

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen*

Anwendung der Hammett-Gleichung auf die Acidität von 3-Brom-1,2,4-triazolen***Summary**

Ionization constants of a set of 5-substituted 3-bromo-1,2,4-triazoles have been determined by potentiometric titration. The pK_a values follow a Hammett equation with $\rho = 7,3$.

In einer früheren Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß sich die von uns potentiometrisch bestimmten pK_a -

Werte 3-monosubstituierter 1,2,4-Triazole und 1,2,4-Triazolium-Ionen bei Verwendung der σ_m -Konstanten in Form von Hammett-Beziehungen mit ρ -Werten von

* XII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole; eingegangen am 17. Februar 1967. XI. Mitteilung: *l.c.*¹

¹ C.-F. KRÖGER und W. FREIBERG, *Z. Chem.* 5 (1965) 381.

+6 bzw. +11,5 korrelieren lassen. In dieser Veröffentlichung war bereits angedeutet, daß sich auch die in der Literatur vorliegenden pK_a -Werte von Tetrazolen und Imidazolium-Ionen in gleicher Weise behandeln lassen. Bevor wir jedoch unsere auf Azole mit mehreren Stickstoffatomen verallgemeinerten Erkenntnisse publizieren konnten, erschien eine Arbeit von CHARTON², die unsere Bemühungen in dieser Richtung gegenstandslos machte. Gleichzeitig gelang es PERRIN, die pK_a -Werte von Imidazolium- und Pyrazolium-Ionen durch Verwendung von zusätzlichen Substituentenkonstanten für den Ersatz von $-\text{CH}=\text{CH}-$ durch $-\text{NH}-$ auf die Hammett-Gleichung für Pyridinium-Ionen und etwas später auch die Acidität solcher Azole durch Azasubstitution auf die Acidität des Pyrrols zurückzuführen³. Dieses Verfahren versagte aber bei der Anwendung auf Azole mit drei und mehr Stickstoffatomen im Ring.

Bei 3,5-disubstituierten 1,2,4-Triazolen verhalten sich die Substituentenkonstanten σ_m nicht immer mehr befriedigend additiv, doch kann man die pK_a -Werte 3,5-disubstituierter 1,2,4-Triazole mit einem gemeinsamen Substituenten, wie z. B. 5-substituierte 3-Brom-1,2,4-triazole in Form einer Hammett-Gleichung

$$\log \frac{K}{K^0} = \rho \cdot \sigma_m = pK_a^0 - pK_a = \Delta pK_a$$

bringen, wenn man das betreffende monosubstituierte 3-Brom-1,2,4-triazol als Stammsubstanz ansieht ($pK_a^0 = 8,00^1$). Die potentiometrisch in der früher näher beschriebenen Weise¹ in 0,01-molarer wäßriger Lösung bei 20° bestimmten pK_a - und ΔpK_a -Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Nur das 3-Brom-5-phenyl-1,2,4-triazol (Nr. 5) und das 3-Brom-5-jod-1,2,4-triazol (Nr. 7) wurden auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in 0,005-molarer wäßriger Lösung titriert.

Tabelle 1. pK_a -Werte von 5-substituierten 3-Brom-1,2,4-triazolen bei 20° (in Wasser)

Nr.	3-Brom-1,2,4-triazol-Derivat	pK_a	ΔpK_a
1	5-CH ₃	8,64	- 0,64
2	5-C ₂ H ₅	8,55	- 0,55
3	5-H	8,00	-
4	5-OCH ₃	7,41	+ 0,59
5	5-C ₆ H ₅	7,38	+ 0,62
6	5-SCH ₃	6,87	+ 1,13
7	5-J	5,63	+ 2,37
8	5-Br	5,23	+ 2,77
9	5-Cl	5,22	+ 2,78

² M. CHARTON, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3346.

³ D. D. PERRIN, *J. Chem. Soc.* 1965, 5590; G. B. BARLIN und D. D. PERRIN, *Quart. Rev.* 20 (1966) 75.

Aus Abb. 1 ergibt sich graphisch ein ρ -Wert von +7,3; das System des 3-Brom-1,2,4-triazols ist also insgesamt etwas sensibler gegen Substituenteneffekte als das 1,2,4-Triazol.

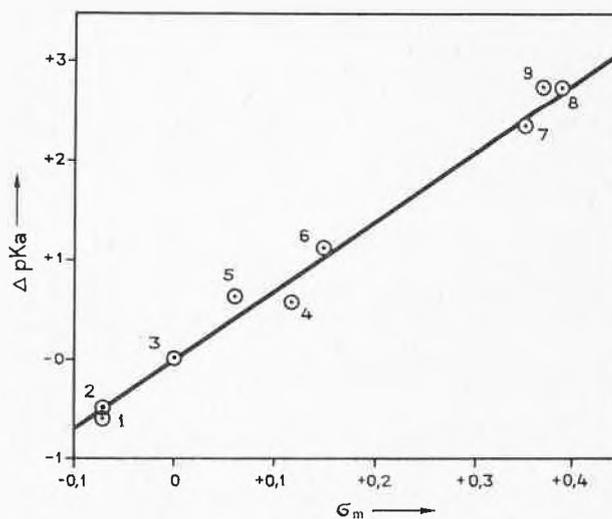


Abb. 1

Das entsprechende 3-Brom-5-hydroxy-1,2,4-triazol fügt sich mit einem pK_a -Wert von 6,14 ($\Delta pK_a = +1,86$) und $\sigma_m = 0,12$ nicht in diese Korrelation ein. Das ist darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung in der tautomeren Form eines 3-Brom-1,2,4-triazolons-(5) vorliegt.

Die Darstellung der – abgesehen von 3, 5 und 8 – noch unbekanntem 3-Brom-1,2,4-triazole erfolgte mit Ausnahme von 3 und 6 durch direkte Bromierung der entsprechenden 5-substituierten 1,2,4-Triazole⁴. Dabei konnten die Ausbeuten – verglichen mit der früher von uns beschriebenen Bromierung des 1,2,4-Triazols⁵ zu 8 durch Alkalizusatz wesentlich gesteigert werden; sie liegen jetzt für die einzelnen Verbindungen – auch für die Synthese von 8 aus dem 1,2,4-Triazol selbst – zwischen 80 und 100%. Die Verbindungen 3 und 6 wurden durch Diazotierung der entsprechenden Aminoverbindungen in HBr gewonnen.

Analog wie bei 5-substituierten 3-Brom-1,2,4-triazolen kann die Acidität 5-substituierter 3-Amino-, 3-Methyl- und 3-Phenyl-1,2,4-triazole sowie von Derivaten, die in einer anderen tautomeren Form auftreten, wie 1,2,4-Triazolone⁶ und 1,2,4-Triazolthione behandelt werden.

WALTER FREIBERG und CARL-FRIEDRICH KRÖGER

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald (DDR)

⁴ C.-F. KRÖGER und R. MIETHCHEN, *Chem. Ber.* (im Druck); R. MIETHCHEN, Diplomarbeit, Universität Greifswald 1966.

⁵ C.-F. KRÖGER und H. FRANK, *Angew. Chem.* 77 (1965) 429, 928.

⁶ J. SCHMIDT und H. GEHLEN, *Z. Chem.* 5 (1965) 304.

Die Tautomerie des 1,2,4-Triazols*

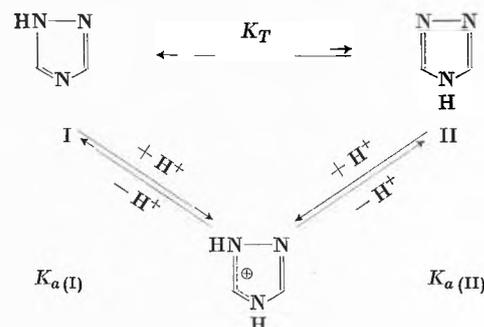
Summary

The tautomeric constant of 1,2,4-triazole has been estimated from potentiometrically determined ionization constants of 1- and 4-alkyl-1,2,4-triazoles. The tautomeric ratio of (1H)- to (4H)-1,2,4-triazole is about 5–10 : 1.

Beim 1,2,4-Triazol – das gleiche gilt für 3,5-sym-disubstituierte 1,2,4-Triazole – sind zwei tautomere Formen möglich, die (1H)-Form I und die (4H)-Form II. Durch schnellen intra- oder intermolekularen Protonenaustausch zwischen den N-Atomen 1 und 2 in I wird die 3- und die 5-Stellung äquivalent, so daß im Protonenresonanzspektrum des 1,2,4-Triazols in wäßriger Lösung nur ein einziges, nicht aufgespaltenes Signal für die C-H-Protonen erscheint¹.

Hingegen ist die Formulierung von POTTS², die zunächst auch von anderen Autoren³ übernommen wurde, unkorrekt und irreführend⁴: Danach soll das Wasserstoffatom den drei Stickstoffatomen des 1,2,4-Triazols gemeinsam angehören, indem die über den Ring delokalisierte negative Partialladung durch eine entsprechende positive Ladung am H-Atom kompensiert wird. Überdies werden dort Ergebnisse von Dipolmomentmessungen^{5a} falsch interpretiert.

Nach JENSEN und FRIEDIGER^{5a} liegt auf Grund eines Vergleichs der Dipolmomente des 1-Phenyl-1,2,4-triazols (2,88 D in Benzol) und des 4-Phenyl-1,2,4-triazols (5,63 D in Benzol) mit dem des 1,2,4-Triazols (3,17 D in Dioxan) hauptsächlich die (1H)-Form I und nicht die (4H)-Form II vor. Kürzlich wurde eine recht gute Übereinstimmung zwischen den in Dioxan gemessenen Dipolmomenten des 1-Methyl-1,2,4-triazols (3,50 D) und des 1,2,4-Triazols (3,29 D) sowie dem an einem Modell für die (1H)-Form durch Vektoraddition mit Hilfe der Dipolmomente des Pyrrols und Pyridins erhaltenen Moment von 3,24 D gefunden^{5b}. Auch für den kristallinen Zustand wird bei der Interpretation einer Röntgenstrukturanalyse des 1,2,4-Triazols der (1H)-Form der Vorzug gegeben⁶.



Es sollte nun möglich sein, die Tautomeriekonstante für das Gleichgewicht I \rightleftharpoons II in wäßriger Lösung aus den Basizitätskonstanten von 1-Alkyl- und 4-Alkyl-1,2,4-triazolen bzw. den Aciditätskonstanten der entsprechenden Kationsäuren abzuschätzen⁷.

$$K_T = \frac{[I]}{[II]} = \frac{K_a(I)}{K_a(II)} \approx \frac{K_a(1\text{-Alkyl})}{K_a(4\text{-Alkyl})}$$

oder

$$\log K_T \approx pK_a(4\text{-Alkyl}) - pK_a(1\text{-Alkyl})$$

In der Literatur fand sich bisher nur die Angabe, daß eine wäßrige Lösung des 4-Methyl-1,2,4-triazols stark alkalisch reagiert⁸, während das 1-Methyl-1,2,4-triazol keine alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier zeigt⁹. Wir haben deshalb die pK_a -Werte des 1-Methyl- und 4-Methyl-1,2,4-triazols und – da beide Substanzen stark hygroskopisch sind, die erste Verbindung zudem eine Flüssigkeit ist – auch des 1-Benzyl- und 4-Benzyl-1,2,4-triazols in wäßriger Lösung nach dem früher¹⁰ näher beschriebenen Verfahren potentiometrisch in 0,01-molarer Lösung bestimmt¹¹ (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. pK_a -Werte von 1,2,4-Triazolium-Ionen für 20°C (in Wasser)

	pK_a	$\log K_T$	K_T
1,2,4-Triazol	2,27 ¹⁰		
1-Methyl-1,2,4-triazol	1,7 \pm 0,1		
4-Methyl-1,2,4-triazol	2,7 \pm 0,05	1,0	10
1-Benzyl-1,2,4-triazol	1,84 \pm 0,05		
4-Benzyl-1,2,4-triazol	2,41 \pm 0,03	0,57	4
4-Phenyl-1,2,4-triazol	2,10 \pm 0,05		

* XIII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole, eingegangen am 17. Februar 1967; Teil der Diplomarbeit W. FREIBERG, Universität Greifswald 1964. XII. Mitteilung: W. FREIBERG und C.-F. KRÖGER, *Chimia* 21 (1967) 159.

¹ N. JOOP und H. ZIMMERMANN, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 440.

² K. T. POTTS, *Chem. Rev.* 61 (1961) 109.

³ G. I. TSCHIPEN und W. J. GRINSTEIN, *Nachr. Akad. Wiss. Lett. s s r, chem. Ser.* 1962, 401; *Chem. Abstr.* 59 (1963) 6227.

⁴ A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *Advances Heterocycl. Chem.* 2 (1963) 34.

⁵ a) K. A. JENSEN und A. FRIEDIGER, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd.* XX (1943) Nr. 20, S. 11 f.; *Chem. Zbl.* 1944 I, 416; b) I. B. MASCHKEIKA, G. I. TSCHIPEN und S. A. HILLER, *Chem. heterozykl. Verbind.* [russ.] 1966, 776.

⁶ M. DEUSCHL, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 550.

⁷ Zur Methode vgl. S. F. MASON, *J. Chem. Soc.* 1958, 674.

⁸ M. FREUND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29 (1896) 2490.

⁹ G. PELLIZZARI und A. SOLDI, *Gazz. Chim. Ital.* 35 I (1905) 376.

¹⁰ C.-F. KRÖGER und W. FREIBERG, *Z. Chem.* 5 (1965) 381.

¹¹ Die inzwischen von L. I. BAGAL, M. S. PEWSNER und W. A. LOPYREW, *Chem. heterozykl. Verbind.* [russ.] 1966, 440; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 12204, durch Rücktitration der Nitrate des 1,2,4-Triazols und seines 1- und 4-Methyl-Derivats direkt aus dem pH-Wert der Halbneutralisation gewonnenen pK_b -Werte (11,02, 10,80 bzw. 10,60) sind unbrauchbar, da in diesem pH-Bereich Aktivitätskorrekturen unerlässlich sind.

Die gegenüber den 1-substituierten 1,2,4-Triazolen etwas größere Basizität der 4-substituierten 1,2,4-Triazole kommt auch darin zum Ausdruck, daß sich für das 4-Phenyl-1,2,4-triazol, das auf Grund der geringeren Löslichkeit in 0,005-molarer Lösung titriert wurde, potentiometrisch noch ein pK_a -Wert messen ließ, während das 1-Phenyl-1,2,4-triazol hierfür bereits zu schwach basisch war.

Die Substanzen, die mit Ausnahme des 4-Benzyl-1,2,4-triazols (Schmp. 108–109° aus Toluol) sämtlich bekannt sind, wurden durch reduktive oder oxydative Entschwefelung der entsprechend substituierten 1,2,4-Triazolthione gewonnen¹² und zeigten die in der Literatur angegebenen Schmelz- bzw. Siedepunkte.

Die aus den pK_a -Werten der 1- und 4-alkylsubstituierten 1,2,4-Triazole erhaltenen Werte für K_T (vgl. Tab. 1) stellen auf Grund der geringen Differenz der pK_a -Werte und deren größerer Fehlerbreite in diesem pH-Bereich nur grobe Näherungswerte dar. Immerhin dürften sie die Dimension richtig wiedergeben, so daß in wäßriger Lösung auf etwa 5 bis 10 Molekeln (1H)-1,2,4-Triazol eine Molekel (4H)-1,2,4-Triazol kommt. Entsprechende Untersuchungen an 4(5)-Nitro-imidazolen haben ergeben, daß hier umgekehrt das (1H)-4-Nitro-imidazol, das formal dem (4H)-1,2,4-Triazol entspricht, gegenüber dem (1H)-5-Nitro-imidazol, das dem (1H)-1,2,4-Triazol entspricht, etwa im Verhältnis von 320 bis 500:1 überwiegt¹³. Allerdings beeinflußt die C-NO₂-Gruppe die Basizität und Acidität der genannten Azole stärker als die Azasubstitution, wie ein Vergleich der basischen und sauren pK_a -Werte des 1,2,4-Triazols¹⁰ mit den entsprechenden Werten für das 4-Nitro-imidazol¹³ und das 4-Nitro-pyrazol¹⁴ zeigt. Beim 4(5)-Chlor-imidazol, das einen induktiv schwächer wirksamen Substituenten ent-

hält, verringert sich das Verhältnis der Tautomeren auf 45:1^{13c}, beim 4(5)-Brom-imidazol schließlich auf 35:1^{13b}, so daß das obige Tautomerenverhältnis für das 1,2,4-Triazol plausibel erscheint.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit des geschilderten Verfahrens ist, daß die Modellsubstanzen für die beiden Tautomeren bei der Protonierung, abgesehen von der Alkylsubstitution, ein gemeinsames Kation bilden¹⁵. Da nach Protonenresonanzuntersuchungen an Imidazolen¹⁶ Azole am Azastickstoff protoniert werden, führt die Protonierung der 4-Alkyl-1,2,4-triazole am Stickstoffatom 1 oder 2 zum gleichen Azaimidazolium-Kation. Dagegen ist bei den 1-Alkyl-1,2,4-triazolen außer der Protonierung am Stickstoffatom 4 zum Azaimidazolium-Kation prinzipiell noch die Protonierung am N-Atom 2 zu einem Azapyrazolium-Kation möglich. Betrachtet man die entsprechenden C-Nitro-Substitutionsprodukte, das 1-Methyl-5-nitro-imidazol¹³ und das 4-Nitro-pyrazol¹⁴, die nur in eindeutiger Weise protoniert werden können, als geeignete Modellsubstanzen für die beiden möglichen Azasubstitutionen, so läßt sich aus deren basischen pK_a -Werten ein Verhältnis von etwa 10000:1 für die Protonierung zum Azaimidazolium- bzw. Azapyrazolium-Ion abschätzen. Dabei bleibt der Einfluß der N-Methylgruppe in der erstgenannten Verbindung unberücksichtigt. Man wird daher bei der Protonierung der 1-Alkyl-1,2,4-triazole mit einem ähnlichen Verhältnis für die Bildung von Azaimidazolium- und Azapyrazolium-Ionen rechnen dürfen. Das aber genügt, um die weiter oben angestellten Tautomeriebetrachtungen zu rechtfertigen.

CARL-FRIEDRICH KRÖGER und WALTER FREIBERG

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald (DDR)

¹² C.-F. KRÖGER, L. GÄRTNER und U. OLTHOFF, unveröffentlicht; L. GÄRTNER, Diplomarbeit, Universität Greifswald 1959; U. OLTHOFF, Diplomarbeit, Universität Greifswald 1963.

¹³ a) A. GRIMISON, J. H. RIDD und B. V. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1960, 1352; b) E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2840; c) G. G. GALLO, C. R. PASQUALUCCI, P. RADAELLI und G. C. LANCINI, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 862.

¹⁴ M. W. AUSTIN, J. R. BLACKBOROW, J. H. RIDD und B. V. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1965, 1051.

¹⁵ Vgl. A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *Advances Heterocycl. Chem.* 1 (1963) 326f.

¹⁶ H. A. STAAB und A. MANNSCHECK, *Tetrahedron Letters* 1962, 913; A. MANNSCHECK, W. SEITZ und H. A. STAAB, *Z. Elektrochem.* 67 (1963) 470.

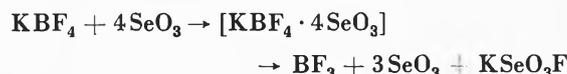
Über einige Reaktionen des Selentrioxids III¹

Summary

The reaction of KBF₄ with SeO₃ and K₂SeO₄ yields not the expected KSeO₃F, but SeO₂F₂. KSeO₃F is obtained by the reaction of SeO₂F₂ with K₂SeO₄.

Destilliert man SO₃ auf kristallisiertes KBF₄, so erhält man eine Additionsverbindung der Formel KBF₄ · 4SO₃, die bei 80° in KSO₃F · SO₃ und BF₃ übergeht. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur entweicht SO₃, und es

bleibt festes KSO₃F zurück². Die zu KSO₃F analogen Salze der Fluoroseleensäure waren bisher unbekannt³. Wir versuchten, KSeO₃F analog der eingangs erwähnten Methode zur Synthese von KSO₃F herzustellen:



² P. BAUMGARTEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 73 (1940) 1397.

³ I. WILHELM (Diss. München 1962) hatte zwar durch Umsatz von KHF₂ mit SeO₃ in flüssigem SO₂ eine feste Substanz isoliert und als KSeO₃F betrachtet. Diese Vermutung ist jedoch durch keinerlei analytische Hinweise gestützt.

¹ Eingegangen am 28. Februar 1967. I. vgl. H. BARTELS und E. CLASS, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 179; II. vgl. E. CLASS, *Experientia* 22 (1966) 133.

KBF_4 und SeO_3 wurden im Verhältnis 1:4 gemischt und auf 65 bis 70° erwärmt, wobei unter Gasentwicklung Sintern eintrat. Aus der hochviskosen, in der Hitze stark rauchenden Masse konnte durch Destillation im Hochvakuum auf 70 bis 105° unter Verwendung einer auf -60° gekühlten Vorlage eine klare, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt etwa -10° erhalten werden, in der sich Se^{VI} und F^- qualitativ nachweisen lassen. Der Destillationsrückstand war nach einstündigem Erhitzen auf 130°/0,01 Torr frei von Fluor und bestand aus K_2SeO_4 .

An leicht flüchtigen Se^{VI} -F-Verbindungen sind bis heute nur SeF_6 und SeO_2F_2 bekannt. Ersteres siedet jedoch bei -35° und ist relativ stabil, während unser Destillat, Sdp. -10°, sehr hydrolyseempfindlich war. Es dürfte sich also mit Sicherheit um SeO_2F_2 , Selen-dioxid-difluorid, handeln, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Es lag nun nahe, SeO_2F_2 und K_2SeO_4 unter milderen Bedingungen reagieren zu lassen, um so zu dem gewünschten Kaliumfluoroseleat zu gelangen:



Reines SeO_2F_2 wurde nach ENGELBRECHT und STOLL⁴ aus BaSeO_4 und HSO_3F hergestellt, in einer Kühlfalle kondensiert und dann in einen auf -60° gekühlten Kol-

⁴ A. ENGELBRECHT und B. STOLL, *Z. anorg. Chem.* 292 (1957) 20.

ben destilliert, der fein pulverisiertes K_2SeO_4 enthielt. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur nahm das Volumen des Festkörpers allmählich zu. Es bildete sich eine farblose, kristalline, hygroskopische Substanz. Wie die Elementaranalyse zeigt, entspricht die Zusammensetzung des Produkts nahezu reinem KSeO_3F :

Se^{VI} ⁵	Ber.:	42,67	Gef.:	41,1 %
F		10,25		10,4 %
K		21,13		19,9 %

Ein Hinweis, daß es sich tatsächlich um eine einheitliche, eine Se-F-Bindung enthaltende Verbindung und nicht um ein Gemisch handelt, ergibt sich mit Hilfe der Änderung der Leitfähigkeit bei der konduktometrisch verfolgten Hydrolyse⁶.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. ERLIENMEYER für zahlreiche Ratschläge und Herrn Dr. B. PRIJS für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

P. MARTIN, A. SCHOLER und E. CLASS

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel (Schweiz)

⁵ P. A. PAGEL und J. C. MIERS, *J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 10 (1938) 334.

⁶ Nach Abschluß unserer Versuche erschien eine Arbeit von K. DOSTÁL und M. ČERNÍK, *Z. Chem.* 6 (1966) 424, in welcher die Herstellung von KSeO_3F aus SeO_3 und KF in flüssigem HF beschrieben wird. In der gleichen Arbeit wird die Reaktion von SeO_2F_2 mit N_2O_3 und N_2O_4 beschrieben, die in Analogie zu unserer Synthese von KSeO_3F zu NOSeO_3F bzw. $\text{NO}_2\text{SeO}_3\text{F}$ führte.