

HEINZ A. STAAB und KURT WENDEL

Notiz zur Darstellung von 1.1'-Carbonyl-di-imidazol

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 15. Juli 1963)

1.1'-Carbonyl-di-imidazol hat als Reagens zur Synthese von Peptiden, Aldehyden und anderen Verbindungsgruppen präparatives Interesse gefunden¹⁾. Da bei der Nacharbeitung der früher von uns zur Darstellung dieser Verbindung angegebenen Vorschriften^{2,3)} offenbar gelegentlich Schwierigkeiten auftreten, geben wir folgendes verbessertes Darstellungsverfahren an, das sich in unserem Laboratorium in vielen Versuchen ausgezeichnet bewährt hat.

1.1'-Carbonyl-di-imidazol: Ein kalibrierter 500-ccm-Schliff-Tropftrichter mit Gaseinleitungsrohr (Fritte) wird mit 200 ccm wasserfreiem Benzol (s. u.) beschickt, verschlossen und genau gewogen. Nach Aufsetzen eines Trockenrohres leitet man bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 1 Stde. 15–20 g Phosgen ein, was einer Volumenzunahme von etwa 12 bis 16 ccm entspricht. Um Lösungsmittelverluste zu vermeiden, darf das Einleiten des Phosgens, das zuvor eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure passiert, nicht schneller erfolgen. Nach Entfernen des Trockenrohres verschließt man den Tropftrichter, bestimmt die Gewichtszunahme (z. B. 16.55 g \cong 167 mMol Phosgen) und berechnet daraus die benötigte Menge Imidazol nach dem Molverhältnis 1 : 4. Der Tropftrichter wird auf einen 1-l-Dreihalskolben (mit Rührer und Trockenrohr) aufgesetzt, der die Lösung des *Imidazols* (hier 45.50 g \cong 668 mMol) in 500 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran (s. u.) enthält. Man läßt die Phosgen-Lösung unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser innerhalb von 25 bis 30 Min. zutropfen und rührt noch 1 Stde. bei Raumtemperatur. Anschließend saugt man das ausgefallene *Imidazoliumchlorid* in einer Fritte (mit Schliffen) unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab und engt das klare Filtrat auf dem Wasserbad bei 40–50° im Wasserstrahlvak. bis zur Trockne ein. Ausb. 80–94% (hier 24.8 g \cong 91%) farbloses, kristallines *1.1'-Carbonyl-di-imidazol*, Schmp. 114–116° (beginnendes Sintern bei etwa 110°); es hat einen Gehalt von etwa 98%⁴⁾ und läßt sich ohne weitere Reinigung für präparative Umsetzungen verwenden. Aus 60 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran Ausb. 65–76% (hier 19.9 g, 73%), Schmp. 116–118°.

Qualität und Ausb. vermindern sich nicht, wenn man die doppelten Mengen der Reagentien und Lösungsmittel einsetzt. — Die Lösungsmittel Benzol und Tetrahydrofuran müssen über Natriumdraht bis zur bleibenden Blaufärbung mit Benzophenon gekocht und anschließend unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abdestilliert werden.

Das Carbonyl-di-imidazol kann im Exsikkator über Phosphorpentoxyd oder eingeschmolzen längere Zeit aufbewahrt werden.

1) Literatur bei H. A. STAAB, *Angew. Chem.* **74**, 407 [1962].

2) H. A. STAAB, *Angew. Chem.* **68**, 754 [1956]; *Liebigs Ann. Chem.* **609**, 75 [1957].

3) H. A. STAAB und K. WENDEL, *Chem. Ber.* **93**, 2902 [1960].

4) Vgl. R. PAUL und G. W. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4596 [1960].