



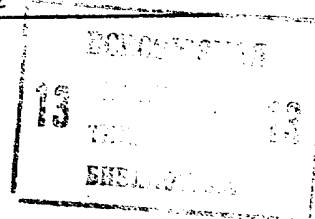
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1183503** **A**

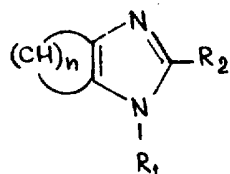
(51)4 C 07 D 233/58, 235/04 //
A 01 N 43/50, 43/52

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3621260/23-04
(22) 08.07.83
(46) 07.10.85. Бюл. № 37
(72) И.И.Попов
(71) Ростовский ордена Трудового
Красного Знамени государственный
университет им.М.А.Суслова
(53) 547.781.785.07(088.8)
(56) 1. Kikugawa I. A facile N-alkylation of imidazoles and benzimidazoles, Synthesis, 1981, 2, p.124-125.
(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛОВ ИЛИ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ общей формулы



где $n=0$; $R_1 = -CH_2C_6H_5$; $R_2 = -H$;
 $n=4$; R_1 - низший алкил (C_1-C_4),
бензил;

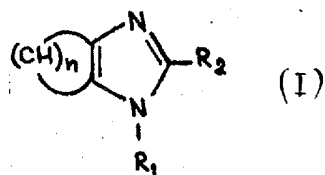
R_2 - H, низший алкил (C_1-C_4), оксиалкил, бензил;
 $n=4$; $R_1 = -CH_2CH_2NR_3$ (R_3 - метил, этил);
 R_2 - H, низший алкил (C_1-C_4), оксиалкил, бензил,

алкилированием имидазола или бензимидазола в системе гидроксид щелочного металла-ацетон, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта, гидроксид щелочного металла используют в виде 50%-ного водного раствора гидроксида натрия, а гидроксид калия используют в смеси с NaCl при соотношении 1:1,5 или 1:2.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидроксид калия используют в смеси с NaCl при соотношении 1:2.

(19) **SU** (11) **1183503** **A**

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения N-замещенных имидазолов или бензимидазолов общей формулы



где $n=0$; $R_1 - CH_2C_6H_5$, $R_2 - H$;
 $n=4$; R_1 - низший алкил ($C_1 - C_4$), бензил;
 $R_2 - H$, низший алкил ($C_1 - C_4$), оксиалкил, бензил,
 $n=4$; $R_1 - CH_2CH_2NR_3$ (R_3 - метил, этил),
 $R_2 - H$, низший алкил ($C_1 - C_4$), оксиалкил, бензил,
 которые могут быть использованы в сельском хозяйстве в качестве пестицидов.

Известен способ получения N-алкилимидазолов или бензимидазолов, по которому соответствующие имидазолы подвергают действию алкилирующего реагента в присутствии порошкового гидроксида калия и ацетона [1].

Недостатком указанного способа являются невысокие выходы целевых продуктов (~70%).

Цель изобретения заключается в повышении выхода целевых продуктов.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения соединений общей формулы I, заключающимся в том, что соответствующие имидазолы подвергают взаимодействию с алкилирующими агентами в системе гидроксида щелочного металла-ацетон, причем гидроксид натрия используется в виде 50%-ного водного раствора, а гидроксид калия в смеси с NaCl в соотношении 1:(1,5-2), преимущественно при соотношении 1:2.

Выход 90-95%.

В случае применения галогеналканолов с пониженной реакционной способностью (например, аминоклоралканов) рекомендуется вводить в реакционную смесь катализаторы: четвертичные аммониевые основания (например, триэтилбензиламмонийхлорид).

Пример 1. 1-Бензилимидазол. 20 г (0,5 моль) едкого натра реагируют с 20 г хлорида натрия, переносят в трехгорлую колбу. Затем прибав-

ляют 27,2 г (0,4 моль) имидазола, 30 мл ацетона и по каплям при перемешивании добавляют 52 г (0,41 моль) бензилхлорида. Реакционную смесь перемешивают в течение 2-3 ч до завершения реакции (контроль ТСХ в системе окись аммония : хлороформ). Органическую фазу отделяют, остаток экстрагируют хлороформом, объединенные вытяжки сушат поташом, растворитель удаляют. 1-Бензилимидазол перегоняют при 112-117°C (0,5 мм), выход 55,0 (80%). Т.пл. 70°C.

Пример 2. 1,2-Диметилбензимидазол.

К раствору 50 г (0,25 моль) едкого натра в 50 мл воды добавляют 132 г (1 моль) 2-метилбензимидазола, 130 мл ацетона и по каплям добавляют 68,5 мл (1,1 моль) йодистого метила при перемешивании и охлаждении водой со льдом. По окончании прибавления галогеналкана (1-1,5 ч) реакционную смесь перемешивают 1,5-2 ч при комнатной температуре и затем выливают в холодную воду, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и осадок фильтруют. Выход 139 г (95%). Т.пл. 110-111°C.

Пример 3. К смеси 2,64 г (0,02 моль) 2-метилбензимидазола, 50 мг катализатора ТЭБАХ, 0,02 моль порошковой щелочи, 2,6 мл ацетона добавляют при перемешивании при комнатной температуре по каплям 1,25 мл (0,02 моль) йодистого метила. Смесь перемешивают 20 мин, разбавляют 20 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл воды, сушат. Результаты опытов даны в табл.1.

Пример 4. 1-β-Диэтиламиноэтилбензимидазол.

К раствору 8,8 г (0,22 моль) едкого натра в 5 мл воды вносят 11,8 г (0,1 моль) бензимидазола; 0,4 г триэтилбензиламмонийхлорида, 12 мл ацетона и затем при перемешивании 17,2 г (0,1 моль) гидрохлорида диэтиламиноэтилхлорида. Реакционную смесь перемешивают 2-3 ч и оставляют на ночь, после чего нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют смесью хлороформа и эфира (1:1), растворитель удаляют, а остаток перегоняют в вакууме. Т.кип. 183°C (5 мм рт.ст. Выход 20 г (92%).

Предлагаемым способом могут быть получены соединения со значениями радикалов, указанными в табл.2.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет повысить выход целевого продукта до 90-95% по сравнению с 70-80% известного.

Т а б л и ц а 1

Опыт	Щелочь, г	NaCl, г	Соотношение щелочь:NaCl (по весу)	Выход	
				г	%
1.	КОН, 1,34	-	1:0	1,8	61,6
2.	КОН, 1,34	1,34	1:1	2,0	68,5
3.	КОН, 1,34	2,0	1:1,5	2,2	75,3
4.	КОН, 1,34	2,7	1:2	2,9	99,3

Т а б л и ц а 2

R ₁	R ₂					
	H	CH ₃	C ₁ -C ₄	CH ₂ OH	CH(OH)CH ₃	Бензил
CH ₃	91	по примеру 2 и 3	85-93	86,4	90,6	89
CH ₂ CH ₂ NEt ₂	95	по примеру 4	90,3-92	86,1	88,3	90
CH ₂ CH ₂ NMe ₂	92	90,7	-	85,6	85,8	-
CH ₂ C ₆ H ₅	90,1	88,9	-	86,5	-	-

Составитель А.Подхалюзина

Редактор Н.Егорова Техред Т.Фанта

Корректор М.Демчик

Заказ 6226/25

Тираж 383

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4