

NOTIZ ZUR DIAZOMETHAN-KUPPLUNG
MIT 2-OXO-2.3-DIHYDRO-BENZO[b]THIOPHEN.

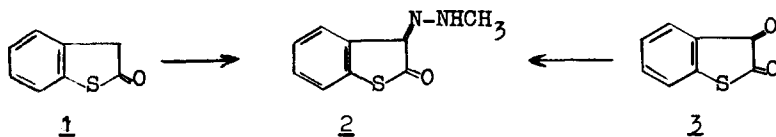
RALPH SCHMIECHEN

HAUPTLABOR DER SCHERING AG, BERLIN-WEST

(Received in Germany 20 October 1969; received in UK for publication 7 November 1969)

Kürzlich berichteten HARTKE und UHDE über eine neuartige Reaktion des Diazomethans¹⁾. Sie erhielten aus 2-Methoxy-3-acetyl-inden durch Addition von Diazomethan das 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon. Dies ist unseres Wissens die erste Beobachtung, daß ein Diazoalkan mit einer CH-aciden Verbindung koppelt, wie es für aromatische Diazoniumsalze und einige 2-Diazo-1.3-dicarbonylverbindungen schon seit langem bekannt ist^{2,3)}. Im folgenden soll über eine ähnliche Reaktion berichtet werden, die wir vor einiger Zeit fanden.

2-Oxo-2.3-dihydro-benzo[b]thiophen 1⁴⁾ reagiert mit einem Überschuß Diazomethan in Äther bei Raumtemperatur zum 2.3-Dioxo-2.3-dihydro-benzo[b]thiophen-3-methylhydrazon 2 (49%, gelbe Kristalle aus Äthanol, Schmp. 149-150°).



Die Struktur des alkalilöslichen Methylhydrazons 2 ergibt sich aus den UV-, IR- und NMR-Spektren, der Elementaranalyse (C, H, N, O, S) und dem Vergleich mit authentischem Material. Das Vergleichsmaterial wurde aus dem Chinon 3⁵⁾ mit der äquivalenten Menge Methylhydrazin in Eisessig gewonnen⁶⁾.

Spektrale Daten von 2: UV, $[\text{CH}_3\text{OH}, \lambda(\text{nm})/\epsilon]$: 219/32400, 258/10300, 282/4540, 290/6290, 346/8640, 372/8860; IR, $[\text{KBr}, (\text{cm}^{-1})]$: 3210 ($\nu_{\text{N-H}}$), 3060 (arom. $\nu_{\text{C-H}}$), 2920 (aliph. $\nu_{\text{C-H}}$), 1625 ($\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C=O}}$), 1525 ($\delta_{\text{N-H}}$?); NMR, $[\text{CDCl}_3]$: δ 7,40-7,70 (m, arom. H), δ 7,10-7,35 (m, arom. H), δ 3,45 (d, $J=4,3$ Hz, N- CH_3), relative Intensitäten 1:3:3.

Wir danken Herrn Dr. G. Schulz für die Aufnahme und Interpretation der Spektren, Herrn A. Breitkopf für geschickte experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- 1) K. Hartke und W. Uhde, Tetrahedron Letters, Nr. 21, 1697 (1969)
- 2) E. Enders in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X,3, S. 490, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965
- 3) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in l.c. 1) Bd. X,4, S. 873, 1968
- 4) dargestellt nach K. Gewalt und G. Neumann, Chem.Ber. 101, 1933 (1968)
- 5) Schmp. 121° , dargestellt nach der Methode von R. Stollé, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1130 (1914)
- 6) Thianaphthenchinone reagieren mit Aminen zuerst mit der 3-Carbonylgruppe. Vgl. H.D. Hartough und S.L. Meisel in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 7, S. 63-102, Interscience Publisher Inc. New York, 1954.