

Experimenteller Teil

8-Nitro-5-phenyl-1*H*-thieno[3,2-*e*]1,4-diazepin-2(3*H*)-on (**2**)
 und 8-Nitro-5-(3-nitrophenyl)-1*H*-thieno[3,2-*e*]1,4-diazepin-2(3*H*)-on (**3**)

41,1 g **1** wurden in 230 ml konz. H₂SO₄ bei 0° unter Rühren eingetragen. Gekühlt wurde während des ganzen Versuchs durch Eintragen von Trocken-
 eis in die Lösung. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde auf — 10° abgekühlt
 und das Nitriergemisch, bestehend aus 11,5 ml HNO₃ (*D* = 1,42) und 18 ml
 konz. H₂SO₄ während 20 Min. zugetropft, wobei die Temp. 0° nicht über-
 schritt. Dann wurde noch 1 Stde. bei 0 bis — 5 °C gerührt, die Lösung in
 6 l Eiswasser gegossen und mit NaHCO₃ neutralisiert. Das ausfallende
 kristalline Produkt wurde abgesaugt und in 2 l CH₂Cl₂ gelöst. Um eine
 möglichst vollständige Trennung von **2** und **3** durch die Unterschiede der
 Basizität zu erreichen, wurden jeweils beide Verbindungen durch Salzsäure
 in die Hydrochloride verwandelt. Durch Verdünnen mit Wasser — Einstellen
 auf 0,1*n*-HCl — blieben nur **2** und das Ausgangsmaterial als Salze gelöst.
 Der Prozeß mußte öfters wiederholt werden, so daß sich folgende, durch Vor-
 versuche erarbeitete Arbeitsweise als nötig erwies. Es wurde demnach die
 CH₂Cl₂-Lösung mit 100 ml 2*n*-HCl geschüttelt, dann 1,9 l Wasser zugegeben,
 durchgeschüttelt, 2 l Äther zugegeben, durchgeschüttelt, die wäßr. Phase
 abgetrennt und mit Äther gewaschen. Die mit dem Waschäther vereinigte
 org. Phase wurde mit 30 ml 2*n*-HCl geschüttelt, 570 ml Wasser zugesetzt,
 durchgeschüttelt, die wäßr. Phase abgetrennt und ausgeäthert. Diese
 Operation wurde noch 4mal wiederholt. Die vereinigten salzsauren Phasen
 wurden mit NaHCO₃ neutralisiert, das kristallin ausfallende **2** abgesaugt
 und aus Äthanol umkristallisiert; Ausb. 28 g, Schmp. 215° (Zers.).

C₁₃H₉N₃O₃S. Ber. C 54,35, H 3,16, N 14,63.
 Gef. C 54,50, H 2,97, N 14,49.

Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet und eingedampft. Der
 kristalline Rückstand bestand aus 3,5 g reinem **3**. Die Substanz schmolz nach
 Umkristallisieren aus Äthanol bei 230° unter Zers.

C₁₃H₈N₄O₅S. Ber. C 46,99, H 2,43. Gef. C 47,09, H 2,58.

3 aus 2

0,36 g **2** wurden bei 0° in 4 ml konz. H₂SO₄ gelöst und Nitriersäure,
 bestehend aus 0,15 ml HNO₃ (*D* = 1,42) und 0,3 ml H₂SO₄ zugegeben. Nach
 1 Stde. Rühren bei 0° wurde auf Eis gegossen, mit NaHCO₃ neutralisiert und
 mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phase wurde getrocknet und einge-
 dampft. Der kristalline Eindampfrückstand wurde aus Äthanol umkristalli-
 siert; Ausb. 0,25 g. Diese Substanz konnte durch Mischschmp. und identische
 IR-Spektren mit **3** identifiziert werden.

3-Amino-2-benzoyl-4-nitrothiophen (4)

1,0 g **2** wurden unter Erwärmen in 60 ml Äthanol gelöst und 60 ml
 6*n*-HCl zugesetzt. Die anfangs klare Lösung wurde 3 Stdn. unter Rückfluß
 erhitzt, wobei sich feine Kristallnadeln abschieden. Nun wurden 120 ml
 Wasser zugegeben, der Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser und kaltem
 Äthanol gewaschen; Ausb. 0,7 g, gelbe Nadeln, Schmp. (aus Äthanol)
 176—177°.

C₁₁H₈N₂O₃S. Ber. C 53,22, H 3,25, N 11,28.
 Gef. C 53,08, H 3,25, N 11,31.

2-Benzoyl-4-nitrothiophen (5)

a) Aus 4-Nitrothiophen-2-carbonsäure (6)

8,0 g **6** wurden in 145 ml absol. Benzol mit 11,3 g PCl_5 2 Stdn. bei 65—70 °C gerührt. Dann wurde die Lösung auf 25° abgekühlt, 27,2 g wasserfr. AlCl_3 zugegeben und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 g Eis und 100 ml konz. HCl zersetzt und — nach Abklingen der heftigen Reaktion — am Wasserbad einige Zeit erwärmt. Die Benzolphase wurde abgetrennt, mit 0,5*n*- NaOH mehrmals ausgeschüttelt, getrocknet und eingengt. Die eingengte Lösung wurde auf eine Säule ($\phi = 3$ cm), die 60 cm hoch mit Kieselgel (0,2—0,5 mm) gefüllt war, gebracht und mit 1500 ml Benzol eluiert. Von den 15 Fraktionen zu je 100 ml wurde die 4. bis 11. vereinigt und eingedampft. Der kristalline Rückstand — 0,7 g **5** — wurde aus Äthanol 2mal umkristallisiert und schmolz bei 121,5—123°.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$. Ber. C 56,64, H 3,03, N 6,01.
Gef. C 56,49, H 3,02, N 6,07.

b) Aus **4**

1,24 g **4** wurden in 5 ml konz. H_2SO_4 gelöst und unter Umschwenken mit 2,1 ml Wasser versetzt. Dann wurde auf — 10° abgekühlt und eine Lösung von 0,5 g NaNO_2 in 1 ml Wasser unter die Oberfläche der Lösung langsam eingeleitet und noch etwa 15 Min. bei — 10 °C gerührt. Nun wurde etwas Harnstoff zugesetzt, die Lösung mit Eiswasser auf 70 ml verdünnt und unter starkem Rühren in 40 g auf — 5° gekühlte 50proz. H_2PO_3 gegossen. Dann wurde noch 6 Stdn. bei 0° weitergerührt, die gelbe Kristallaufschlämmung mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mehrmals mit 2*n*- NaOH ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand 0,7 g wurde 2mal aus Äthanol umkristallisiert und durch Schmp., Mischschmp. und IR-Spektren mit der nach dem Weg a) erhaltenen Substanz **5** identifiziert.

1-Methyl-8-nitro-5-phenyl-1*H*-thieno[3,2-*e*]1,4-diazepin-2(3*H*)-on (7)

0,38 g **2** wurden in 1,4 ml 1*n*-methanol. NaOCH_3 -Lösung gelöst, im Vak. eingedampft, mit 6 ml *DMF* aufgenommen und mit 0,15 ml CH_3J versetzt. Nach 5 Stdn. bei Raumtemp. wurde im Vak. eingengt, mit CH_2Cl_2 — H_2O aufgenommen, die org. Phase zuerst mit 0,5*n*- NaOH , dann mehrmals mit 2*n*- HCl ausgeschüttelt und die vereinigten salzsauren Phasen mit NaHCO_3 neutralisiert. Die ausfallenden Kristalle wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol (Aktivkohle) umkristallisiert; Ausb. 0,20 g, Schmp. 183,5—185,5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 55,81, H 3,68. Gef. C 56,04, H 3,60.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt; die Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt.

Literatur

- O. Hromatka* und *D. Binder*, *Mh. Chem.* **104**, 973 (1973).
- J. L. Goldfarb*, *J. B. Volkenstein* und *L. I. Belenky*, *Angew. Chem.* **80**, 547 (1968).
- O. Hromatka* und *D. Binder*, *Mh. Chem.* **104**, 704 (1973).
- P. Reynaud* und *R. Delaby*, *Bull. Soc. chim. France* **1955**, 1614.