

Über die Synthese von Thienyl-(2)-hydrazinen

Von H. BEYER und S. MELDE¹⁾

Inhaltsübersicht

Substituierte Thienyl-(2)-hydrazine werden durch Hydrazinolyse aktivierter 2-Chlorthiophene erhalten; sie bilden mit Carbonylverbindungen und β -Ketosäureestern Hydrazone, mit 1,3-Diketonen erfolgt Ringschluß zu Pyrazolen. Durch Dehydrierung mit Quecksilber(II)-oxid entstehen Quecksilber-bis-thienyle.

1. Thienyl-(2)-hydrazine

Halogen-thiophene sind nucleophilen Austauschreaktionen leicht zugänglich, wenn sie durch positivierende Substituenten, vor allem durch eine zum Halogen-Atom o-ständige Nitrogruppe, aktiviert werden. Die Reaktivität derartiger Halogenverbindungen wurde schon mehrfach untersucht²⁾³⁾. Wir erhielten durch Hydrazinolyse einiger 2-Chlor-nitro-thiophene die bereits von uns kurz beschriebenen Thienyl-(2)-hydrazine⁴⁾. Als geeignete Ausgangsstoffe dienten 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen, 2-Chlor-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen, 2-Chlor-3-nitro-5-carboxy-thiophen, 2-Chlor-3-nitro-thiophen³⁾ sowie das 2-Chlor-3-nitro-5-carbäthoxy-thiophen, das analog der 5-Carbomethoxy-Verbindung dargestellt werden kann.

Durch kurzes Erwärmen dieser Halogenverbindungen mit Hydrazinhydrat in Methanol oder Äthanol entstehen in sehr guten Ausbeuten die

¹⁾ Vgl. S. MELDE, Dissertation, Greifswald 1962.

²⁾ R. MOTOYAMA, S. NISHIMURA, Y. MURAKAMI, K. HARI u. E. IMOTO, *J. chem. Soc. [Japan] pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi]* **78**, 954 (1957); *Chem. Abstr.* **54**, 14224 (1960); S. NISHIMURA, T. KITAKAWA u. E. IMOTO, ebenda **82**, 1545 (1961); J. M. TIEN u. I. M. HUNSBERGER, *J. org. Chemistry* **25**, 2056 (1960); A. H. BLATT, N. GROSS u. E. W. TRISTAM, ebenda **22**, 1588 (1957); R. F. McCLEARY, *Amer. Pat.* 2562988; *Chem. Abstr.* **46**, 3084 (1952); G. LEANDRI, D. SPINELLI u. C. DELL'ERBA, *Ann. Chimica* **50**, 1597 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 21091 (1961); D. SPINELLI, C. DELL'ERBA u. S. SCARDIGNO, ebenda **51**, 1285 (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 15454 (1962).

³⁾ C. D. HURD u. K. L. KREUZ, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2965 (1952).

⁴⁾ Kurze Originalmitteilung: H. BEYER, S. MELDE u. K. DITTRICH, *Z. Chem.* **1**, 191 (1961); vgl. auch H. BEYER u. E. BULKA, *Z. Chem.* **2**, 324 (1962).

Thienyl-(2)-hydrazine Ia—e. Bei der Darstellung von 3,5-Dinitro-thienyl-(2)-hydrazin (Ia), 3-Nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)-hydrazin (Ib) und 3-Nitro-5-carbäthoxy-thienyl-(2)-hydrazin (Ic) wird die doppelt molare Menge Hydrazinhydrat eingesetzt, um den freiwerdenden Chlorwasserstoff zu binden. Dagegen verwendet man zur Synthese von 3-Nitro-5-carboxy-thienyl-(2)-hydrazin (Id) und 3-Nitro-thienyl-(2)-hydrazin (Ie) besser die dreifache Menge, denn Id bindet als Carbonsäure ein weiteres Mol dieser Base, und Ie läßt sich als Hydrazoniumsalz aus der Reaktionslösung leichter isolieren.

Ia—e sind gut kristallisierende, beständige Verbindungen, die auf Grund ihrer positivierenden Substituenten nicht genügend basisch sind, um stöchiometrische Mengen Mineralsäure zu binden. Dagegen spalten Basen, wie Hydrazin oder Alkalihydroxid, vom α -ständigen N-Atom ein Proton ab unter Bildung stabiler, wasserlöslicher Salze. Mit zunehmender Beteiligung des Substituenten in 5-Stellung an der Mesomerie des Anions tritt eine Farbvertiefung ein. So sind z. B. die wäßrigen Lösungen der Hydrazoniumsalze von Ie (R = H) gelb, Ib (R = CO₂CH₃) rot und Ia (R = NO₂) tiefviolett. Mit Säuren entstehen daraus rückläufig die Hydrazine.

Die geringe Basizität der Nitro-thienyl-(2)-hydrazine ist auch die Ursache, daß die bei Hydrazinolyse oft zu beobachtende Bildung von Hydrazoverbindungen nicht eintritt.

2. Kondensationsreaktionen

Ebenso wie durch Nitrogruppen substituierte Arylhydrazine reagieren Ia—e mit Carbonylverbindungen zu hervorragend kristallisierenden, gelben Hydrazonen. In Tab. 1 sind derartige Verbindungen mit Benzaldehyd, Acetophenon und Aceton (IIa—n) angeführt. Die Kondensation mit β -Ketosäureestern, wie Acetessigester, Benzoylessigester und m-Nitro-benzoylessigester führt ebenfalls zu Hydrazonen (IIo—v), die sich jedoch nicht zu Pyrazol-5-onen cyclisieren ließen.

Erhitzt man die Thienyl-(2)-hydrazine mit 1,3-Diketonen in Eisessig, so erfolgt glatt und in guten Ausbeuten Ringschluß zu den entsprechend substituierten Pyrazolderivaten (IIIa—d).

3. Dehydrierung

Die neu dargestellten Thienyl-(2)-hydrazine besitzen reduzierende Eigenschaften, wie beispielsweise ihr Verhalten gegenüber FEHLINGScher Lösung oder ammoniakalischer Silbernitratlösung beweist. Wir untersuchten speziell ihre Oxydation mit Quecksilber(II)-oxid. Hierbei zeigt sich die bekannte und besonders leichte Mercurierbarkeit des Thiophens. Werden die alkoholischen Lösungen von Ia oder Ib mit überschüssigem HgO erhitzt, so entstehen

Tabelle 1

Substituierte Thienyl-(2)-hydrazine

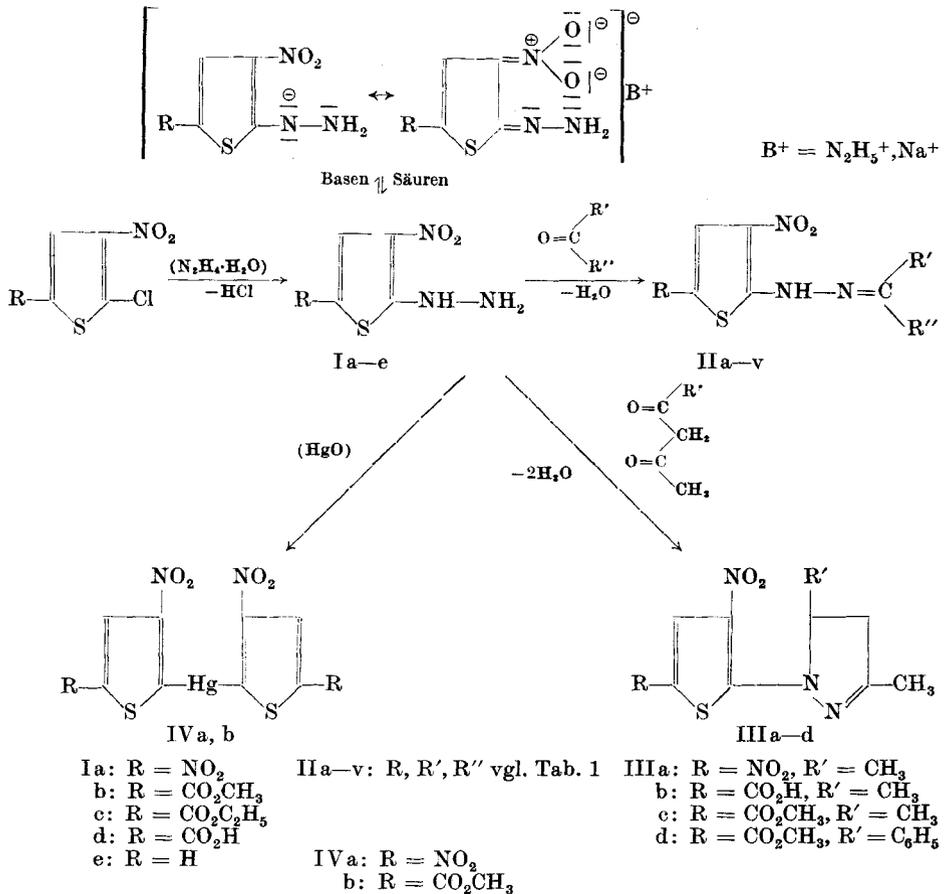


Hydrazon	R	R'	R''	Me- thode	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	ber.: gef.: C H N
IIa	NO ₂	H	C ₆ H ₅	A	Nadeln (Eisessig)	220 (Zers.)	C ₁₁ H ₈ N ₄ O ₄ S (292,3)	19,17 18,93
IIb	NO ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	A	Rhomben (Essigester)	199 (Zers.)	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₄ S (306,3)	18,29 18,15
IIc	NO ₂	CH ₃	CH ₃	A	Stäbchen (Petroläther)	116–120 (Zers.)	C ₇ H ₈ N ₄ O ₄ S (244,2)	22,94 22,89
IIId	CO ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	B	Spieße (Dioxan)	222 (Zers.)	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄ S (305,3)	13,76 13,66
IIe	CO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	B	Stäbchen (Eisessig)	176 (Zers.)	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (319,3)	13,16 13,06
IIIf	CO ₂ C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	B	Nadeln (Dioxan)	205	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (319,3)	13,16 12,91
IIIg	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	B	Blättchen (Äthanol)	172	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ O ₄ S (333,4)	12,61 12,47
IIIf	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	B	Nadeln (verd. Äthanol)	119–120	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ S (271,3)	15,49 15,34
IIIf	CO ₂ H	H	C ₆ H ₅	B	Stäbchen (Dioxan/Äthanol)	276–278 (Zers.)	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₄ S (291,3)	14,43 14,39
IIIf	CO ₂ H	CH ₃	C ₆ H ₅	B	Nadeln (Äthanol)	243–244 (Zers.)	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄ S (305,3)	13,77 13,49
IIIf	CO ₂ H	CH ₃	CH ₃	B	Stäbchen (verd. Äthanol)	207–208 (Zers.)	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄ S (243,3)	17,28 17,01

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Hydrazon	R	R'	R''	Me- thode	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	ber.: gef.: C H N
II m	H	H	C ₆ H ₅	B	Nadeln (Butanol)	228 (Zers.)	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ S (247,3)	53,48 3,66 17,00
II n	H	CH ₃	CH ₃	B	Nadeln (verd. Methanol)	95	C ₇ H ₉ N ₃ O ₂ S (199,2)	53,10 3,90 16,96
II o	NO ₂	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	C	Nadeln (Heptan)	76-77	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₆ S (316,3)	42,20 4,55 21,09
II p	NO ₂	CH ₂ -CO ₂ C ₃ H ₅	C ₆ H ₅	A	Blättchen (Äthanol/ Essigester)	160,5 (Zers.)	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₆ S (378,4)	42,11 4,32 20,96
II q	NO ₂	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ (m)	A	Blättchen (Äthanol/ Essigester)	164 (Zers.)	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₈ S (423,4)	37,97 3,82 17,72
II r	CO ₂ CH ₃	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	B	Stäbchen (Methanol)	107	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₆ S (329,3)	37,87 3,79 18,09
II s	CO ₂ CH ₃	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	B	Spieße (Eisessig)	156	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₆ S (391,4)	47,62 3,73 14,81
II t	CO ₂ CH ₃	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ (m)	B	Blättchen (Eisessig)	174	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₆ S (436,4)	48,09 3,75 14,73
II u	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	B	Nadeln (Äthanol)	135,5	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₆ S (343,4)	42,55 3,09 16,54
II v	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ (m)	B	Stäbchen (Äthanol)	161-162	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₆ S (450,4)	42,88 3,22 16,55
								43,76 4,59 12,76
								43,96 4,92 12,70
								52,17 4,37 10,74
								52,44 4,89 10,39
								46,79 3,69 12,84
								46,85 3,80 13,03
								45,47 4,99 12,24
								45,46 5,03 12,34
								48,00 4,02 12,44
								48,19 3,99 12,56

Quecksilber-bis-[3,5-dinitro-thienyl-(2)] (IV a) und Quecksilber-bis-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)] (IV b). Die Dehydrierung dieser Thienyl-(2)-hydrazine verläuft also auf dem bereits von E. FISCHER und W. ERHARD⁵⁾ am Phenylhydrazin beobachteten Wege.



Beschreibung der Versuche

2-Chlor-3-nitro-5-carbäthoxy-thiophen

2-Chlor-5-carbäthoxy-thiophen wird wie der entsprechende Methyl ester nitriert⁵⁾. Nachdem die Reaktionslösung auf Eis gegossen wurde, muß das Produkt mit viel Wasser gewaschen und auf Fließpapier abgepreßt werden. Aus Petroläther farblose Spieße vom Schmp. 47–48°. Ausbeute 40–50% d. Th.

$C_7H_6ClNO_4S$ (235,7) ber.: C 35,68; H 2,56; N 5,94;
 gef.: C 35,41; H 2,73; N 5,70.

⁵⁾ E. FISCHER u. W. ERHARD, Liebigs Ann. Chem. **199**, 332 (1879).

3,5-Dinitro-thienyl-(2)-hydrazin (Ia)

2,08 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen werden durch Erwärmen in 30 cm³ Methanol gelöst. Unter Rühren läßt man eine Lösung von 1 g (0,02 Mol) Hydrazinhydrat in 20 cm³ Methanol einfließen und kocht danach die entstehende tiefrote Lösung auf. Der kristalline Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt und mit 20 cm³ Methanol gewaschen. Ausbeute 1,7–1,9 g (85–93% d. Th.). Aus Butanol oder Nitrobenzol rotbraune Rhomben, Zers.-P. 180–181°.

$C_4H_4N_4O_4S$ (204,2) ber.: C 23,53; H 1,96; N 27,44; S 15,71;
gef.: C 23,44; H 2,04; N 27,55; S 15,67.

Hydrazoniumsalz

0,5 g Ia wird in 50 cm³ Butanol gelöst und mit 2,5 cm³ einer 5proz. methanolischen Hydrazinhydratlösung versetzt. Die ausgefallenen schwarzen Stäbchen werden in der Kälte abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zers.-P. 130–132°. Ausbeute 0,5 g (85% d. Th.).

$C_4H_8N_6O_4S$ (236,2) ber.: N 35,58; gef.: N 35,79.

3-Nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)-hydrazin (Ib)

13,3 g (0,06 Mol) 2-Chlor-3-nitro-thiophen-carbonsäuremethylester-(5) werden in der Wärme in 100 cm³ Methanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 6 g (0,12 Mol) Hydrazinhydrat in 50 cm³ Methanol versetzt. Nach kurzem Aufkochen wird abgekühlt, wobei 11,5 g (88,5% d. Th.) gelbe Kristalle ausfallen. Nach dem Absaugen wäscht man mit Wasser. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser erhält man noch 1,2 g des Hydrazins. Ausbeute fast quantitativ. Aus Methanol oder Benzol gelbe Nadeln, Zers.-P. 171,5°.

$C_6H_7N_3O_4S$ (217,2) ber.: C 33,18; H 3,24; N 19,35; S 14,76;
gef.: C 33,22; H 3,36; N 19,52; S 14,88.

Hydrazoniumsalz

2,17 g (0,01 Mol) Ib werden in 100 cm³ Methanol gelöst und mit 1 g (0,01 Mol) Hydrazinhydrat 5 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen roten Nadeln werden in der Kälte abgesaugt und mit 50 cm³ Methanol und Äther gewaschen. Ausbeute 2,4 g (97% d. Th.). Zers.-P. 148°.

$C_6H_{11}N_5O_4S$ (249,3) ber.: C 28,91; H 4,44; N 28,10;
gef.: C 29,00; H 4,40; N 28,37.

Verdünte Säuren fällen aus der Lösung dieses Salzes in 50proz. Methanol Ib wieder aus.

Natriumsalz

2,17 g (0,01 Mol) Ib werden in 100 cm³ Methanol gelöst und mit 8 cm³ 5proz. methanolischem NaOH (0,01 Mol) versetzt. Das schwerlösliche Salz scheidet sich sofort in roten, quadratischen Blättchen ab, die abgesaugt und mit 50 cm³ Methanol und Äther gewaschen werden. Ausbeute 2 g (84% d. Th.). Das Salz färbt sich oberhalb 220° schwarz und schmilzt bis 360° nicht.

$C_6H_6N_3NaO_4S$ (239,2) ber.: N 17,57; gef.: N 17,51.

Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser fällen verdünnte Säuren Ib wieder aus.

3-Nitro-5-carbäthoxy-thienyl-(2)-hydrazin (Ic)

Darstellung analog Ib unter Verwendung von Äthanol. 2,35 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3-nitro-thiophen-carbonsäureäthylester-(5) mit 1 g (0,02 Mol) Hydrazinhydrat ergeben 2,1 g (91% d. Th.) gelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 147°.

$C_7H_9N_3O_4S$ (231,2) ber.: C 36,36; H 3,92; N 18,17; S 13,87;
gef.: C 36,33; H 4,10; N 18,30; S 14,11.

Hydrazoniumsalz

2,31 g (0,01 Mol) Ic werden in 100 cm³ Äthanol gelöst und mit 1 g (0,01 Mol) Hydrazinhydrat 5 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen roten Stäbchen werden in der Kälte abgesaugt und mit 50 cm³ Äthanol und Äther gewaschen, Schmp. 133°. Ausbeute 2,5 g (95% d. Th.).

$C_7H_{13}N_5O_4S$ (263,3) ber.: N 26,60; gef.: N 26,34.

Aus der Lösung dieses Salzes in 50proz. Äthanol fallen verdünnte Säuren Ic wieder aus.

3-Nitro-5-carboxy-thienyl-(2)-hydrazin (Id)

2,06 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3-nitro-thiophen-carbonsäure-(5) werden in 30 cm³ Methanol gelöst und mit 1,5 g (0,03 Mol) Hydrazinhydrat 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete schwerlösliche Hydrazoniumsalz wird abgesaugt und in 50 cm³ Wasser gelöst. Nach Zugabe von verdünnter Salzsäure fällt aus der Lösung ein gelber Niederschlag aus. Ausbeute 1,7 g (84% d. Th.). Aus Äthanol oder Dioxan gelbe Nadeln vom Zers.-P. 210—211°.

$C_5H_5N_3O_4S$ (203,2) ber.: C 29,56; H 2,48; N 20,68; S 15,78;
gef.: C 29,15; H 2,37; N 20,70; S 15,89.

3-Nitro-thienyl-(2)-hydrazin (Ie)

1,63 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3-nitro-thiophen werden in 10 cm³ Methanol gelöst und mit 1,5 g (0,03 Mol) Hydrazinhydrat in 10 cm³ Methanol versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und gleichzeitig auf 10 cm³ eingeengt. In der Kälte kristallisiert das Hydrazoniumsalz aus (1,5 g = 79% d. Th.). Dieses suspendiert man in 50 cm³ Wasser und gibt tropfenweise verdünnte Essigsäure bis zum pH 6 hinzu. Nach 1stündigem Schütteln können 1,04 g (65% d. Th., bezogen auf 2-Chlor-3-nitro-thiophen) des Hydrazins gewonnen werden, die aus Methanol in gelbbraunen Quadern vom Zers.-P. 138° kristallisieren.

$C_4H_5N_3O_2S$ (159,2) ber.: C 30,18; H 3,16; N 26,40; S 20,15;
gef.: C 30,48; H 2,98; N 26,41; S 20,21.

Hydrazoniumsalz

Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 107°.

$C_4H_9N_5O_2S$ (191,2) ber.: N 36,63; gef.: N 37,03.

Natriumsalz

Goldgelbe Blättchen vom Zers.-P. 210°.

$C_4H_4N_3NaO_2S$ (181,2) ber.: N 23,20; gef.: N 23,21.

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Aldehyd-, Keton- und β -Ketosäure-ester-hydrazone IIa—v (vgl. Tab. 1)

Methode A. 2,04 g (0,01 Mol) Ia werden in 20 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und in 180 cm³ Äthanol eingegossen. Nach Abfiltrieren gibt man zur Lösung molare Mengen der entsprechenden Carbonylverbindung in 20 cm³ Äthanol. Die Abscheidung der schwerlöslichen Hydrazone beginnt meist momentan, anderenfalls nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure. Ausbeute zwischen 80 und 95% d. Th.

Methode B. 0,01 Mol des entsprechenden Thienyl-(2)-hydrazins werden in ausreichender Menge Methanol bzw. Äthanol gelöst und mit 3—5 Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert. Nach Zugabe von molaren Mengen der entsprechenden Carbonylverbindung in 10 cm³ heißem Methanol bzw. Äthanol kristallisieren die schwerlöslichen Hydrazone aus oder nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure. Ausbeute zwischen 70 und 95% d. Th.

Methode C. 0,005 Mol Ia werden mit 0,005 Mol der entsprechenden Carbonylverbindung in 15 cm³ Eisessig 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Scheidet sich das Hydrazon in der Kälte nicht ab, versetzt man die dunkle, ölige Flüssigkeit mit 100 cm³ Wasser und regt die Kristallisation durch Reiben an. Ausbeute 90% d. Th.

1-[3,5-Dinitro-thienyl-(2)]-3,5-dimethyl-pyrazol (IIIa)

2,04 g (0,01 Mol) Ia werden mit 1 cm³ (0,01 Mol) Acetylaceton in 50 cm³ Eisessig 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Öl, das nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibt, wird mit 30 cm³ Methanol ausgekocht und filtriert. Im Filtrat fallen in der Kälte 1,9 g (73% d. Th.) braune Kristalle aus. Aus Methanol oder Heptan erhält man lange, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 137°.

$C_9H_8N_4O_4S$ (269,3) ber.: C 40,15; H 3,36; N 20,81;
gef.: C 40,30; H 3,24; N 21,03.

1-[3-Nitro-5-carboxy-thienyl-(2)]-3,5-dimethyl-pyrazol (IIIb)

2,03 g (0,01 Mol) Id und 1 cm³ (0,01 Mol) Acetylaceton erhitzt man in 25 cm³ Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß. Beim Abkühlen fallen 2,5 g (94% d. Th.) graue Kristalle aus, die aus Methanol und Zugabe von Aktivkohle als fast farblose Blättchen vom Schmp. 214° erhalten werden.

$C_{10}H_8N_3O_4S$ (267,3) ber.: C 44,94; H 3,39; N 15,72;
gef.: C 45,04; H 3,48; N 15,77.

1-[3-Nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-3,5-dimethyl-pyrazol (IIIc)

2,17 g (0,01 Mol) Ib werden mit 1 cm³ (0,01 Mol) Acetylaceton in 50 cm³ Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Bei langsamer Zugabe von Wasser fallen braune Flocken aus, die aus Methanol oder Heptan in hellgelben, derben Spießchen vom Schmp. 107° kristallisieren. Ausbeute 2,7 g (96,4% d. Th.).

$C_{11}H_{11}N_3O_4S$ (281,3) ber.: C 46,98; H 3,94; N 14,94;
gef.: C 46,98; H 4,28; N 14,81.

1-[3-Nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-5-phenyl-3-methyl-pyrazol (IIIId)

2,17 g (0,01 Mol) Ib werden mit 1,62 g (0,01 Mol) Benzoylaceton in 50 cm³ Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Zu dieser Lösung gibt man 150 cm³ Wasser und zieht zweimal mit

je 50 cm³ Äther aus. Die ätherische Schicht wird mit Wasser gewaschen und danach abgedampft. Aus dem zurückbleibenden braunen Öl lassen sich mit Methanol oder Heptan 2,1 g (62% d. Th.) gelbliche Blättchen isolieren, Schmp. 107°.

$C_{16}H_{13}N_3O_4S$ (343,4) ber.: C 55,97; H 3,81; N 12,24;
gef.: C 55,98; H 4,05; N 12,12.

Quecksilber-bis-[3,5-dinitro-thienyl-(2)] (IVa)

2,04 g (0,01 Mol) Ia werden mit 5 g Quecksilber(II)-oxid in 50 cm³ Äthanol 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom Rückstand heiß ab, gibt zum Filtrat 100 cm³ Wasser und reibt an, bis Kristallisation beginnt. Aus verdünntem Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man 0,41 g (15% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 228°.

$C_8H_2HgN_4O_8S_2$ (546,9) ber.: Hg 36,68; N 10,25;
gef.: Hg 37,10; N 10,28.

Quecksilber-bis-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)] (IVb)

2,17 g (0,01 Mol) Ib werden mit 5 g Quecksilber(II)-oxid 1 Stunde in 60 cm³ Methanol unter Rückfluß erhitzt. Die dunkle Lösung wird heiß vom Quecksilber und noch unverbrauchtem Oxid abfiltriert und gekühlt. Die Menge der sich abscheidenden braunen Kristalle kann durch Zugabe von Wasser noch vermehrt werden. Ausbeute 1,4 g (49% d. Th.). Aus Methanol unter Zugabe von Aktivkohle werden hellbraune Blättchen erhalten, Schmp. 202°.

$C_{12}H_8HgN_2O_8S_2$ (572,9) ber.: Hg 35,01; N 4,89;
gef.: Hg 36,20; N 4,84.

Greifswald, Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1963.