

stigen Fällen ist es möglich, die Mechanismen bei verschiedenen Spektralbereichen zu erkennen.

Ein eingegangen am 25. Februar 1963 [Z 455]

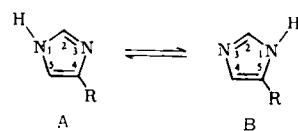
- [1] E. Bocquerel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 9, 145 (1839); letzte zusammenfassende Darstellung: A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, Chem. Reviews 31, 177 (1942).
[2] Versuchsanordnung s. U. Sproesser, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1962.

Protonenresonanz-Untersuchungen zur Struktur der „4(oder 5)-substituierten Imidazole“

Von Prof. Dr. H. A. Staab und Dr. A. Mannschreck

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Von „4(oder 5)-substituierten Imidazolen“ lassen sich keine tautomeren Formen A und B isolieren [1]. Auch gelang es nicht nachzuweisen, ob solche Verbindungen als A oder B vorliegen.

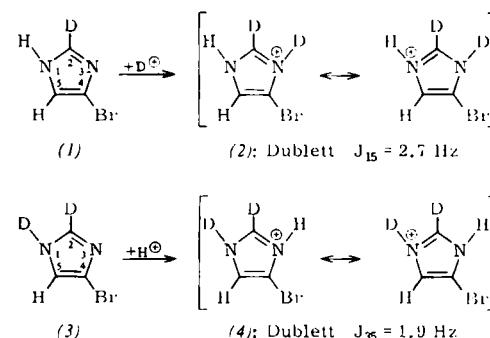


Vorstellungen wie die Annahme einer besonderen „mesohydrienen Tautomerie“ [2] oder die auf spektroskopische Befunde gestützte Ansicht [3], daß Imidazole sowohl im kristallisierten Zustand als auch in unpolaren Lösungsmitteln als Ionenpaare von Imidazol-Anionen und Imidazol-Kationen vorliegen, führten dazu, die Unterscheidung von 4- und 5-substituierten Imidazolen für unmöglich zu halten [3,4]. Unsere Protonenresonanz-Untersuchungen widersprechen für die hier untersuchten 4(oder 5)-substituierten Imidazole solchen Annahmen und zeigen, daß die Verbindungen ganz überwiegend in einer definierten Form vorliegen, für die sich die Unterscheidung zwischen 4- und 5-Substitution auf Grund der Spin-Spin-Kopplungskonstanten treffen läßt.

Wird 4(oder 5)-Bromimidazol, das zur Vereinfachung der Protonenresonanz-Spektren in der 2-Stellung deuteriert ist (1), in konz. D_2SO_4 gelöst, so beobachtet man für die H_4 (oder 5)-Resonanz des Imidazol-Kations durch Kopplung mit dem N_1 -Proton ein Dublett mit $J = 2,7$ Hz [5]; dieses Dublett geht durch Austausch des N_1 -Protons gegen Deuterium mit einer Halbwertszeit von etwa 30 min ($\sim 35^\circ C$; 0,3 Mol/l) in ein Singulett über. Andererseits erhält man aus 1,2-d2-4(oder 5)-Bromimidazol (3) in konz. H_2SO_4 ein anderes Dublett mit $J = 1,9$ Hz; dieses geht durch D/H-Austausch in ein Dublett von Dubletts über, das schon von dem

2-d-4(oder 5)-Bromimidazol-Kation in H_2SO_4 bekannt war [5].

Das 2-d-4(oder 5)-Bromimidazol (1) in D_2SO_4 und die entspr. N_1 -deuterierte Verbindung (3) in H_2SO_4 ergeben also zwei verschiedene isomere Kationen (2) und (4). Die für sie angegebene Strukturzuordnung stützt sich auf die bei solchen Fünfringsystemen berechtigte [6] Annahme, daß die größere Kopplungskonstante ($J = 2,7$ Hz) für dasjenige Kation (2) gilt, in dem die in Spin-Spin-Wechselwirkung stehenden Protonen benachbart sind. Die Imidazole (1) und (3) werden demnach als 4-substituierte Verbindungen (A) protoniert.



Analoge Ergebnisse wurden bei 2-Methyl-4 (oder 5)-bromimidazol erhalten ($J_{15} = 2,6$ Hz; $J_{35} = 2,0$ Hz; Halbwertszeit des H/D-Austauschs: etwa 200 min). Untersuchungen am Histidin und Histamin sind im Gange; hier sind die Verhältnisse wegen der zusätzlichen Kopplung des 4(oder 5)-Protons mit der Methylengruppe der Seitenkette komplizierter.

Ein eingegangen am 5. März 1962 [Z 460]

- [1] Literaturübersicht: K. Hofmann: Imidazole and its Derivatives, New York 1953; E. S. Schipper u. A. R. Day: Imidazoles and Condensed Imidazoles, in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds, Vol. 5, New York 1957, S. 194.

- [2] Siehe z. B. L. Hunter, J. chem. Soc. (London) 1945, 806.

- [3] W. Otting, Chem. Ber. 89, 2887 (1956).

- [4] E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IV A, Amsterdam 1957, S. 286; vgl. auch H. Bredereck, R. Gompper u. F. Reich, Chem. Ber. 93, 723 (1960).

- [5] Eine ausführliche Behandlung der Protonenresonanzen von Imidazolen und Imidazolium-Kationen wird von A. Mannschreck, W. Seitz u. H. A. Staab [Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck)] gegeben; vgl. auch H. A. Staab u. A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1962, 913.

- [6] B. Dischler u. G. Englert, Z. Naturforsch. 16a, 1180 (1961); S. Gronowitz, A.-B. Hörfeldt, B. Gestblom u. R. A. Hoffmann, Arkiv Kemi 18, 133, 151 (1961); R. J. Abraham u. H. J. Bernstein, Can. J. Chem. 39, 905 (1961); H. A. Staab u. A. Mannschreck, Chem. Ber. (in Vorber.).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium on Radioactive Dating

Athen, 19. bis 23. November 1962

Aus den Vorträgen:

Datierungen von Meteoriten

Meteorite sind vorläufig noch die einzigen außerirdischen Materiestücke, die auf der Erde verfügbar sind. Zwei Fragen stehen derzeit im Vordergrund ihrer Erforschung: Wie lange war der Meteorit der kosmischen Strahlung ausgesetzt (kosmisches Strahlungsalter), und wie lange befindet sich der Meteorit schon auf der Erde (terrestrisches Alter)?

Zur Klärung dieser Frage analysierten E. Vilsek und H. Wänke (Mainz) etwa 50 Meteorit-Proben auf Chlor-36 und Argon-39. Der Vergleich der gewonnenen Daten miteinander und mit der Bestimmung anderer durch kosmische Strahlung erzeugter radioaktiver Isotope gestattete die Berechnung des

terrestrischen Alters der Meteorite; es wurden Werte zwischen einigen hundert und mehr als 1,5 Millionen Jahren gefunden. Die kosmische Strahlungsexposition konnte durch Vergleich der Chlor-36- und Argon-39-Messungen mit Edelgasbestimmungen berechnet werden. Dabei zeigte sich, daß die kosmische Strahlungsexposition der Eisenmeteorite gewöhnlich sehr viel höher ist als die von Steinmeteoriten. Bei der Untersuchung verschiedener Proben sehr großer Meteorite ergaben sich häufig unterschiedliche Strahlungsexpositionen. Dies läßt sich durch den Zusammenstoß und das Zerplatzen der Meteorite im Weltraum erklären.

Die kosmische Strahlungsexposition untersuchten auch P. S. Goel und T. P. Kohman (Pittsburgh, Pennsylvania/USA) durch Chlor-36-Messungen an 27 Proben von 10 Eisen-