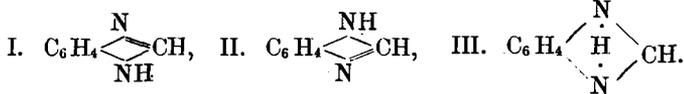


329. S. Gabriel: Tautomerie in der Imidazol-Reihe.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 30. Mai 1908.)

Nachdem Otto Fischer durch eine Reihe umfassender Untersuchungen nachgewiesen hat, daß in den Benzimidazolen virtuell tautomere Verbindungen vorliegen, daß also ihr erstes Glied nicht durch die Formel I oder II¹⁾, sondern durch die Formel III wiederzugeben



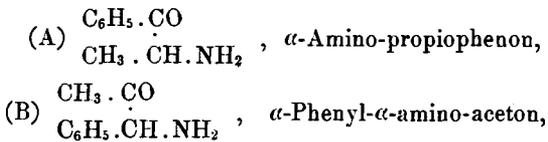
ist, waren mit größter Wahrscheinlichkeit sowohl bei komplizierteren wie bei einfacheren Abkömmlingen des Imidazols die nämlichen Verhältnisse anzunehmen.

In der Tat hat O. Fischer letzthin²⁾ R. Meldolas Angabe, der zufolge zwei strukturisomere μ -Methyl-naphthimidazole existieren sollten, widerlegt.

Zur Beurteilung der Frage, ob bei den einfachen, d. h. monocyclischen Imidazolen Isomerien gemäß den Formeln

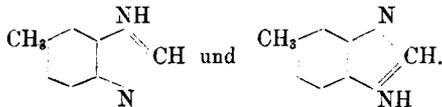


zu beobachten sind oder im Sinne der Tautomerie fehlen, habe ich die nachstehend geschilderten Versuche ausgeführt, bei denen die Chlorhydrate der beiden isomeren α -Aminoketone:



benutzt wurden, über deren Darstellung in einer jüngst³⁾ erschienenen Arbeit genauere Angaben gemacht worden sind.

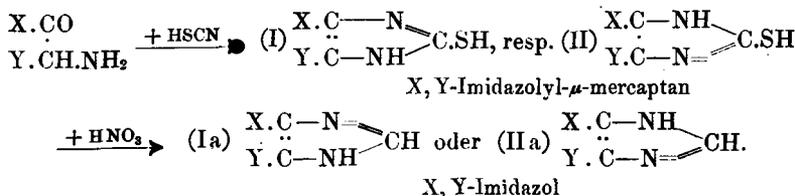
¹⁾ Der Unterschied zwischen I und II tritt erst ein, wenn im Benzolkern ein Substituent enthalten ist, z. B.



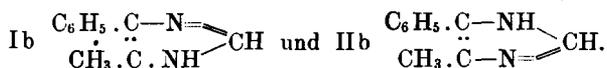
²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 88 [1907].

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte **41**, 1152 [1908].

α -Aminoketone verwandeln sich nämlich, wie ich mit G. Pinkus vor längerer Zeit¹⁾ gefunden habe, auf folgendem Wege in Imidazole:



Es bleibt demnach, wenn man diese Umsetzungen mit dem Aminoketon (A) vorgenommen hat, für das resultierende Imidazol allerdings die Wahl zwischen den Formeln



Man sollte aber erwarten, ein isomeres Imidazol zu erhalten, wenn dieselben Versuche mit einem isomeren α -Aminoketon ausgeführt werden, welches sich von dem Keton (A) nur durch die umgekehrte Stellung der Radikale Methyl und Phenyl unterscheidet; dieser Bedingung entspricht das Aminoketon (B).

Also mit anderen Worten: Besitzt das Imidazol aus (A) die Konstitution Ib, so sollte dasjenige aus (B) die Konstitution IIb besitzen oder umgekehrt; sie sollten also isomer sein. Zeigen die Produkte aber nicht Isomerie, sondern erweisen sie sich als identisch, so würde dies unter Zugrundelegung einer tautomeren Formel leicht zu verstehen sein.

Ich habe diese Versuche durchgeführt und darf mich mit der Schilderung des Resultats begnügen, denn die betreffenden Umsetzungen des Aminoketons (A) hat bereits L. Behr-Bregowski²⁾ beschrieben, und die Umwandlungen des Aminoketons (B) sind in der gleichen Weise vorgenommen worden und sind unter denselben Erscheinungen verlaufen.

Das Ergebnis war:

1. Phenyl-methyl-imidazolyl-Mercaptan bildet, aus jedem der beiden Aminoketone hergestellt, schneeweiße Blättchen, färbt sich von etwa 260° rosa, sintert von ca. 280° und schmilzt bei 298—299° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; ebenso verhielt sich eine Mischprobe der beiden Körper verschiedener Herkunft.

2. Das aus der Mercaptoverbindung verschiedener Herkunft durch Oxydation hergestellte Phenyl-methyl-Imidazol bildet weiße Blätt-

¹⁾ Ebenda 26, 2203 [1893].

²⁾ Diese Berichte 30, 1522/3 [1897].

