

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER, ROLF BANGERT und HEINZ HERLINGER

Säureamid-Reaktionen, XXXIX¹⁾

Synthese des Imidazols²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 19. Oktober 1963)

Eine einfache Synthese des Imidazols aus Bromacetaldehyd-äthylenacetal und
Formamid in Gegenwart von Ammoniak wird beschrieben.

Seit der ersten Synthese des Imidazols aus Glyoxal und Ammoniak³⁾ haben sich
zahlreiche Autoren mit der Synthese und Konstitution dieser Verbindung befaßt⁴⁻²³⁾.

Die bisherigen Synthesen lassen sich im wesentlichen auf einen der folgenden Reak-
tionswege zurückführen:

- a) Umsetzung von Glyoxal und Ammoniak³⁻⁷⁾
- b) Umsetzung von Glyoxal, Ammoniak und Formaldehyd^{9, 13, 20)}
- c) Decarboxylierung der aus Benzimidazol¹¹⁾ bzw. Dinitroweinsäure¹⁴⁾ erhaltenen
Imidazol-dicarbonensäure-(4.5)^{11, 14-19)}.

Nach der Veröffentlichung unserer vorläufigen Mitteilung²⁾ ist ein französisches
Patent erschienen, in dem u. a. auch die Herstellung des Imidazols aus Formaldehyd

- 1) XXXVIII. Mittel.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und A. HOFMANN, Chem. Ber. **97**, 61 [1964].
- 2) H. BREDERECK, R. GOMPPER, R. BANGERT und H. HERLINGER, Angew. Chem. **70**, 269 [1958].
- 3) H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **107**, 204 [1858].
- 4) G. WYSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1543 [1876]; **10**, 1365 [1877].
- 5) N. LJUBAWIN (ref. in Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1366 [1877]; **15**, 1448 [1882]).
- 6) H. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1844 [1881].
- 7) O. WALLACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 644 [1882].
- 8) F. R. JAPP, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2410 [1882].
- 9) B. RADZISZEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1493 [1882].
- 10) A. HANTZSCH, Liebigs Ann. Chem. **249**, 1 [1888].
- 11) E. BAMBERGER und B. BERLÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 274 [1892].
- 12) W. MARCKWALD, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2354 [1892].
- 13) R. BEHREND und J. SCHMITZ, Liebigs Ann. Chem. **277**, 337 [1893].
- 14) M. MAQUENNE, Ann. Chimie **6**, 24, 528 [1891]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **111**, 113 [1890].
- 15) G. DEDICHEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1831 [1906].
- 16) R. G. FARGHER und F. L. PYMAN, J. chem. Soc. [London] **115**, 217 [1919].
- 17) H. PAULY und K. GUNDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3999 [1908].
- 18) E. WASER und A. GRATZOS, Helv. chim. Acta **11**, 944 [1928].
- 19) H. R. SNYDER, R. G. HANDRICK und L. A. BROOKS, Org. Syntheses **22**, 65 [1942]; Coll. Vol. **III**, 471 [1955].
- 20) P. RUGGLI und E. HENZI, Helv. chim. Acta **12**, 362 [1929].
- 21) R. WEIDENHAGEN und R. HERRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1953 [1935].
- 22) T. SASAKI, Yūki Gōsei Kagaku Kyōkai Shi **17**, 17, 131 [1959], C. A. **53**, 7191e, 11392a [1959].
- 23) HOUDRY PROCESS CORP. (H. A. GREEN), Franz. Pat. 1266702 (6. 7. 60/5.6. 61).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bromacetaldehyd-äthylenacetal: 338 g *Bromacetaldehyd-dimethylacetal*³¹⁾ werden mit 124 g *Äthylenglykol* und 2 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nach Abdestillieren des Methanols wird das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 314 g (94% d. Th.). Sdp.₁₅ 68 bis 71° (Lit.³²⁾; Sdp.₁₂ 65–66°.

Imidazol: 334 g *Bromacetaldehyd-äthylenacetal* werden mit 500 ccm dest. *Formamid* unter Einleiten von Ammoniak 6 Stdn. auf 175° erhitzt. Das überschüss. Formamid wird i. Vak. (Wasserstrahlpumpe ca. 10–15 Torr) bei ca. 130° (Badtemperatur) abdestilliert, der Rückstand in 800 ccm Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion (pH 8) mit Essigester (dem im Siedekolben etwas Magnesiumcarbonat zugesetzt wird) extrahiert. Nach Abdestillieren des Essigesters wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Nach Abtrennen des Vorlaufs (*Formamid*) Ausb. 68 g (50% d. Th.) *Imidazol*, Sdp.₁₅ 140–145°, Sdp. 256°, Schmp. 89–90°.

³¹⁾ P. Z. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. **66**, 651 [1944].

³²⁾ H. S. HILL und L. M. PIDGEON, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2718 [1928].