

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

Eingegangen am 25. Februar 1963 [Z 455]

[1] E. Becquerel, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 9, 145 (1839); letzte zusammenfassende Darstellung: A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, Chem. Reviews 31, 177 (1942).

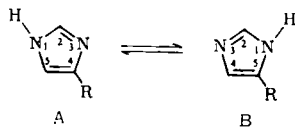
[2] Versuchsanordnung s. U. Sproesser, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1962.

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.

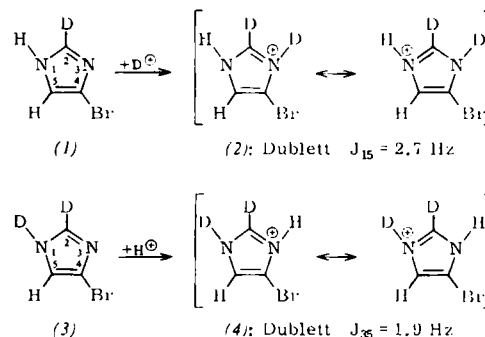


Vorstellungen wie die Annahme einer besonderen „mesohydrischen Tautomerie“ [2] oder die auf spektroskopische Befunde gestützte Ansicht [3], daß Imidazole sowohl im kristallisierten Zustand als auch in unpolaren Lösungsmitteln als Ionenpaare von Imidazol-Anionen und Imidazol-Kationen vorliegen, führten 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. D₂SO₄ gelöst, so beobachtet man für die H₄ (oder 5)-Resonanz des Imidazolium-Kations durch Kopplung mit dem N₁-Proton ein Dublett mit J = 2,7 Hz [5]; dieses Dublett geht durch Austausch des N₁-Protons gegen Deuterium mit einer Halbwertszeit von etwa 30 min (~35°C; 0,3 Mol/l) in ein Singulett über. Andererseits erhält man aus 1,2-d₂-4(oder 5)-Bromimidazol (3) in konz. H₂SO₄ 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)-Bromimidazolium-Kation in H₂SO₄ bekannt war [5].

Das 2-d-4(oder 5)-Bromimidazol (1) in D₂SO₄ und die entspr. N₁-deuterierte Verbindung (3) in H₂SO₄ ergeben also zwei verschiedene isomere Kationen (2) und (4). Die für sie angegebene Strukturzuordnung stützt sich auf die bei solchen Fünfringsystemen berechnete [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 (J₁₅ = 2,6 Hz; J₃₅ = 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.

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. IVA, 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. Hörnfeldt, 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. Vilček 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 Strahlungsexpositionszeiten. 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-

meteoriten, wobei sie ihr Augenmerk auch auf die Verteilung des ^{36}Cl im Meteoriten richteten. Die gefundenen Aktivitäten lagen zwischen 23 Zerfällen/min·kg (Aroos) und 2,3 Zerfällen/min·kg (Canyon Diablo); lediglich eine Probe des Ider-Meteoriten lag mit $\leq 0,4$ Zerfällen/min·kg noch erheblich darunter. Die ^{36}Cl -Werte wurden mit dem Gehalt an Edelgasen verglichen. Dabei zeigte sich, daß die berechneten $^{36}\text{Ar}/^{36}\text{Cl}$ - und $^3\text{He}/^{36}\text{Cl}$ -Expositionsalter innerhalb eines Meteoriten beträchtlich variieren. Der Grund ist der, daß der Konzentrationsgradient für ^{36}Cl erheblich größer ist als für die Edelgase und daß die Erosion im Weltraum eine Rolle spielt. Während die Hauptmenge der stabilen Produkte einer Probe entstanden, als diese noch relativ weit im Inneren lag, wo die Gradienten klein sind, bildeten sich die radioaktiven Produkte in relativ jüngerer Zeit in der Nähe der Oberfläche, wo die Gradienten groß sind. Die Erosionsgeschwindigkeit im Weltraum ergab sich aus diesen Überlegungen zu etwa $0,02$ bis $0,1$ cm/ 10^6 a. Es kann aber auch heißen, daß die kosmische Strahlungsdichte früher größer gewesen ist als in der Gegenwart. Nimmt man einen exponentiellen Abfall der kosmischen Strahlungsintensität gemäß $F(t) = F_0 \cdot e^{-t/\tau}$ an, so muß τ in der Größenordnung 100 bis $300 \cdot 10^6$ a liegen.

Das terrestrische Meteoritenalter kann nach Untersuchungen von T. P. Kohman und P. S. Goel (Pittsburgh, Pennsylvania, USA) auch durch Messung des kosmogenen Kohlenstoffs-14 ermittelt werden. Im Falle von Steinmeteoriten zersetzt man Proben von 10 bis 40 g mit einer oxydierenden Schmelze im geschlossenen System. Im Falle von Eisenmeteoriten löst man Proben von 150 bis 400 g in Salpetersäure und treibt den gebundenen und den kosmogenen Kohlenstoff durch einen Sauerstoff-Strom als CO_2 aus, während graphitischer Kohlenstoff zurückbleibt. Für neun kürzlich gefallene Steinmeteorite lag die ^{14}C -Aktivität zwischen 49 und 78 Zerfällen/min·kg, der Mittelwert betrug $62,5$ Zerfälle/min·kg. Die Unterschiede beruhen hauptsächlich auf dem Sauerstoff-Gehalt der Proben. Von acht untersuchten Meteorit-Funden besaßen zwei ein terrestrisches Alter von 3000 bis 5000 a; die anderen enthielten weniger ^{14}C und sind demnach seit mehreren tausend Jahren auf der Erde. Der Potter-Chondrit enthielt kein ^{14}C mehr und muß somit ein terrestrisches Alter von ≥ 21000 a haben, während der Stein-Eisen-Meteorit Admire 11000 ± 1500 a alt ist. Der ^{14}C -Gehalt kürzlich gefallener Eisenmeteorite betrug $1,80 \pm 0,25$ Zerfälle/min·kg (Aroos) bzw. $1,66 \pm 0,37$ Zerfälle/min·kg (Sikhote-Alin). Das Verhältnis von ^{14}C zu ^{10}Be beträgt im Mittel $0,5 \pm 0,1$ und scheint von der Größe des Meteoriten und der Tiefe der Probe weitgehend unabhängig zu sein.

Zur Datierung von Eisenmeteorit-Funden wurde das $^{14}\text{C}/^{10}\text{Be}$ -Verhältnis benützt, wobei der ^{10}Be -Gehalt aus dem ^{36}Cl -Gehalt abgeschätzt wurde, sofern das ^{10}Be nicht direkt gemessen worden war. Das terrestrische Alter von sechs Meteoriten schwankte zwischen ≤ 4700 a (Henbury) und $\geq 10^4$ a (Sardis). Für Sardis wird auf Grund des sehr geringen ^{36}Cl -Gehalts auf ein Alter von fast 10^6 a geschlossen, während Ider wahrscheinlich sogar seit über $1,6 \cdot 10^6$ a auf der Erde ist. Aus dem Verhältnis der kosmogenen Argon-Isotope ^{37}Ar (Halbwertszeit 35 d) und ^{39}Ar (Halbwertszeit 325 a) in frisch gefallenen Meteoriten läßt sich ein Vergleich zwischen der kosmischen Strahlungsintensität in der Nähe der Erdbahn und der mittleren kosmischen Strahlungsintensität auf der gesamten Meteoritenbahn (deren mittlerer Abstand von der Sonne etwa 3 astronomische Einheiten betragen dürfte) anstellen. R. Davis jr., R. W. Stoenner und O. A. Schaeffer (Brookhaven National Laboratory, USA) verglichen das $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis in vier kürzlich gefallenen Meteoriten mit den Bildungsquerschnitten dieser Isotope beim Beschuß von Meteoritproben mit 3 GeV-Protonen (erzeugt im Cosmotron). Das $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Verhältnis wird durch Sonneneruptionen, welche innerhalb einiger Monate vor dem Meteoritenfall auftreten, erheblich beeinflußt. Dieser Effekt wurde durch Bestimmung des ^{37}Ar im Stahl des Satelliten Discoverer 17 (der während der Eruptionen am 12. November 1960 gestartet wurde) und Vergleich mit dem durch normale kosmische Strahlung erzeugten ^{37}Ar in den Satelliten Discoverer 18 und 26 untersucht.

Zur Ermittlung sehr hoher Meteoritenalter eignen sich die langlebigen Isotope Aluminium-26 und Beryllium-10. E. H. Crèvecoeur (Louvain, Belgien) und O. A. Schaeffer (Brookhaven National Laboratory, USA) trennten diese Isotope aus Eisenmeteoriten ab, indem sie in den gelösten Proben Eisen, Kobalt, Vanadin, Titan usw. durch Extraktion, Chromatographie oder Fällung nach klassischen Methoden entfernten. Al, Be und Seltene Erden wurden durch Cupferron bei $\text{pH} = 4,7$ quantitativ gefällt. Aluminium wurde von Beryllium durch Fällung mit 8-Hydroxychinolin getrennt und das Beryllium durch Extraktion und Fällung in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure gereinigt. Die Ausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt, die Aktivitäten an festen Proben mittels Fenster-Proportionalzählrohren gemessen. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die kosmische Strahlung über die letzten 10 Millionen Jahre konstant gewesen ist.

Das Alter von Tektiten bestimmte J. Zähringer, Heidelberg, nach der Kalium-Argon-Methode. Die Nordamerikanischen Funde, die aus Georgia, Texas sowie Massachusetts (Martha's Vineyard) stammten, besitzen durchweg ein Alter von $34 \cdot 10^6$ a. Sechs tschechoslowakische Tektite waren $15 \cdot 10^6$ a alt, während 20 indochinesisch-australische Tektitproben ausnahmslos $0,6$ bis $0,7 \cdot 10^6$ a alt waren. Die Altersbestimmungen sind besonders deshalb als zuverlässig anzusehen, weil Tektite dem Einfluß hoher Temperaturen unterlegen haben, wobei gewöhnlich die gesamten Edelgase entweichen konnten, so daß das gefundene Argon-40 durchweg als Tochter des Kalium-40 aufzufassen ist. Es wurden jedoch auch Tektite gefunden, die atmosphärisches Argon neben radiogenem Ar enthalten. Zu dieser Gruppe gehören u.a. zwei Tektite von der Ivory Coast, die ein Alter von etwa 10^6 a aufweisen. Man nimmt auf Grund der Altersübereinstimmung an, daß die nordamerikanischen Tektite durch ein und dasselbe Ereignis entstanden. Auch die tschechischen Tektite (Moldavite) verdanken ihre Entstehung wohl einem einzigen Ereignis. Interessanterweise zeigte eine K-Ar-Bestimmung des Glases aus dem Suevit des Nördlinger Rieskessels, daß dieses Material das gleiche Alter besitzt wie die Moldavite (W. Gentner et al.). Es erscheint möglich, daß Moldavite und Rieskessel-Glas durch das gleiche Ereignis entstanden. Die Radiodatierungen stimmten im übrigen gut mit geologischen Datierungen überein, sofern solche vorlagen.

Wasser-Datierungen

Tiefseewasser aus dem Pazifischen und dem Indischen Ozean datierten G. S. Bien, N. W. Rakestraw und H. E. Suess (University of California, USA) mit Hilfe der Kohlenstoff-14-Methode. Im Pazifischen Ozean ist die ^{14}C -Konzentration des Wassers unterhalb 1000 m praktisch konstant. Nur in einem Falle ergab sich in einer Tiefe von 2000 m ein deutliches Minimum des ^{14}C -Gehalts. Zwischen Wasser aus etwa 40° südlicher Breite und solchem aus etwa 40° nördlicher Breite besteht eine ^{14}C -Altersdifferenz von etwa 400 Jahren. Dies entspricht einer nach Norden gerichteten Geschwindigkeitskomponente des Wassers von etwa $0,05$ cm/sec. Der wahre Wert wird möglicherweise dadurch etwas verringert, daß durch die Oxydation organischer Substanzen am Meeresboden dem Wasser ^{14}C zugeführt wird; unter diesen Umständen erscheint eine Nordgeschwindigkeit von etwa $0,03$ cm/sec wahrscheinlich. Tiefseewasser aus dem Indischen Ozean zeigte etwas höhere ^{14}C -Werte als Pazifisches Wasser entsprechender Breite. Dies steht mit der Annahme im Einklang, daß das Tiefseewasser seinen Ursprung in der Weddel-See hat, wobei die Bewegung in östlicher Richtung von der Weddel-See zum Südpazifik langsamer zu sein scheint als die Nordbewegung des Wassers im Pazifischen Ozean. ^{14}C -Messungen an Oberflächenwasser ergaben, daß seit 1958 eine erhebliche Zunahme des ^{14}C -Gehalts infolge der Kernwaffenversuche zu verzeichnen ist, wobei die Zunahme starken örtlichen Schwankungen unterliegt. Dies bestätigt die Annahme, daß die Kohlenstoff-14- und ebenso die Tritium-Aufnahme durch den Ozean im Laufe von ein bis zwei Jahren nur eine relativ flache Oberflächenschicht beeinflußt und daß die Durchmischung der Oberflächenwasser nur relativ langsam verläuft. [VB 679]