

## Zur Reaktion aktivierter 2-Chlor-thiophene mit Phenyl- und Methylhydrazin

Von H. BEYER und S. MELDE<sup>1)</sup>

### Inhaltsübersicht

Phenylhydrazin und p-Chlor-phenylhydrazin substituieren aktivierte 2-Chlor-thiophene nucleophil mit ihrem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigen N-Atom, Methylhydrazin nur mit dem  $\alpha$ -N-Atom. Die Konstitution der Reaktionsprodukte folgt aus der Hydrazonbildung, Desaminierung und Dehydrierung.

Neben der Reaktion von geeigneten 2-Chlor-thiophenen mit Hydrazinhydrat<sup>2)</sup> untersuchten wir auch die Substitution durch Hydrazinderivate. Während Nitro-thienyl-(2)-hydrazine nicht genügend nucleophil sind, um mit aktivierten 2-Chlor-thiophenen zu reagieren<sup>2)</sup>, verläuft mit Phenyl- und p-Chlor-phenylhydrazin die Umsetzung rasch, jedoch nicht einheitlich.

Löst man 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen in Äthanol und versetzt in der Kälte mit der doppelt molaren Menge Phenylhydrazin, so scheiden sich alsbald aus der tiefroten Lösung stahlblau glänzende Kristalle des N-Phenyl-N-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazins (Ia) in einer Ausbeute von 50% ab. Im Gegensatz zu analogen Umsetzungen entsprechender Halogenbenzole<sup>3)</sup> erfolgt hier der Angriff der Chlorverbindung überwiegend am  $\alpha$ -ständigen N-Atom des nucleophilen Partners. Aus dem Filtrat konnte außerdem in 35 proz. Ausbeute das N-Phenyl-N'-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (IIa) isoliert werden. Analog liefert 2-Chlor-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen mit 2 Mol Phenylhydrazin ein gut trennbares Gemisch von N-Phenyl-N-(3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-hydrazin (Ib) und N-Phenyl-N'-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-hydrazin (IIb).

Verwendet man statt Phenylhydrazin das p-Chlor-phenylhydrazin, so sind die Isomeren schlecht durch Kristallisation trennbar. Mit Quecksilber-

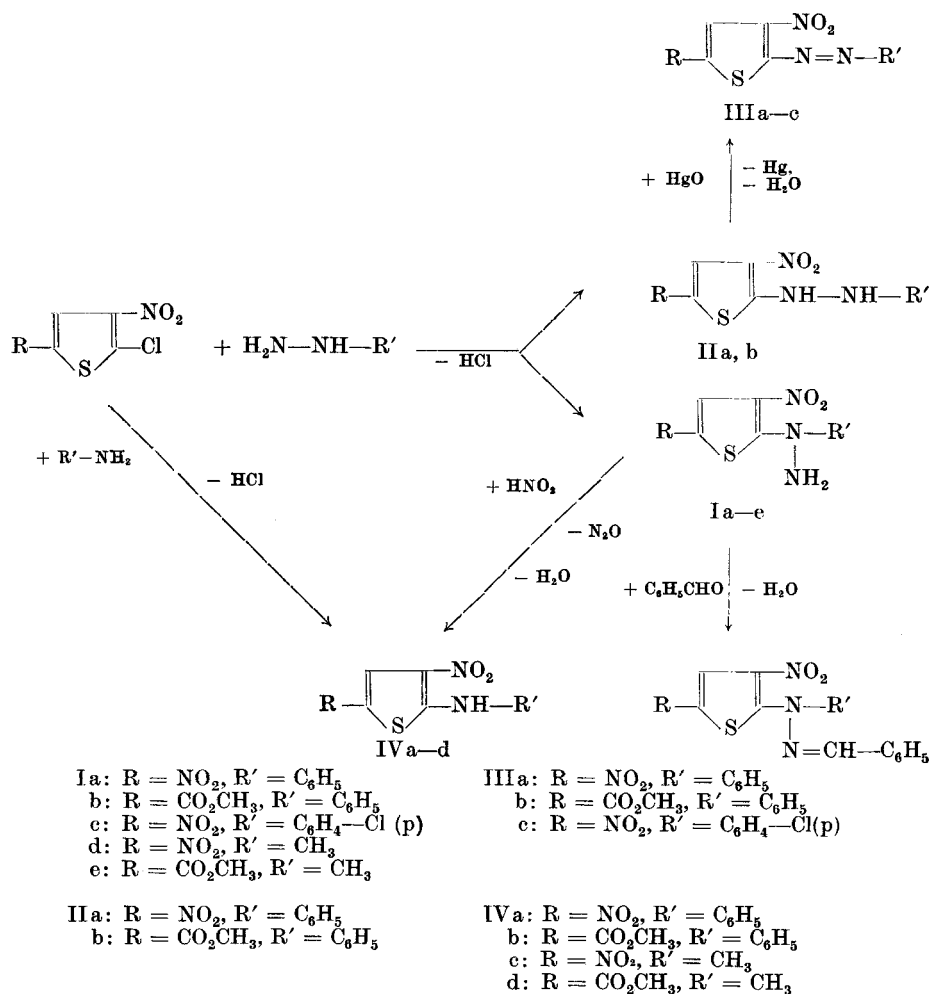
<sup>1)</sup> Vgl. S. MELDE, Dissertation, Greifswald 1962.

<sup>2)</sup> H. BEYER u. S. MELDE, J. prakt. Chem., voranstehend.

<sup>3)</sup> C. WILLGERODT u. B. HERMANN, J. prakt. Chem. **40**, 252 (1889); A. WERNER u. W. PETERS Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 190 (1906).

(II)-oxid kann in diesem Gemisch die Hydrazoverbindung zum 2-(p-Chlor-phenylazo)-3,5-dinitro-thiophen (IIIc) dehydriert werden, das auf Grund seiner Schwerlöslichkeit vom N-[p-Chlor-phenyl]-N-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (Ic) leicht abtrennbar ist.

Die Bildung isomerer Hydrazine durch Beteiligung der verschiedenen basischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stickstoff-Atome des Phenylhydrazins wird mit der großen Reaktivität der Chlor-nitro-thiophene und der damit verbundenen geringen Selektivität erklärt.



Demgegenüber erfolgt die nucleophile Substitution mit Methylhydrazin-acetat ausschließlich durch das  $\alpha$ -N-Atom. So entsteht aus 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen das N-Methyl-N-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (Id) und

aus 2-Chlor-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen das N-Methyl-N-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-hydrazin (Ie).

Zur Charakterisierung der asymmetrisch substituierten Hydrazine Ia—e wurden die jeweiligen Benzalverbindungen hergestellt. Einen weiteren Konstitutionsbeweis erbrachte die Desaminierung mit salpetriger Säure zu 2-Anilino- bzw. 2-Methylamino-Derivaten (IV a—d), die andererseits und leichter durch direkte Substitution der aktivierten 2-Halogen-thiophene mit Anilin bzw. Methylamin zugänglich sind. 2-Anilino-3,5-dinitro-thiophen (IV a) wurde bereits von C. D. HURD und K. L. KREUZ<sup>4)</sup> und 2-Anilino-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen (IV b) von S. NISHIMURA und Mitarb.<sup>5)</sup> auf dem zweiten Wege dargestellt.

Die symmetrischen Hydrazine II a, b lassen sich mit Quecksilber(II)-oxid leicht zu den entsprechenden tiefroten 2-Phenylazo-thiophenen (III a, b) dehydrieren.

### Beschreibung der Versuche

#### N-Phenyl-N-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (Ia)

6,24 g (0,03 Mol) 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen werden in 150 cm<sup>3</sup> Äthanol in der Hitze gelöst. Nachdem die Lösung auf 30° abgekühlt ist, gibt man 6,48 g (0,06 Mol) Phenylhydrazin in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol hinzu. Nach 12stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur haben sich 3,7—4,2 g (44—50% d. Th.) rotglänzende Rhomben mit stahlblauem Oberflächen-glanz abgeschieden. Aus Äthanol gelbe Säulen vom Schmp. 165°.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (280,3) ber.: C 42,86; H 2,87; N 19,99; S 11,44;  
gef.: C 42,78; H 3,13; N 20,13; S 11,57.

#### Benzalverbindung

2,8 g (0,01 Mol) Ia werden in eben ausreichender Menge Methanol in der Hitze gelöst und 1,5 g (0,015 Mol) Benzaldehyd sowie 3—5 Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnen sich gelbe Kristalle abzuscheiden. Läßt man mehrere Stunden stehen oder erhitzt 3—5 Minuten, kann die Ausbeute erhöht werden. Nach dem Absaugen wird mit Methanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Stäbchen vom Zers.-P. 200°.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (368,4) ber.: C 55,43; H 3,28; N 15,21;  
gef.: C 55,62; H 3,59; N 15,20.

#### N-Phenyl-N'-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (IIa)

Durch Zugabe von 200 cm<sup>3</sup> n/10 HCl zur alkoholischen Mutterlauge von Ia scheiden sich 4—4,5 g uneinheitliche rotbraune Kristalle ab. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Äthanol kann man daraus neben kleinen Mengen Ia bis zu 3 g (35% d. Th.) der roten Hydrazoverbindung erhalten, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 156° (Zers.) schmilzt.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (280,3) ber.: C 42,86; H 2,87; N 19,99; S 11,44;  
gef.: C 43,05; H 2,98; N 19,83; S 11,40.

<sup>4)</sup> C. D. HURD u. K. L. KREUZ, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2965 (1952).

<sup>5)</sup> S. NISHIMURA, T. KITAKAWA u. E. IMOTO, J. chem. Soc. [Japan], pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **82**, 1545 (1961).

**N-Phenyl-N-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-hydrazin (Ib)**

2,21 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen in 20 cm<sup>3</sup> Methanol werden mit 2,16 g (0,02 Mol) Phenylhydrazin in 15 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und aufgekocht. Nach 24stündigem Stehenlassen gibt man zur bereits von Kristallen durchsetzten Mischung 4 Teile n/10 Salzsäure, filtriert und wäscht mit Wasser. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol erhält man als schwerer lösliche Komponente ziegelrote Blättchen vom Schmp. 186°. Ausbeute 1,05 g (31% d. Th.).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (293,3) ber.: C 49,14; H 3,78; N 14,33; S 10,93;  
gef.: C 49,07; H 3,76; N 14,64; S 10,76.

**Benzalverbindung**

Darstellung wie unter Ia. Gelbe Nadeln vom Schmp. 164°.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (381,4) ber.: N 11,02; gef.: N 10,86.

**N-Phenyl-N'-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-hydrazin (IIb)**

Als leichter lösliche Komponente neben Ib durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol. Ausbeute 1,15 g (39% d. Th.). Aus Benzol gelborangefarbene Stäbchen vom Zers.-P. 168°.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (293,3) ber.: C 49,14; H 3,78; N 14,33;  
gef.: C 49,27; H 4,25; N 14,33.

**N-[p-Chlor-phenyl]-N-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (Ic)**

Als leichter lösliche Komponente neben IIIc durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol. Ausbeute 1,5 g (48% d. Th.). Aus Benzol braungelbe Stäbchen vom Schmp. 164°.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (314,7) ber.: C 38,17; H 2,24; N 17,81;  
gef.: C 38,32; H 2,50; N 17,65.

**Benzalverbindung**

Darstellung wie unter Ia. Gelbe Stäbchen vom Zers.-P. 215°.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (402,8) ber.: C 50,65; H 2,75; N 13,91; S 7,96;  
gef.: C 51,03; H 2,93; N 13,95; S 7,32;

**N-Methyl-N-[3,5-dinitro-thienyl-(2)]-hydrazin (Id)**

Man löst 1,5 g (etwa 0,01 Mol) Methylhydrazinsulfat heiß in 6 cm<sup>3</sup> Wasser, versetzt mit 3 g wasserfreiem Kaliumacetat, erhitzt 5 Minuten, kühlt auf 70° ab und gibt 5 cm<sup>3</sup> Äthanol hinzu. Nach intensivem Kühlen kann vom Kaliumsulfat abgesaugt werden. Die so erhaltene Methylhydrazinacetatlösung wird mit 2,08 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3,5-dinitrothiophen in 30 cm<sup>3</sup> Methanol durch 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stündiges Erhitzen umgesetzt. Die in der Kälte ausfallenden rotbraunen Kristalle lassen sich durch Einengen der Mutterlauge anreichern. Ausbeute 1,6 g (74% d. Th.). Aus Benzol rotbraune Spieße vom Schmp. 173—174°.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (218,2) ber.: N 25,68; gef.: N 25,89.

## Benzalverbindung

Darstellung wie unter Ia. Braungelbe Blättchen vom Schmp. 209°.

$C_{12}H_{10}N_4O_4S$  (306,3) ber.: C 47,06; H 3,29; N 18,29; S 10,46;  
gef.: C 47,46; H 3,19; N 18,26; S 10,08.

**N-Methyl-N-[3-nitro-5-carbomethoxy-thienyl-(2)]-hydrazin (Ie)**

Eine wie unter Id bereitete Methylhydrazinacetatlösung wird mit 2,21 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen scheiden sich in der Kälte 1,5 g (65% d. Th.) derbe, gelbe Spieße ab, die, aus Butanol umkristallisiert, bei 91° schmelzen.

$C_7H_9N_3O_4S$  (231,2) ber.: N 18,18; gef.: N 18,13.

## Benzalverbindung

Darstellung wie unter Ia. Gelbe Stäbchen vom Schmp. 211°.

$C_{14}H_{13}N_3O_4S$  (319,3) ber.: C 52,66; H 4,10; N 13,16; S 10,04;  
gef.: C 52,80; H 4,14; N 13,06; S 9,69.

**2-Phenylazo-3,5-dinitro-thiophen (IIIa)**

1,4 g (0,005 Mol) IIa werden in 80 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst und nach Zugabe von 2 g gelbem Quecksilberoxid 5 Minuten erhitzt und geschüttelt. Der schwarze Rückstand wird abfiltriert und nochmals mit 50 cm<sup>3</sup> Äthanol ausgekocht. Aus den vereinigten alkoholischen Lösungen lassen sich 0,5 g (36% d. Th.) dunkelrote Blättchen isolieren, die, aus Äthanol oder Essigester umkristallisiert, bei 180,5° schmelzen.

$C_{10}H_6N_4O_4S$  (278,3) ber.: C 43,17; H 2,17; N 20,14;  
gef.: C 42,89; H 2,50; N 20,19.

**2-Phenylazo-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen (IIIb)**

Darstellung analog IIIa aus 1,45 g (0,005 Mol) IIb und 2 g Quecksilberoxid in Methanol. Ausbeute 1,7 g (59% d. Th.). Aus Methanol dunkelrote Nadelbüschel vom Schmp. 147°.

$C_{12}H_9N_3O_4S$  (291,3) ber.: N 14,43; S 11,01;  
gef.: N 14,24; S 11,40.

**2-(p-Chlor-phenylazo)-3,5-dinitro-thiophen (IIIc)**

2,08 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen werden in 60 cm<sup>3</sup> Äthanol in der Hitze gelöst. Dazu gibt man 2,8 g (0,02 Mol) p-Chlor-phenylhydrazin gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol. Nach 24 Stunden wird mit 200 cm<sup>3</sup> n/10 HCl ein gelber Niederschlag gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 50 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst. Diese Lösung hält man nach Zusatz von 3 g gelbem Quecksilberoxid 10 Minuten am Sieden, filtriert den dunklen Rückstand ab und kocht ihn zweimal mit 50 cm<sup>3</sup> Äthanol aus. Aus den vereinigten äthanolischen Lösungen lassen sich durch fraktionierte Kristallisation als schwerer lösliche Komponente 0,8 g (26% d. Th.) rotviolette Stäbchen isolieren, Schmp. 171°.

$C_{10}H_5ClN_4O_4S$  (312,7) ber.: C 38,41; H 1,61; N 17,92;  
gef.: C 38,27; H 2,04; N 18,05.

### 2-Anilino-3,5-dinitro-thiophen (IVa)

2,8 g (0,01 Mol) Ia werden in der Hitze in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und auf 10–15° abgekühlt. Dazu gibt man 1,38 g (0,02 Mol) festes Natriumnitrit. Während das Salz unter Gasentwicklung langsam in Lösung geht, scheiden sich allmählich gelbe Kristalle ab. Gleichzeitig erfolgt ein Farbumschlag von Rot nach Gelb. Unter mehrmaligem Umschütteln hält man die Mischung 3–4 Stunden bei Zimmertemperatur und erhitzt, bis alles gelöst ist. Nach Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> heißem Wasser läßt man langsam erkalten und erhält so 1,95 g (74% d.Th.) Blättchen, die aus Äthanol umkristallisiert werden, Schmp. 162–163°.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (265,3) ber.: N 15,84; gef.: N 15,93.

Der Misch-Schmp. dieser Substanz mit authentischem Material<sup>4)</sup> zeigt keine Depression.

### 2-Anilino-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen (IVb)

Durch Desaminierung von Ib analog IVa. Aus Methanol oder Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 157°. Ausbeute 95% d. Th.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (278,3) ber.: N 10,07; S 11,52;  
gef.: N 9,92; S 11,90.

Der Misch-Schmp. dieser Substanz mit authentischem Material<sup>5)</sup> zeigt keine Depression.

### 2-Methylamino-3,5-dinitro-thiophen (IVc)

a) 2,18 g (0,01 Mol) Id werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst. Dazu gibt man 1,38 g (0,02 Mol) Natriumnitrit und läßt 2 Stunden stehen. Nach Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> Wasser wird abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 1 g (49% d. Th.). Gelbe Blättchen vom Schmp. 201°.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (203,2) ber.: C 29,55; H 2,48; N 20,68;  
gef.: C 29,82; H 2,62; N 20,98.

b) 2,08 g (0,01 Mol) 2-Chlor-3,5-dinitro-thiophen werden in 70 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 1,86 cm<sup>3</sup> (0,02 Mol) einer 33proz. Methylaminlösung versetzt. Beim Stehenlassen fallen allmählich 1,6 g (79% d. Th.) gelbe Blättchen aus, die, aus Essigsäure umkristallisiert, bei 201° schmelzen. Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

### 2-Methylamino-3-nitro-5-carbomethoxy-thiophen (IVd)

Analog IVc durch Desaminierung von Ie. Aus Methanol gelbe Nadelbüschel vom Schmp. 152.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (216,2) ber.: N 12,96; gef.: N 12,73.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1963.