

WOLFGANG LANGENBECK und RICHARD MAHRWALD

Über organische Katalysatoren, XLVII¹⁾

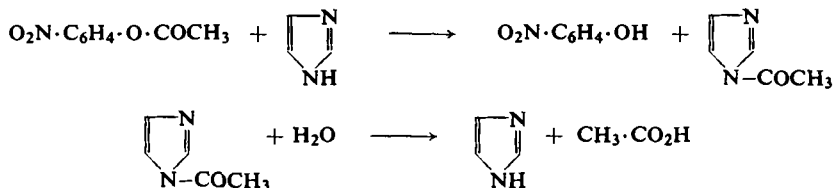
HYDROLYSE DES *p*-NITROPHENYLACETATS

Aus dem Institut für Katalysatorforschung Rostock
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 16. Juli 1957)

Das bei der Hydrolyse des *p*-Nitrophenylacetats durch Imidazol als Zwischenstoff auftretende 1-Acetyl-imidazol wird präparativ nachgewiesen.

T. C. BRUCE und G. L. SCHMIR²⁾ haben gezeigt, daß die Hydrolyse des *p*-Nitrophenylacetats durch Imidazol und einige seiner Derivate deutlich beschleunigt wird. M. L. BENDER und B. W. TURNQUEST³⁾ haben als Zwischenstoff bei dieser Reaktion das 1-Acetyl-imidazol durch Messung der Absorptionsbande bei 245m μ nachgewiesen. Es ist uns nun auf einfache Weise gelungen, auch den präparativen Nachweis für das Auftreten von 1-Acetyl-imidazol als Zwischenstoff zu erbringen. Imidazol und *p*-Nitrophenylacetat reagieren bei Ausschluß von Wasser (z. B. in Benzol) schon bei Zimmertemperatur miteinander, was man an einer intensiven Gelbfärbung erkennt. Läßt man Imidazol und *p*-Nitrophenylacetat ohne Lösungsmittel bei 40–50° im Hochvakuum miteinander reagieren, so sublimiert 1-Acetyl-imidazol über. Damit ist endgültig bewiesen, daß die Hydrolyse des *p*-Nitrophenylacetats bei Gegenwart von Imidazol mindestens zum Teil eine Hauptvalenz-Katalyse ist, die aus folgenden Teilreaktionen besteht:



BRUCE und SCHMIR geben in ihrer Arbeit an, daß auch 1-Methyl-imidazol eine deutliche katalytische Wirkung besitzt, wenn sie auch geringer ist als beim Imidazol selbst. Wir konnten diese Beobachtung bestätigen, und zwar mit einem Präparat von 1-Methyl-imidazol, das nach O. WALLACH⁴⁾ aus *symm.*-Dimethyloxamid dargestellt, also sicher frei von Imidazol war. Wir überzeugten uns auch, daß das 1-Methyl-imidazol keine merkliche Verschiebung im *pH*-Wert des Puffers hervorruft. Einen Hauptvalenz-Zwischenstoff konnten wir bei Sublimationsversuchen erwartungsgemäß nicht nachweisen. Danach scheint es außer der oben angeführten Haupt-

¹⁾ XLVI. Mittel.: W. LANGENBECK, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss.Kl., im Druck.

²⁾ Arch. Biochem. Biophysics 63, 484 [1956]; J. Amer. chem. Soc. 79, 1663 [1957].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 1652 [1957].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 184, 51 [1877]; 214, 307 [1882].

valenz-Katalyse noch einen anderen Mechanismus für die Hydrolyse des *p*-Nitrophenylacetats zu geben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Isolierung des 1-Acetyl-imidazols*: 1 g *p*-Nitrophenylacetat und die äquivalente Menge trockenes Imidazol (0.376 g) wurden in einem Glasröhrchen mit seitlichem Ansatz und Vorlage unter Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr) im Wasserbad erwärmt. Bei einer Innentemperatur von 43–45° (Außentemperatur 50–60°) sublimierte ein Gemisch von 1-Acetyl-imidazol mit wenig *p*-Nitrophenol in die Vorlage über. Das Kristallgemisch wurde mit wenig eisgekühltem Äther gewaschen. Die Ausbeute hängt von der Sublimationsdauer ab, doch erhält man die reinsten Kristalle von 1-Acetyl-imidazol bei kurzer Sublimation (30–60 Min.), da allmählich immer mehr *p*-Nitrophenol mit übersublimiert. Schmp. 102° (unkorr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Präparat von 1-Acetyl-imidazol, dargestellt nach TH. WIELAND und G. SCHNEIDER⁵⁾, war ohne Depression.

$C_5H_6ON_2$ (110.1) Ber. N 25.44 Gef. N 25.32, 25.62

2. *Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat bei Gegenwart von 1-Methyl-imidazol*: 1-Methyl-imidazol wurde nach WALLACH⁴⁾ dargestellt.

$C_4H_6N_2$ (82.1) Ber. C 58.50 H 7.37 Gef. C 58.89 H 7.61

Meßbedingungen: $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Substrat in 10-proz. wäbr. Dioxan. 0.0054 *m* Phosphatpuffer p_H 8. Temp. $25^\circ \pm 0.1^\circ$. Kolorimetrische Messung nach BRUCE und SCHMIR²⁾.

Min.	ohne Katalysator	% Hydrolyse mit $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Imidazol	mit $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l 1-Methyl-imidazol
15	8.0	13.2	9.6
30	15.8	22.4	18.0
60	24.6	34.8	28.0
80	29.4	41.6	34.4

Der p_H -Wert der Pufferlösung (Glaselektrode) blieb beim Zusatz der angegebenen Menge 1-Methyl-imidazol und während der Reaktion unverändert.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953].