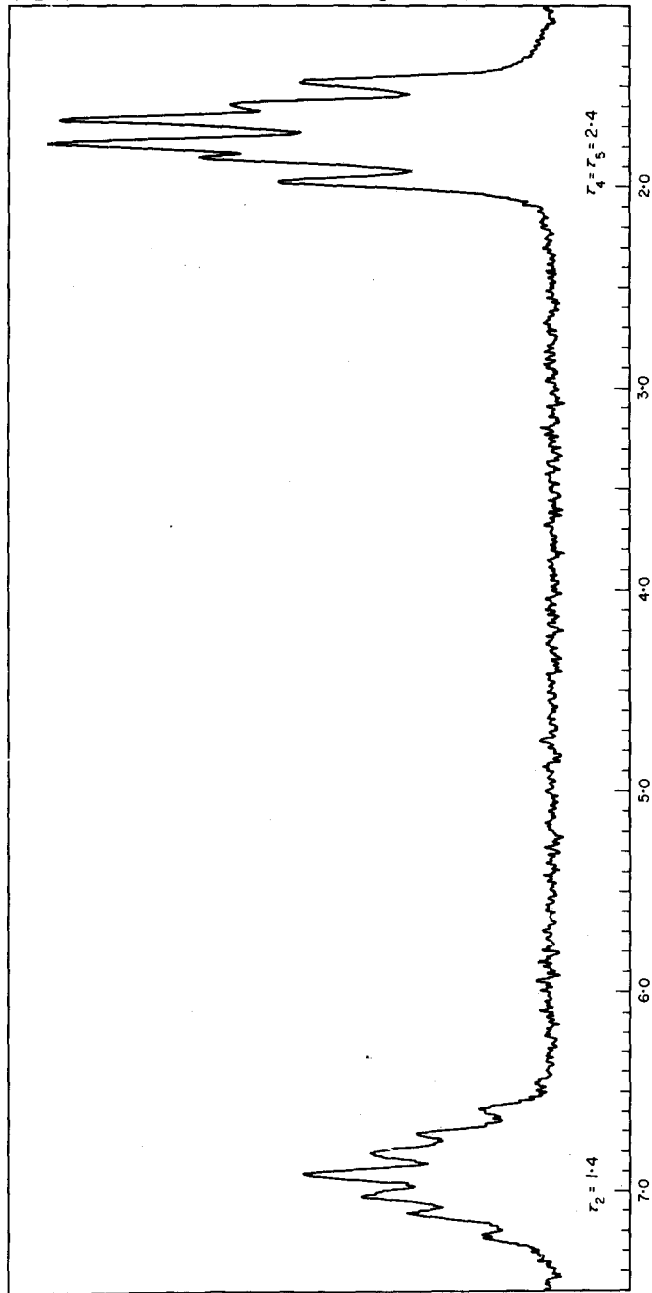


ABB. 1

Bei den protonierten Diazolen III und IV sollte wegen der Blockierung der basischen Stickstoffatome die Geschwindigkeit des Protonenaustausches herabgesetzt sein. Da jedoch weder bei den Diazolium-chloriden in Dimethylsulfoxyd (DMS) noch bei den Diazolen in verd. H_2SO_4 /Äthanol eine Spin-Spin-Aufspaltung durch die N-H-Protonen beobachtet wird, muss hier ein noch ausreichend schneller Austausch mit den Lösungsmittel-Molekeln stattfinden. Er ist erst in konz. H_2SO_4 so verlangsamt, dass die Spin-Spin-Kopplung mit den N-H-Protonen tatsächlich wirksam wird: Bei Imidazol in konz. H_2SO_4 (Abb. 1) ist das H_2 -Triplet ($\tau = 1.4$, $J_{24} = J_{25} = 1.4$ Hz) durch Kopplung mit den beiden äquivalenten N-H-Protonen in 1- und 3-Stellung weiter aufgespalten ($J_{12} = J_{23} = 2.3$ Hz). Die zusätzliche Aufspaltung der H_4, H_5 -Resonanz ($\tau = 2.4$) kann als A_2 -Teil eines A_2X_2 -Systems mit $J_{14} + J_{15} = 4.4$ Hz gedeutet werden; bei 2-Methylimidazol in konz. H_2SO_4 wird eine ganz entsprechende Aufspaltung beobachtet. Diese Protonenresonanz-Spektren beweisen eindeutig, dass Imidazole nicht am N_1 protoniert werden, sondern dass in konz. H_2SO_4 Kationen vom Typ III vorliegen, die wegen ihrer günstigen Mesomerieverhältnisse schon längere Zeit für wahrscheinlich gehalten wurden. Im Protonenresonanz-Spektrum von Benzimidazol in konz. H_2SO_4 erscheint die H_2 -Absorption als Triplet (Intensitätsverhältnis 1:2:1) mit $J_{12} = J_{23} = 2.5$ Hz. Zusätzliche Aufspaltungen durch die N-H-Protonen werden auch bei Pyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol und Indazol in konz. H_2SO_4 beobachtet. Für Benzimidazol und Pyrazol zeigt die Protonenresonanz, dass hier ebenfalls die Protonierung nicht am "sekundären Amino-Stickstoff", sondern am "Aza-Stickstoff" erfolgt. Bei all diesen heterocyclischen Kationen in konz. H_2SO_4 lässt sich die Resonanz der beiden N-H-Protonen bei sehr niedriger Feldstärke, jedoch getrennt vom H_2SO_4 -Signal beobachten.

Aus der Grösse der gefundenen Kopplungskonstanten folgt, dass die Austauschfrequenz der N-H-Protonen selbst bei den protonierten Diazolen in DMS oder in verdünnter H_2SO_4 bei Raumtemperatur noch immer grösser als etwa

2.5 bis 3 Hz sein muss, während sich für die mittlere Lebensdauer der protonierten Diazole in konz. H_2SO_4 eine untere Grenze von etwa 0.4 sec ergibt.