

# Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Imidazole.

Erwiderung an Herrn Burian.

Von

**Herm. Pauly.**

---

(Der Redaktion zugegangen am 16. Februar 1905.)

---

In einer Fußnote meiner Abhandlung «Über die Konstitution des Histidins» (Diese Zeitschrift, Bd. XLII, S. 512, Anm. 5) hatte ich bemerkt, daß für die aus Diazoniumsalzen und Imidazolen entstehenden Verbindungen mir die Möglichkeit nicht ausgeschlossen scheine, daß in ihnen, ähnlich wie beim Pyrrol, echte Azokörper vorlägen, und ferner, daß man sich hüten müsse, die Diazoreaktion etwa allgemein zur Unterscheidung des Imidazolringes vom Pyrimidinkern zu verwenden, wozu sie wahrscheinlich nur bei sauerstofffreien Systemen geeignet sei. Diese allgemein gehaltene kurze Notiz hat Herr Burian, indem er sie persönlich nahm, mißverstanden, wie sich aus seinen Ausführungen im letzten Hefte dieser Zeitschrift (Heft 6, S. 502 u. 503) ergibt.

Es bedarf keiner Worte, daß der erste Teil meiner Bemerkung nicht auf Imidazole, die an keinem der Ringkohlenstoffatome substituierbaren Wasserstoff mehr tragen, bezogen werden kann, sondern nur auf solche, die wenigstens noch ein solches Wasserstoffatom enthalten. Wenn man auch aus den Versuchen Burians den Schluß ziehen muß, daß der Diazoest an die NH-Gruppe herantritt, so zwingt dies doch keineswegs zu der Annahme, daß die Reaktion bei diesem primären Stadium immer stehen bleibt, falls die Möglichkeit einer Umlagerung in einen echten Azokörper dadurch gegeben ist, daß der Azorest mit einem Wasserstoff eines Ringkohlenstoffatoms seinen Platz vertauschen kann, analog wie Diazoamidobenzol sich zu Amidoazobenzol umlagert, z. B. unter dem Einflusse verdünnter Säuren (vergl. Journal of the Chemical Society, Bd. XLVII, S. 920). Dabei ist zu bemerken, daß erfahrungsgemäß bei Systemen vom Typus des Pyrrols, zu denen seiner Natur nach auch das Imidazol zählt, die Neigung, Atomgruppen vom Stickstoff an Kohlenstoffatome des nämlichen Ringsystems zu verschieben, vielfach noch stärker ausgebildet ist, wie bei den Benzolverbindungen, und daß andererseits gerade der Diazobenzolrest derartige Wanderungen mit Vorliebe unternimmt. Mir schien speziell in der Beständigkeit der gebildeten

Farbstoffe Säuren gegenüber bei Wasserbadtemperatur eine Andeutung dafür zu liegen, daß man es bei den in Betracht kommenden Fällen mit echten Azokörpern zu tun habe, und deswegen habe ich die Erwägung dieser Möglichkeit empfohlen.

Was den zweiten Punkt, die Unterscheidung des Imidazolringes vom Pyrimidinring mit Hilfe von Diazoniumverbindungen anbelangt, so ist, wie bereits angedeutet, in meiner Notiz mit keinem Worte erwähnt, daß Herr Burian empfohlen habe, diese Reaktion allgemein zur Unterscheidung zu verwenden. Mir lag nur daran, zur Aufklärung des Umfanges der Reaktion für diagnostische Zwecke einen Beitrag zu liefern, indem ich auf die von mir gemachte Beobachtung hinwies, daß das 4-Methyluracil, ein sauerstoffhaltiges Pyrimidin, ebenfalls die Diazofärbung liefere, weil sich aus dem Tatsachenmaterial der Burianschen Arbeit (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXVII, S. 696) leicht die irrtümliche Schlußfolgerung ergeben konnte, als habe man in der Diazoreaktion ein promptes Unterscheidungsmittel für den Imidazol- und den Pyrimidinkern.

Würzburg, im Februar 1905.

---