

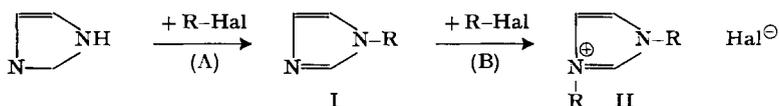
200. Zur Darstellung von 1-Alkylimidazolen aus Imidazol

von Marc Häring

(15. VII. 1959)

Die Darstellung von 1-Alkylimidazolen I durch Alkylierung von Imidazol mit Alkylhalogeniden begegnet nach den bis heute vorliegenden Literaturangaben¹⁻⁷⁾ beträchtlichen Schwierigkeiten. Diese rühren daher²⁾, dass Alkylimidazole mit überschüssigen Alkylhalogeniden sehr leicht quaternäre 1,3-Dialkylimidazolium-Verbindungen II bilden, so dass stets ein Teil der Alkylierungsprodukte des Imidazols durch diese Sekundärreaktionen verloren geht.

Nach WALLACH³⁾ verwendet man zur Alkylierung eine ätherische Lösung von Imidazol und benutzt kein besonderes Säurebindungsmittel für den gebildeten Halogenwasserstoff. Dies hat einerseits den Nachteil, dass man wegen der geringen Löslichkeit des Imidazols in Äther mit grossen Volumen arbeiten muss, andererseits dient ein Teil des eingesetzten Imidazols als Halogenwasserstoffakzeptor und entgeht dadurch der Alkylierungsreaktion. Diese Nachteile können vermieden werden, wenn man in Methanol-Wasser und mit NaOH als säurebindendem Mittel arbeitet. Aus Imidazol und Methyljodid entstehen unter diesen Bedingungen bei 15° 41% 1-Methylimidazol. Da nach unseren Beobachtungen die Alkylierungsreaktion (A) nur schwach, die Quaternisierungsreaktion (B) dagegen stark exotherm ist, kann letzterer durch Erhöhung der Reaktionstemperatur entgegengewirkt werden. So bilden sich aus Imidazol und Methyljodid bei 30–40° schon 69% 1-Methylimidazol. Aus Imidazol und Butylbromid resultieren bei 70–75° 68,5% 1-Butylimidazol.



1-Methylimidazol^{2) 5) 7)}: 136 g Imidazol wurden in 136 ml Methanol gelöst und mit 203 ml 10-n.NaOH (D = 1,33) versetzt; hierauf wurden unter Rühren 298,2 g (131 ml) CH₃I, beginnend bei 17°, so zutropft, dass die Temperatur nach Zugabe der ersten Hälfte des Jodides von selbst auf 35° stieg. Während des Zutropfens der 2. Hälfte des Jodides wurde die Temperatur zwischen 30–40° gehalten. Die gesamte Zutropfzeit betrug 3³/₄ Std. Man liess 2 Std. stehen und dampfte dann Wasser und Methanol im Vakuum im siedenden Wasserbad so vollständig als möglich ab. Den aus NaJ und den öligen organischen Komponenten bestehenden Rückstand nahm man mit 300 ml Chloroform auf, schüttelte kräftig durch und trennte vom ungelösten NaJ (233 g) ab.

¹⁾ K. HOFMANN, Imidazol and its derivatives I, in A. WEISSBERGER, Heterocyclic compounds, S. 29ff. (1953) Interscience Publishers, New York.

²⁾ O. WALLACH, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 644 (1882); **16**, 535 (1883); Liebigs Ann. Chem. **214**, 257 (1882); **271**, 35 (1892).

³⁾ J. SARASIN, Helv. **6**, 370 (1923).

⁴⁾ J. SARASIN & E. WEGMANN, Helv. **7**, 720 (1924).

⁵⁾ K. VON AUWERS & W. MAUSS, Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 2411 (1928).

⁶⁾ W. JOHN, Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 2283 (1935).

⁷⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH & A. SEKA, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 985 (1938); R. W. COWGILL & W. CLARK, J. biol. Chemistry **198**, 33 (1952).

Die Chloroformlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand an einer Füllkörperkolonne rektifiziert. Bei 88°/16,5 Torr gingen 94 g (69%) 1-Methylimidazol über (ein beträchtlicher, in Wasser vollkommen löslicher Rückstand blieb im Destillierkolben zurück); $n_D^{20,5} = 1,4971$, Äqu.-Gew. gef. 84,0 (ber. 82,1).

1-Methylimidazolpikrat (aus Äther): Smp.⁸⁾ 155,5–156,5°; nach Umkristallisation aus Alkohol-Wasser, Nadeln von Smp. 156,5–158° (Lit.³⁾ 5): 158–159°).

$C_{10}H_9O_7N_5$ (311,3) Ber. C 38,6 H 2,9 N 22,5% Gef. C 38,6 H 3,2 N 22,3%

*1-n-Butylimidazol*⁵⁾: 136 g Imidazol wurden in 280 ml Methanol gelöst und mit 260 ml 10-n. NaOH versetzt. Diese Lösung wurde auf 70–75° erhitzt und bei dieser Temperatur im Verlauf von 3 Std. tropfenweise mit 356 g (274 ml) n.-Butylbromid unter Rühren versetzt. Die wie beim ersten Beispiel durchgeführte Aufarbeitung ergab 170 g (68,5%) 1-Butylimidazol vom Sdp. 120–123°/18 Torr. $n_D^{20} = 1,4804$, Äqu.-Gew. gef. 124,3 (ber. 124,1).

1-n-Butylimidazolpikrat (aus Äther): Smp. 79–80,5°; nach Umkristallisation aus Alkohol-Äther, derbe Prismen vom Smp. 80–81,5° (Lit.⁵⁾): 79,5–81,5°).

$C_{13}H_{15}O_7N_5$ (353,3) Ber. C 44,2 H 4,3 N 19,8% Gef. C 44,4 H 4,4 N 19,9%

Die Mikroanalysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. E. HÄBERLI) ausgeführt.

Forschungsabteilung,
SIEGFRIED AKTIENGESELLSCHAFT, Zofingen

⁸⁾ Die Smp. sind nicht korrigiert.

201. Macro- et microdosage de traces de cobalt II¹⁾. Séparation de traces de cobalt par extraction au moyen de dithizone

par D. Monnier, W. Haerdi, J. Vogel et P. E. Wenger

(16 VII 59)

Parmi les procédés de séparation de traces de cobalt, la méthode d'extraction est l'une des meilleures et des plus rapides. La règle du coefficient de partage s'applique particulièrement bien aux très petites quantités, même à celles de l'ordre du nanogramme (10^{-9} g). En multipliant le nombre d'opérations, il est possible de rendre la séparation aussi quantitative qu'il est nécessaire. Comme toutes les méthodes, celle d'extraction présente des inconvénients, par exemple celui de mettre en jeu des complexants organiques qu'il est souvent assez difficile d'éliminer avant le dosage proprement dit. D'autre part, solvant et complexant, si purs soient-ils, renferment parfois des impuretés gênantes. Après examen, nous avons choisi comme mélange extracteur une solution de dithizone dans l'éther. Un certain nombre d'ions métalliques sont extraits avec le cobalt (Pb^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Ag^I , Cu^{II} , Bi^{III} , In^{III} , Sn^{II} , Cd^{II} , Fe^{II} , Tl^I) et peuvent gêner la détermination. Il est vrai que plusieurs d'entre eux (Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Tl^I) peuvent être réextraits de leur solution organique par HCl 0,01 ou 0,1-m. Nous avons montré que dans ces conditions le cobalt reste quantitativement

¹⁾ I: D. MONNIER, J. VOGEL, W. HAERDI & P.-E. WENGER, Helv. 42, 1672 (1959).