

NMR-SPEKTREN 3-SUBSTITUIERTER 1.2.4-TRIAZOLE (1)

W. Freiberg und C.-F. Kröger

Institut für Organische Chemie

der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

und

R. Radeglia

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie

am Institut für Physikalische Chemie

(Received 23 March 1967)

NMR-spektroskopische Daten von 1.2.4-Triazolen sind bisher erst in wenigen Fällen publiziert worden (2-5). Nun liegt in den früher von uns (6) bezüglich der Acidität und Basizität näher untersuchten 3-substituierten 1.2.4-Triazolen ein günstiges System vor, das nur noch ein einziges CH-Ringproton in 5-Stellung enthält und daher für ein Studium des Substituenteneinflusses auf die chemische Verschiebung besonders geeignet sein mußte. Als Lösungsmittel wurde Hexadeuteroacetone verwendet, da in CHCl_3 oder anderen Lösungsmitteln die Löslichkeit einiger Substanzen zu gering war. Das NH-Signal konnte nicht beobachtet werden; dieses Proton ist an raschen Austauschreaktionen mit den Wasserspuren des Acetons beteiligt. Dementsprechend zeigt das 1.2.4-Triazol auch in diesem Lösungsmittel wie in Wasser (2) im NMR-Spektrum nur ein einziges Signal, weil die beiden CH-Protonen in 3- und 5-Stellung infolge des NH-Austausches gleichwertig werden. Die in Aceton- d_6 gemessene chemische Verschiebung $\tau = 1.79$ stimmt mit den aus der Literatur bekannten τ -Werten in anderen Lösungsmitteln von 1.8 (4), 1.82 (Acetonitril) (3) und 1.90 (Wasser) (2) fast überein; sie zeigt demnach nur eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit. Eine Substitution in 3-Stellung verändert die chemische Verschiebung des 5-Protons sehr stark. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; diese enthält außerdem in der letzten Spalte die τ -Werte der Protonen in den Substituenten, soweit sie nicht am Austausch mit

dem Wasser beteiligt sind.

TABELLE 1

Chemische Verschiebungen von 3-substituierten 1.2.4-Triazolen

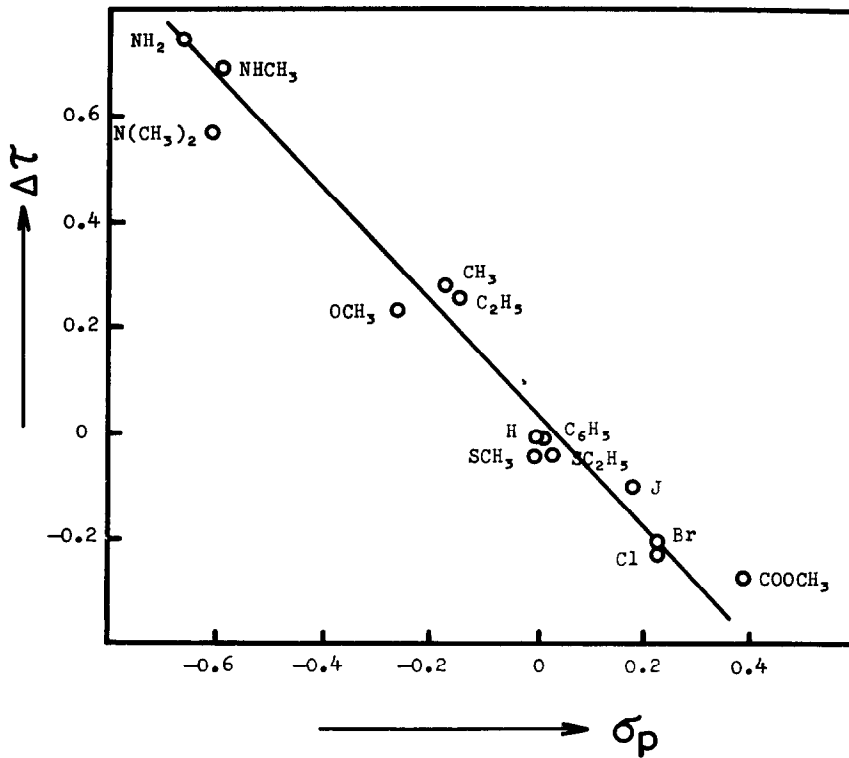
Substituent	τ_s (ppm)	$\Delta\tau$	τ_R (ppm)
NH ₂	2.53	+0.74	-
NHCH ₃	2.48	+0.69	7.12 (NCH ₃)
N(CH ₃) ₂	2.36	+0.57	7.03 (NCH ₃)
CH ₃	2.08	+0.29	7.58 (CH ₃)
C ₂ H ₅	2.05	+0.26	8.71 (CH ₃), 7.20 (CH ₂)
OCH ₃	2.03	+0.24	6.15 (OCH ₃)
H	1.79	-	-
C ₆ H ₅	1.78 ⁺⁾	-0.01	1.8 - 2.7 (C ₆ H ₅)
SCH ₃	1.75	-0.04	7.44 (SCH ₃)
SC ₂ H ₅	1.75	-0.04	8.67 (CH ₃), 6.90 (SCH ₂)
J	1.69	-0.10	-
Br	1.59	-0.20	-
Cl	1.57	-0.22	-
COOCH ₃	1.52	-0.27	6.13 (COOCH ₃)

+) Um auch das 3-Phenyl-1.2.4-triazol in die Betrachtung mit einbeziehen zu können, wurde die Wirkung des Phenylringstromes berechnet und der gemessene Wert $\tau_s = 1.65$ entsprechend korrigiert.

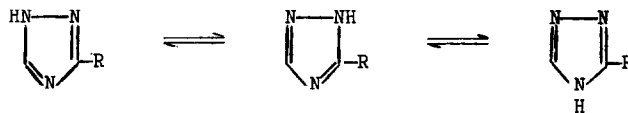
Wie zu erwarten, wird durch elektronenziehende Substituenten eine Verschiebung des H₃-Signals nach geringerer Feldstärke, durch elektronenliefernde Substituenten eine nach höherer Feldstärke bewirkt. Darüber hinaus besteht aber auch ein quantitativer Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Substituenteneffekt, wenn man die τ -Werte oder $\Delta\tau$ -Werte (Differenzen der τ -Werte von substituierten und unsubstituiertem 1.2.4-Triazol) gegen die σ -Konstanten aufträgt (vgl. Abb. 1). Die beste Korrelation ergibt sich hier wie bei anderen Ringsystemen (7,8) bei Verwendung der

σ_p -Werte, während in manchen Fällen (9,10) besser σ_p^+ -Werte geeignet sind.

ABB. 1



Für den ρ -Wert, der angibt, wie stark das 5-Proton auf die durch den 3-Substituenten erzeugte Änderung der Ladungsdichte am C-Atom 5 mit einer Änderung der chemischen Verschiebung reagiert, erhält man aus Abb. 1 -1.07 . Allerdings dürfte die Änderung der chemischen Verschiebung im Fall des 1,2,4-Triazols auch durch die in Abhängigkeit vom Substituenten unterschiedliche Lage des Tautomeriegleichgewichts gemäß



mit bedingt sein.

Die NMR-Spektren zeigen also ebenso wie die Ionisationskonstanten (6) eine beträchtliche Sensibilität des 1.2.4-Triazols für Substituenteneinflüsse, denn vergleichsweise große σ -Werte zeigen nur die ortho-Protonen substituierter Benzole (7) oder die 4-Protonen 3-substituierter Pyrazole (11), während man aus NMR-Spektren für die 5-Protonen 3-substituierter Pyrazole (11) – ein System, von welchem sich das hier vorliegende nur durch die Azasubstitution in 4-Stellung unterscheidet – die meist beobachtete Konstante $\rho \sim 0.5$ entnehmen kann.

Die NMR-Spektren wurden in 0.2 molarer Lösung in Aceton- d_6 bei 60 MHz mit einem JNM-3H-60-Spektrometer der Firma JEOL aufgenommen. Lediglich 3-Amino- sowie 3-Methylamino-1.2.4-triazol und 1.2.4-Triazolcarbonsäure-methylester-(3) mußten wegen ihrer geringen Löslichkeit in gesättigter Lösung untersucht werden. Das Lösungsmittel enthielt ca. 1 % TMS als inneren Standard. Zur genauen Ausmessung der chemischen Verschiebung der H_5 -Protonen wurde die Seitenbandtechnik angewendet (Fehler der Verschiebungen: ± 0.01 ppm).

LITERATUR

- 1) XVI. Mitteilung über 1.2.4-Triazole; XV. Mitteilung: R. Miethchen und C.-F. Kröger, Z. Chem. im Druck.
- 2) N. Joop und H. Zimmermann, Z. Elektrochem. 66, 440 (1962).
- 3) K.T. Potts und T.H. Crawford, J. Org. Chem. 27, 2631 (1962).
- 4) A. Mannschreck, W. Seitz und H.A. Staab, Z. Elektrochem. 67, 470 (1963).
- 5) B.G. van den Bos, A. Schipperheyne und F.W. van Deursen, Rec. Trav. Chim. 85, 429 (1966).
- 6) C.-F. Kröger und W. Freiberg, Z. Chem. 5, 381 (1965).
- 7) P. Diehl, Helv. Chim. Acta 44, 829 (1961).
- 8) H. Spiessicke und W.G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 731 (1961).
- 9) W.C. Coburn, M.C. Thorpe, J.A. Montgomery und K. Hewson, J. Org. Chem. 30, 1110, 1114 (1965).
- 10) A.R. Katritzky, R.E. Reavill und F.J. Swinbourne, J. Chem. Soc. (B) 1966, 351.
- 11) J. Elguero, R. Jacquier und H.C.N. Tien Duc, Bull. Soc. Chim. France 1966, 3727.