

Über die Umsetzung von 2,5-Dibrom-4-nitroimidazol mit Thiophenolen

VON F. KOEHLER

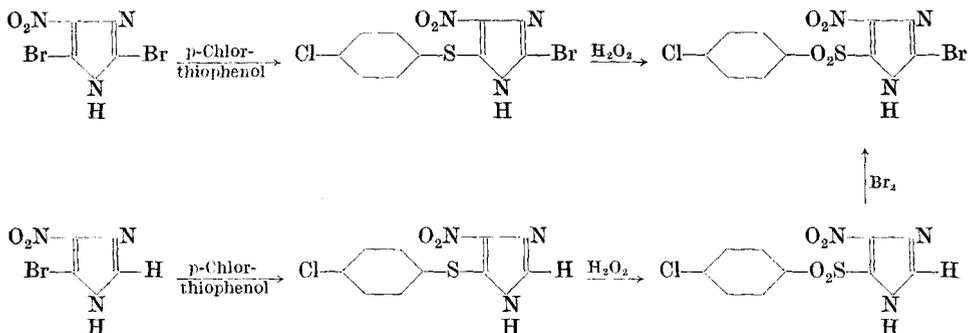
Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von Thiophenol und p-substituierten Derivaten desselben mit 2,5-Dibrom-4-nitroimidazol wird nur eines der beiden Bromatome durch den Thiophenolrest ersetzt. Die Substitution erfolgt in der 5-Stellung.

Durch Bromierung konnte das bisher auf relativ umständliche Weise¹⁾ hergestellte 2,5(4)-Dibrom-4(5)-nitroimidazol direkt aus 4(5)-Nitroimidazol erhalten werden.

Durch Umsetzung mit Thiophenol oder dessen p-Chlor-, p-Nitro- und p-Methylderivaten wird eines der beiden Bromatome durch den Thiophenolrest ersetzt. Es konnte geklärt werden, welches der beiden Halogenatome substituiert wird.

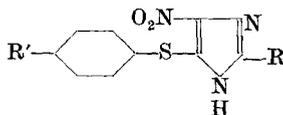
Das durch Umsetzung von 4(5)-Brom-5(4)-nitroimidazol mit p-Chlorthiophenol erhaltene Sulfid kann durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig in das entsprechende Sulfon überführt werden. Bromierung desselben ergibt die gleiche Verbindung, wie sie bei der Umsetzung von p-Chlorthiophenol mit 2,5(4)-Dibrom-4(5)-nitroimidazol und anschließender Oxydation erhalten wird.



¹⁾ J. E. BALABAN u. F. L. PYMAN, J. chem. Soc. London **121**, 952 (1922).

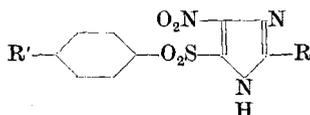
*Tab. 1 enthält die dargestellten Thioäther, die alle keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen sondern beim Erhitzen allmählich schwarz werden. In Tab. 2 sind die dargestellten Sulfone aufgeführt.

Tabelle 1



R	R'	Fp.	% Ausbeute
Br	H	173° (Zers.)	41
Br	Cl	171–175° (Zers.)	75
Br	NO ₂	180–185° (Zers.)	58
Br	CH ₃	165–166° (Zers.)	43
H	Cl	230–232°	54

Tabelle 2



R	R'	Fp.	% Ausbeute
Br	H	258–260°	77
Br	Cl	240°	46
Br	NO ₂	—	80*)
Br	CH ₃	—	89*)
H	Cl	278° (Zers.)	83

*) Rohprodukt.

Experimenteller Teil

Darstellung des 2,5(4)-Dibrom-4(5)-nitroimidazols

Zu 4(5)-Nitroimidazol, in verdünnter Natronlauge gelöst, wird bei 50° allmählich die berechnete Menge Brom zugetropft. Dabei fällt ein weißes Produkt aus. Nach dem Filtrieren, Umkristallisation aus Wasser.

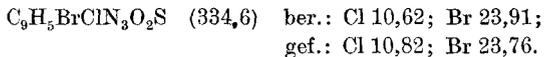
Ausbeute: 75% d. Th.

Durch Lösen in Alkohol kann eventuell mitgerissenes 4(5)-Nitroimidazol entfernt werden.

Darstellung der Thioäther

2-Brom-4(5)-imidazolyl-4'-chlorphenylsulfid: Äquimolare Mengen von 2,5(4)-Dibrom-4(5)-nitroimidazol und p-Chlorthiophenol wurden in einer alkoholischen Natriumäthylatlösung gelöst und das Gemisch drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es entstand eine gelbe Lösung, die nach dem Erkalten Natriumbromid ausschied. Nach er-

folgter Filtration wurde das Filtrat im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

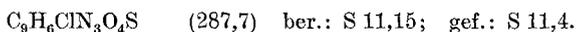


Die Umsetzung kann auch in Dimethylformamid durchgeführt werden. Die Darstellung der anderen in der Tabelle aufgeführten Thioäther erfolgte analog vorstehender Vorschrift. In der Regel wurden Ansätze in der Größenordnung von 0,01 Mol gemacht.

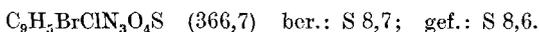
Darstellung der Sulfone

Die Synthese der aufgeführten Sulfone erfolgte nach der Vorschrift von C. C. BENNETT und H. T. BAKER²⁾.

4(5)-Nitro-5(4)-imidazolyl-4'-chlorphenylsulfon:



2-Brom-4(5)-nitro-5(4)-imidazolyl-4'-chlorphenylsulfon:



²⁾ H. H. BENNETT u. H. T. BAKER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2188 (1957).

Magdeburg/SO, Forschungsabteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1962.