

- [6] B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* 1969, 2885; J. M. Lehn & J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* 1971, 440.
- [7] M. R. Truter & C. J. Pedersen, *Endeavour* 30, 142 (1971).
- [8] W. Simon, W. E. Morf & P. Ch. Meier, in 'Structure and Bonding', Vol. 15, Springer Verlag, Heidelberg 1973.
- [9] W. Simon & W. E. Morf, Symposium Mátrafüred (Ungarn), 23–25. Okt. 1972; Ion-Selective Electrodes, Ed. E. Pungor, Akadémiai Kiadó, Budapest 1973.
- [10] H.-R. Wuhrmann, W. E. Morf & W. Simon, *Helv.* 56, 1011 (1973).
- [11] G. Eisenman, International Symposium on Modern Technology in Physiological Sciences, München, Juli 1971, im Druck.
- [12] E. Eyal & G. A. Rechnitz, *Analyt. Chemistry* 43, 1090 (1971); G. A. Rechnitz & E. Eyal, *ibid.* 44, 370 (1972).
- [13] J. Koryta, *Analyt. chim. Acta* 61, 329 (1972); O. Ryba, E. Knižáková & J. Petránek, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 38, 497 (1973).
- [14] R. J. Levins, *Analyt. Chemistry* 43, 1045 (1971); 44, 1544 (1972).
- [15] W. E. Morf & W. Simon, *Helv.* 54, 2683 (1971).
- [16] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass & R. Winkler, *Pure appl. Chemistry* 20, 93 (1969).
- [17] G. Schwarzenbach, *Helv.* 35, 2344 (1952).
- [18] D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon, *Analyt. Letters* 5 (11), 843 (1972).
- [19] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber & A. Eschenmoser, *Helv.* 48, 1746 (1965).
- [20] J. P. Sauvage, *Diss. Université Louis Pasteur, Strasbourg* 1971.

179. Über das 2-Nitrothiophen

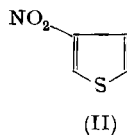
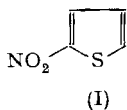
von Hubert Maag und Badrig K. Manukian

Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG, 5605 Dottikon

(31. V. 73)

Zusammenfassung. Isomerenreines 2-Nitro-thiophen (I) schmilzt bei ca. 41°. Im IR.-Spektrum lässt sich die Gegenwart von 3-Nitrothiophen (II) durch die für diese Verbindung charakteristische Absorption bei 834 cm⁻¹ nachweisen. Im UV. weist I ein einziges Maximum bei 298 nm auf.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes benötigten wir 2-Nitro-thiophen. Zu unserer Überraschung fanden wir, dass das käufliche, als 95proz. deklarierte bzw. in den Feinchemikalien-Katalogen als 98proz. angebotene 2-Nitro-thiophen (I) durch ca. 15% 3-Nitro-thiophen (II) verunreinigt ist. Wir haben nun gas-chromatographisch reines 2-Nitrothiophen darstellen können.



2-Nitrothiophen wurde aus Thiophen mittels Nitriermitteln wie Acetyl-, Benzoyl-, Kupfer-, Aluminium-nitrat und Nitronium-tetrafluoroborat [1–3] oder, wirtschaftlicher, mittels Salpetersäure [4–5] durch Zugabe einer Lösung von Thiophen in Acetanhydrid in der Kälte zu rauchender Salpetersäure in Eisessig hergestellt.

Laut *Babasinian* soll das zuletzt erwähnte Verfahren reines 2-Nitroisomer vom Smp. 44–45° ergeben [5]. Wir haben nun die Resultate von *Östman* [6] bzw. von

Blatt *et al.* [7] bestätigen können, wonach *Babasinian* ein Isomerengemisch erhalten hatte, bzw. dass durch Umkristallisation keine befriedigende Isomerentrennung erreicht werden kann. Die beiden Mononitrothiophene lassen sich aber gas-chromatographisch gut trennen.

Durch Nitrieren von Thiophen mit Salpetersäure in Acetanhydrid konnten wir ein hochprozentiges 2-Nitrothiophen erhalten, das durch anschließende Aufarbeitung

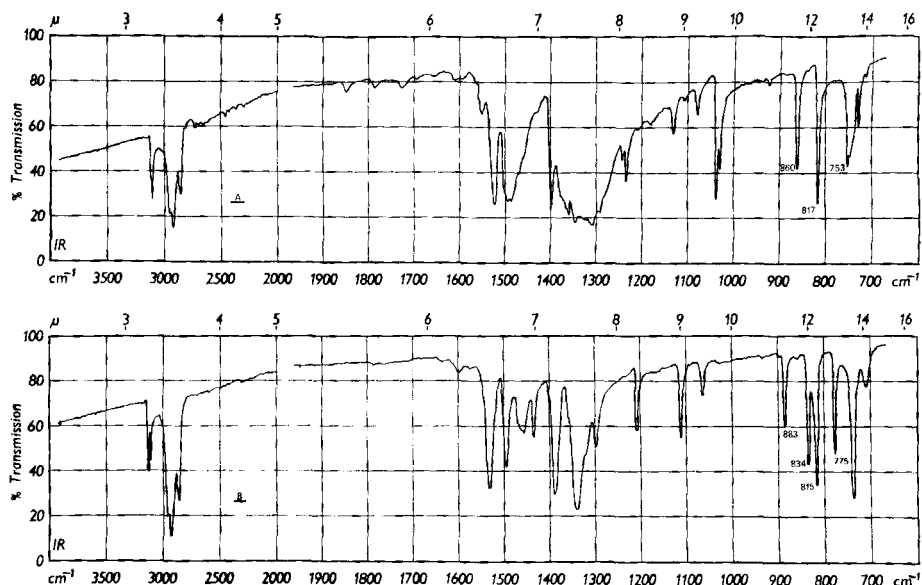


Fig. 1. IR.-Spektren in Nujol
A) 2-Nitrothiophen B) 3-Nitrothiophen

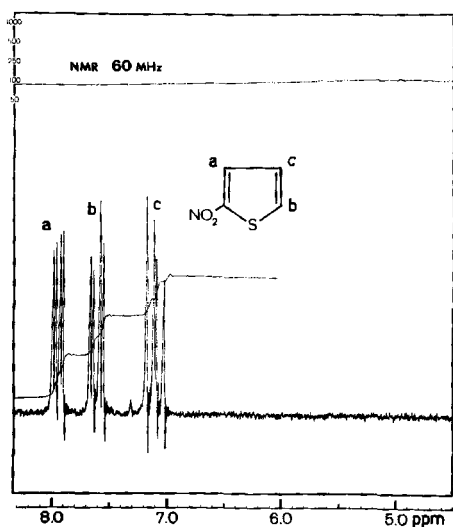


Fig. 2. NMR.-Spektrum von 2-Nitrothiophen (CDCl_3)

ein isomerenfreies Produkt lieferte. I schmilzt bei 41° und nicht bei 43–45° [2] [7] [8] oder 45–47° [4–5] [9–12]. Weiter unten möchten wir kurz einige spektroskopische Daten der beiden Nitrothiophene nennen.

Nach den IR.-Untersuchungen von *Rosatzin* [13] absorbieren 2-substituierte Thiophene im Bereiche 900–860 cm⁻¹ nicht und weisen unterhalb 860 cm⁻¹ drei bis vier Banden (768 ± 18, 817 ± 5 und 844 ± 14 cm⁻¹) auf. Unser 2-Nitrothiophen zeigte in Nujol drei Banden bei 753, 817 und 860 cm⁻¹, was mit diesen Daten gut übereinstimmt (vgl. Fig. 1-A). Die von *Katritzky et al.* [14] und *Peron et al.* [15] erwähnte Absorption bei 834 cm⁻¹, welche diese Autoren als charakteristisch für das 2-Nitrothiophen betrachteten, fehlt bei unserer reinen 2-Nitro-Verbindung; diese Bande ist dem 3-Nitrothiophen zuzuordnen (vgl. Fig. 1-B) [6]. Die von den Autoren verwendete 2-Nitro-Substanz muss also noch erhebliche Mengen an II enthalten

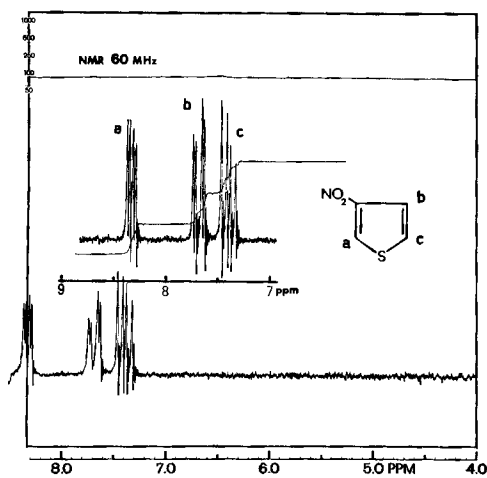


Fig. 3. NMR.-Spektrum von 3-Nitrothiophen (CDCl₃)

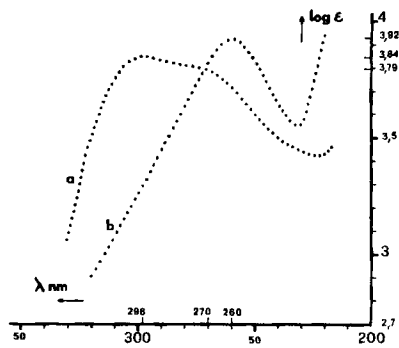


Fig. 4. UV.-Absorptionsspektrum (iso-Octan) a) 2-Nitrothiophen b) 3-Nitrothiophen

haben. Es lässt sich nicht nur I von II im Gebiete 750–885 cm⁻¹ gut unterscheiden, sondern auch II in I mit Hilfe der Absorption bei 834 cm⁻¹ von ca. 1% an aufwärts leicht bestimmen.

Auch mittels NMR.-Spektroskopie lassen sich die beiden Isomeren gut identifizieren (vgl. Fig. 2 und 3). Beim nicht substituierten Thiophen tritt der α- bzw. β-Wasserstoff bei 7,3 ppm bzw. bei 7,1 ppm auf. Erwartungsgemäss erscheint nun das Signal des Protons am C(2) beim 3-Nitrothiophen (II) bei 8,32 ppm und dasjenige am C(3) beim 2-Nitrothiophen (I) bei 7,95 ppm.

Die im UV. bei 260 nm auftretende Absorptionsbande von 3-Nitrothiophen erscheint beim 2-Nitro-Körper bathochrom verschoben (vgl. Fig. 4). Diese Verschiebung zum längeren Wellenbereich hin würde eher für eine stärkere Konjugation des Thiophenringes mit der α-ständigen denn mit der β-ständigen Nitrogruppe sprechen. Reines 2-Nitrothiophen (I) zeigt nur ein Maximum bei 298 nm (log ε = 3,845); die von *Boig et al.* [9] und *Degani et al.* [10] gemachte Beobachtung, wonach

I im UV. «zwei Absorptionen fast gleicher Intensität» aufweist, scheint deshalb unrichtig zu sein.

Abschliessend sei erwähnt, dass nach RID/RSD [16] Mono-nitrothiophen nicht als Sprengstoff (Klasse Ia) gilt. Nach den von unserem Sprengstofflaboratorium ermittelten Daten ist 2-Nitrothiophen weniger schlagempfindlich und weniger brisant als 1,3-Dinitrobenzol. Trotz dieser Feststellung sollte eine Destillation (mit oder ohne Wasserdampf) der beiden Isomeren, wie sie vorgeschlagen wird [11] [17], nur mit grösster Vorsicht ausgeführt werden.

Experimentelles. – Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren mit einem *Mettler*-Schmelzpunktapparat, Modell FP-51, bestimmt und sind unkorrigiert.

Die IR.-Spektren wurden in Nujol bzw. in Methylenchlorid mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen (Modell 21) und die UV.-Spektren in *iso*-Octan mit einem *Beckman*-Spektrophotometer (Modell DB-G) aufgenommen.

Die NMR.-Aufnahmen erfolgten in CDCl_3 bei einer Probetemperatur von ca. 33° mit einem *Varian*-Kernresonanzspektrographen (Modell A-60) bei 60 MHz. Die δ -Werte (ppm) der Signale beziehen sich auf Tetramethylsilan = 0 ppm.

Für die Gas-Chromatographie diente ein *Carlo-Erba*-Apparat (Fractovap 2200), das mit einer Glaskapillarsäule 20 m/0,34 mm Ucon HB 5100 (der Firma *H. Jaeggi*, CH-5642 Mühlau) ausgerüstet war. Einlaßsplitter Typ *Carlo Erba*, jedoch mit Injektoraufsatz mit Septumrückspülung eigener Konstruktion. Detektor FID: Wasserstoff 16 ml/Min. bei 0,35 atü, Luft 300 ml/Min. bei 1,3 atü. Trägergas: Wasserstoff 3,3 ml/Min. bei 0,35 atü. Injektortemperatur 250° .

Nitrothiophen.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}$ (129,12)	Ber. C 37,21	H 2,34	N 10,85%
2-Nitrothiophen	Gef. C 37,00	H 2,17	N 10,70%
3-Nitrothiophen	Gef. C 37,06	H 2,25	N 10,60%

2-Nitrothiophen (I) (laut GC. 99,8proz.): Smp. $41-41,5^\circ$ (Lit. $40-41,5^\circ$ (beste Werte) [6] [18]). IR.-Spektrum in Nujol (vgl. Fig. 1A) und in CH_2Cl_2 mit Banden bei: 813, 858, (910), 1030, 1082, 1128 cm^{-1} . UV.-Spektrum (vgl. Fig. 4, Kurve a).

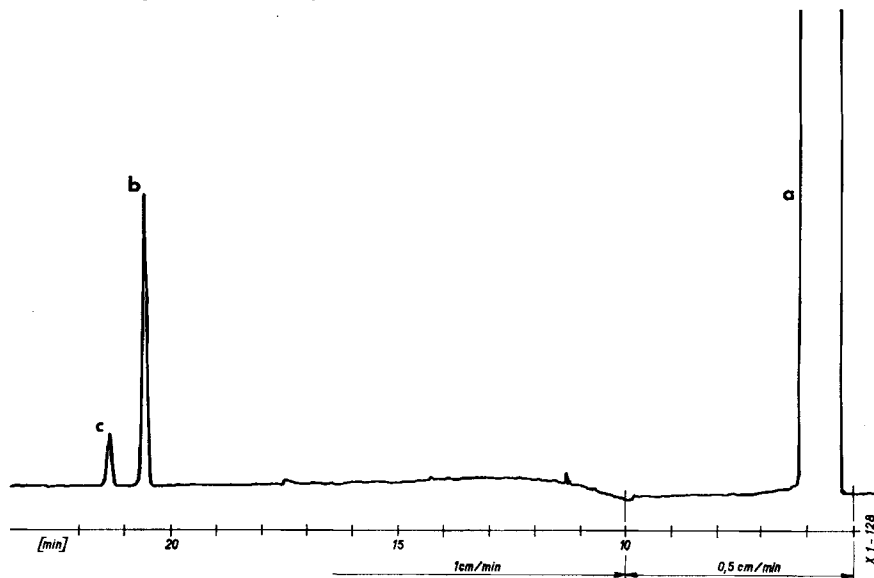


Fig. 5. Gas-Chromatogramm des Mono-nitrothiophens

a) Pentan (Lsgm.) b) 2-Nitrothiophen (Gehalt: ca. 85%) c) 3-Nitrothiophen (Gehalt: ca. 15%)

3-Nitrothiophen (II) (laut GC. 99,7proz.): Smp. 74–75° (Lit. 70–72° [19]; 75–77° [7] [18] [20]). IR.-Spektrum in Nujol (vgl. Fig. 1B) und in CH₂Cl₂ mit Banden bei: 817, 834, 881, 1070, 1114 cm⁻¹. UV.-Spektrum (vgl. Fig. 4, Kurve b).

Gas-chromatographische Analyse: Nach der Methode der Direkteinspritzung [21] wurde jeweils 1 µl der Probe (0,02proz. Lösung in Pentan) bei geöffneter Ofentüre auf die kalte Kapillarsäule (ca. 25°) verdampft. Nach 1 Min. Einschleusung wurden die Septumrückspülung auf 32 ml/Min. und der Splitter auf 11 ml/Min. geöffnet. Nach weitem 9 Min. isothermem Lauf bei 25° wurde die Ofentüre geschlossen und unprogrammiert mit voller Heizleistung des Gerätes auf 95° aufgeheizt (Heizrate ca. 30°/Min.). Die beiden Komponenten, in der Reihenfolge 2-Nitro-, 3-Nitrothiophen eluiert, wiesen eine Retentionszeit von 20,5 bzw. 21,3 Min. auf (vgl. Fig. 5). Bei der, für Kapillarchromatogramme charakteristischen, minimalen Basisbreite der Pike (ca. 0,3 Min.), ergab sich eine vollständige Trennung der beiden Isomeren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Pictet & E. Khotinsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 1165 (1907); F. Francis, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 3798 (1906).
- [2] N. I. Putokhin, Chem. Abstr. 51, 16419i (1957).
- [3] J. B. Menke, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 669 (1928); G. A. Oláh, S. Kuhn & A. Mliník, J. chem. Soc. 4257 (1956).
- [4] W. Steinkopf & G. Lützhendorf, Liebigs Ann. Chem. 403, 27 (1914); vgl. auch L. S. Levit & E. Howard, Jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 1951 (1954).
- [5] V. S. Babasinian, in Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 466 (1959).
- [6] B. Östman, Acta chem. scand. 22, 1687 (1968); B. Östman, Ark. Kemi 19, 499 (1962).
- [7] A. H. Blatt, Sh. Bach & L. W. Kresch, J. org. Chemistry 22, 1963 (1957).
- [8] V. M. Zabarowski, Doklady Akad. Nauk SSSR 83, 65 (1952); S. Gronowitz & R. A. Hoffman, Ark. Kemi 13, 279 (1958); M. J. Bulman, Tetrahedron 25, 1433 (1969).
- [9] F. S. Boig, C. W. Costa & I. Osvar, J. org. Chemistry 18, 775 (1953).
- [10] J. Degani, A. Tundo & C. Zauli, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna 19, 76 (1961); vgl. auch A. Tundo, *ibid.* 18, 104 (1960).
- [11] V. S. Babasinian & J. G. Jackson, J. Amer. chem. Soc. 51, 2149 (1929).
- [12] K. Takahashi, Y. Matsuki, T. Mashiko & G. Nazato, Bull. chem. Soc. Japan 32, 156 (1959).
- [13] H. Rosatzin, Spectrochim. Acta 19, 1107 (1963).
- [14] A. R. Katritzky & A. J. Boulton, J. chem. Soc. 3500 (1959).
- [15] J. J. Peron, P. Saumagne & J. M. Lebas, Spectrochim. Acta 26-A, 1651 (1970); vgl. auch C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 264-AB (Serie B), 797 (1967).
- [16] Internationale und schweizerische Ordnung für die Beförderung gefährlicher Güter mit der Eisenbahn (RID/RSD, Ausgabe 1. April 1967).
- [17] V. Meyer & O. Stadler, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2648 (1884).
- [18] W. Steinkopf & Th. Höpner, Liebigs Ann. Chem. 501, 176 (1933).
- [19] B. Östman, Acta chem. scand. 22, 2754 (1968).
- [20] I. J. Rinkes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 538 (1933); P. Reynaud & R. Delaby, Bull. Soc. chim. France 1614 (1955).
- [21] K. Grob & G. Grob, Chromatographia 5, 3 (1972).