

Zur Kenntnis des Thiophens. XI

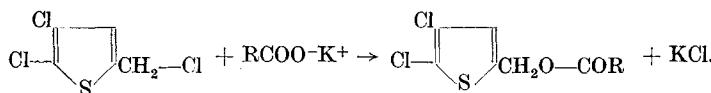
Ester und Äther des 2,3-Dichlorthenyl-5-alkohols und 2,3-Dichlorthenyl-5-amine

Von ELMAR PROFFT und PETER LUX

Inhaltsübersicht

Es wird über Ester und Äther des 2,3-Dichlorthenyl-5-alkohols und über 2,3-Dichlorthenyl-5-amine berichtet, die aus 2,3-Dichlor-6-chlormethylthiophen erhalten werden.

Durch Chlormethylierung von 2,3-Dichlorthiophen¹⁾ sind PROFFT und WOLF²⁾ zu 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen gekommen. Bei der CANNIZZARO-Reaktion des daraus gewonnenen 2,3-Dichlorthiophen-aldehyds-(5) wurde erwartungsgemäß das 5-Hydroxymethyl-2,3-dichlorthiophen, neben der entsprechenden Karbonsäure, erhalten. Der gleiche Alkohol ließ sich direkt aus der Chlormethylverbindung durch viestündiges Kochen mit Wasser darstellen. Verseifungen mit Wasser und Bleioxyd bzw. Calciumcarbonat führten zu dem gleichen Ergebnis. Bei der Behandlung mit 5proz. Sodalösung entstand nebenher Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther, dessen Bildung aus 2,3-Dichlor-5-chlormethylthiophen und 2,3-Dichlorthenyl-(5)-alkohol durch Hydroxylionen stark beschleunigt wird. Zur Charakterisierung des Alkohols wurde, unmittelbar aus der Chlormethylverbindung durch Umsetzung mit den Kaliumsalzen von Karbonsäuren, eine Reihe von Estern dargestellt. Der Karbonsäureester entsteht hier wahrscheinlich durch nukleophilen Ersatz des Chlors durch das Carbonsäureanion, während das Kaliumion lediglich in sekundärer Reaktion das entstandene Chloridion als unlösliches Kaliumchlorid bindet und somit aus dem Gleichgewicht entfernt:



¹⁾ F. RUNGE, E. PROFFT u. R. DRUX, J. prakt. Chem. [4] **2**, 279 (1955).

²⁾ E. PROFFT u. H. WOLFS, Liebigs Ann. Chem. **628**, 96 (1959).

Unterstützt wird diese Annahme dadurch, daß eine Umesterung mit Essigsäure ohne Kaliumacetat in gleicher Zeit ohne Verschlechterung der Ausbeute erfolgte und bei Verwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel [2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-äthyl-äther entstand.

Die Darstellung des Oxalsäure-bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-esters erfolgte durch Umsetzung äquivalenter Mengen von 2,3-Dichlor-5-chlor-methyl-thiophen mit Silberoxalat in Benzol. Die Reaktion setzt bei vorsichtigem Erwärmen plötzlich ein und verläuft stürmisch bis zu Ende, was auf einen anderen Reaktionsmechanismus hinweist, als der in den beschriebenen Fällen erfolgende.

Eine weitere Kennzeichnung erfolgte durch Acylierungen. Ester der Halogenwasserstoffsäuren wurden aus dem Alkohol mit Bromwasserstoff, bzw. aus der Chlormethylverbindung nach FINKELSTEIN gewonnen. Die 5-Brommethylverbindung wirkt stark reizend auf die Schleimhäute. Die 5-Jodmethylverbindung ist bereits bei Zimmertemperatur stark zersetzblich.

Äther des 2,3-Dichlorthenyl-(5)-alkohols sind durch Umsetzung der 5-Chlormethylverbindung mit Natriumalkylaten in den jeweiligen Alkoholen als Lösungsmittel leicht zugänglich. Unter ihnen fällt der β -Oxyäthyl-[2,3-dichlorthenyl-(5)]-äther durch starkes Rum-Aroma auf. Die dargestellten übrigen Verbindungen besitzen einen angenehmen, aber mehr oder weniger aufdringlichen Geruch.

Bei mehrtätigigem Stehenlassen einer kleinen Menge des Benzyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äthers an der Luft bildeten sich gelbliche Nadeln, die durch Mischschmelzpunkt als 2,3-Dichlor-thienyl-(5)-aldehyd identifiziert wurden. Ein ähnliches Verhalten zeigt nach ODDO³⁾ Dibenzyl-äther.

Durch Kondensation des 2,3-Dichlor-5-chlormethylthiophens mit einigen Natriumphenoaten in abs. Äthanol wurden Aryläther des 2,3-Dichlorthenyl-alkohols dargestellt. Als Nebenprodukte entstanden geringe Mengen Äthyl-[2,3-dichlorthenyl-(5)]-äther. Die Verbindungen sind kristallin, farblos und geruchlos.

Zur Gewinnung des 2,3-Dichlorthenyl-5-amins wurde die Chlor-methylverbindung mit Hexamethylen-tetramin umgesetzt und die Additionsverbindung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt. In sehr guter Ausbeute (~85% d. Th.) wurde das Amin gewonnen und durch Acetyl- und Benzoylderivat charakterisiert.

³⁾ G. ODDO, Gazz. chim. ital. **31**, 348 (1901).

Umsetzung der 5-Chlormethylverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur führte zu einem Gemisch von Bis-[2,3-dichlorthenyl-(5)]-amin und Tris-[2,3-dichlorthenyl-(5)]-amin in annähernd gleichen Mengen, deren Trennung durch fraktionierte Kristallisation erfolgte.

Die Synthese weiterer N-substituierter 2,3-Dichlorthenyl-(5)-amine gelang durch Umsetzung des 2,3-Dichlor-5-chlormethylthiophens mit überschüssigem Piperidin, mit Benzylamin, mit Anilin und mit p-Toluidin. Während die Umsetzung mit Piperidin und Benzylamin bereits bei Zimmertemperatur recht stürmisch verlief, mußte bei der Reaktion mit Anilin und Toluidin erwärmt werden.

Bei Umsetzung mit p-Toluidin wurden nebenher geringe Mengen an N,N-Bis-[2,3-dichlorthenyl-(5)]-p-toluidin isoliert.

Beschreibung der Versuche

2,3-Dichlor-thenyl-5-alkohol

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit 150 ml Wasser 4 Stunden unter Röhren am Rückflußkühler erhitzt. Nach Erkalten wurde das gelbe Öl von den wäßrigen Anteilen abgetrennt, in Benzol aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation im Vakuum ergab ein farbloses Öl, das nach kurzer Zeit erstarrte: Kp.₁₃ 138 bis 139 °C, farblose Blättchen (Ligr.), Fp. 46 °C. Ausbeute: 3,6 g (79% d. Th.).

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit einer Suspension von 5,7 g Bleioxyd in 50 ml Wasser 2 Stunden unter Röhren und Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde der Kolbeninhalt scharf abgesaugt und der Filterrückstand dreimal mit je 10 ml Äther nachgewaschen. Die ätherische Schicht des Filtrates wurde abgetrennt und getrocknet. Die Destillation ergab ebenfalls ein farbloses Öl, das bald erstarrte; Kp.₁₃ 138°, farblose Blättchen (Ligr.), Fp. 46°, Ausbeute: 3,5 g (77% d. Th.).

Bei der Verseifung des 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophens mit einer Suspension von Calciumcarbonat in Wasser wurde das gleiche Ergebnis wie zuvor erhalten.

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit einer Lösung von 2,7 g Soda in 50 ml Wasser 2 Stunden unter Röhren und Rückfluß erhitzt, wobei sich das Produkt braun färbte. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Bei Destillation im Vakuum wurden nur 2,3 g vom Siedepunkt 139° bei 13 mm Quecksilbersäule erhalten, während ein beträchtlicher Rückstand im Destillationskolben verblieb. Das Öl erstarrte sofort. Farblose Blättchen (Ligr.), Fp. 46°. Ausbeute: 2,1 g (46% d. Th.).

p-Nitro-benzoësäure-ester: Fp. 126°.

C₁₂H₇Cl₂NO₄S (332,18) ber.: N 4,22; gef.: N 4,51.

2,3-Dichlor-thiophencarbonsäure-(5)-ester: Fp. 120 °C.

C₁₀H₄Cl₂O₂S₂ (362,10) ber.: C 33,18; H 1,10; gef.: C 33,57; H 1,00.

Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Durch Extraktion des Destillationsrückstandes des 2,3-Dichlorthenyl-5-alkohols mit 10 ml Methanol konnte Bis-[2,3-dichlorthenyl-(5)]-äther isoliert werden. Farblose Nadeln (Meth.), Fp. 54°, Ausbeute: 0,4 g.

$C_{10}H_6Cl_4OS_2$ (348,12) ber.: C 34,50; H 1,74; gef.: C 34,53; H 1,83.

2,3[-Dichlor-thenyl-(5)]-acetat

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit 3 g wasserfreiem Kaliumacetat in 20 ml Essigsäure 4 Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die anfangs klare, farblose Lösung wurde gelb und trübt sich durch ausfallendes Kaliumchlorid. Nach Erkalten wurde in 250 ml Wasser gegossen, der Ester abgetrennt, in Äther aufgenommen und getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum wurde, nach wenigen Tropfen Vorlauf, ein farbloses Öl von angenehmem Geruch erhalten: Kp.₁₃ 137°, $n_D^{20} = 1,5400$. Ausbeute: 4,7 g (84% d. Th.).

$C_7H_6Cl_2O_2S$ (225,11) ber.: C 37,35; H 2,69; gef.: C 37,39; H 2,69.

[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-propionat

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit 3 g wasserfreiem Kaliumpropionat in 20 ml Propionsäure umgesetzt. Farbloses Öl von angenehmem Geruch, Kp.₁₃ 147°, $n_D^{20} = 1,5332$. Ausbeute: 5,1 g (86% d. Th.).

$C_8H_8Cl_2O_2S$ (239,13) ber.: C 40,18; H 3,37; gef.: C 40,35; H 3,58.

[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-n-butyrat

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit 4 g wasserfreiem Kalium-n-butyrat in 20 ml n-Buttersäure wie oben umgesetzt. Farbloses Öl von schwachem, angenehmen Geruch, Kp.₁₃ 158°, $n_D^{20} = 1,5261$. Ausbeute: 5 g (80% d. Th.).

$C_9H_{10}Cl_2O_2S$ (253,16) ber.: C 42,70; H 3,98; gef.: C 42,92; H 4,03.

[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-i-butyrat

Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Kp.₁₂ 150°, $n_D^{20} = 1,5229$. Ausbeute: 5,1 g (81% d. Th.).

$C_9H_{10}Cl_2O_2S$ (253,16) ber.: C 42,70; H 3,98; gef.: C 43,26; H 4,07.

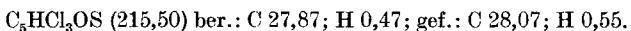
Oxalsäure-bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-ester

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden mit 7,5 g Silberoxalat in 25 ml trockenem Benzol unter Rückfluß auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt. Bei Einsetzen der Reaktion wurde von außen gekühlt. Nach Abklingen der stürmischen Reaktion wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Danach wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit je 25 ml heißem Aceton extrahiert. Farblose Prismen (Aceton), Fp. 150°. Ausbeute: 8,1 g (78% d. Th.).

$C_{12}H_6Cl_4O_4S_2$ (420,14) ber.: C 34,31; H 1,44; gef.: C 34,20; H 1,65.

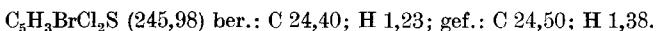
2,3-Dichlor-thenoyl-5-chlorid

10 g 2,3-Dichlor-thiophencarbonsäure-(5) wurden mit 10 ml Thionylechlorid bis zur völligen Lösung der Carbonsäure auf 70 °C erwärmt. Das überschüssige Thionylechlorid wurde im Vakuum abdestilliert und das entstandene Säurechlorid vorsichtig fraktioniert. Farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, Kp.₁₈ 116°, n_D²⁰ = 1,6138. Ausbeute: 6,4 g (59% d. Th.).



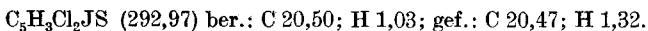
2,3-Dichlor-5-brommethyl-thiophen

In eine Lösung von 10 g 2,3-Dichlor-thenyl-5-alkohol in 30 ml Benzol wurde unter starker Kühlung Bromwasserstoffgas geleitet, bis keine Erwärmung mehr eintrat. Darauf wurde zweimal mit je 50 ml eiskaltem Wasser und einmal mit 50 ml eiskalter, 5proz. Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Benzols wurde fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark reizen, Kp.₁₂ 129°, n_D²⁰ = 1,6210. Ausbeute: 8 g (59,5% d. Th.).



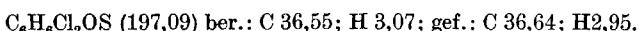
2,3-Dichlor-5-jodmethyl-thiophen

In eine siedende Lösung von 5 g Natriumjodid in 25 ml Aceton wurden 5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen gegossen und das Ganze noch zehn Minuten unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin wurde schnell abgekühlt und in 100 ml kaltes Wasser gegossen. Das als gelbliches Öl anfallende 2,3-Dichlor-5-jodmethyl-thiophen erstarrte in einem Kältebad zu einer fast weißen Kristallmasse. Ausbeute: 6,9 g (95% d. Th.). Sternförmige Kristalle (Meth.), Fp. 48°.



Methyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

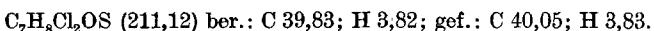
5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden zu einer Lösung von 0,7 g Natrium in 30 ml Methanol gegeben und die Mischung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurde mit 150 ml Wasser verdünnt, der Äther abgetrennt und in Diäthyläther aufgenommen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Diäthyläthers wurde im Vakuum fraktioniert. Farblose, ölige Flüssigkeit mit angenehmem Geruch, Kp.₁₂ 113°, n_D²⁰ = 1,5468. Ausbeute: 4,1 g (84% d. Th.).



Nach der gleichen Methode wurden folgende Äther dargestellt:

Äthyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl von angenehmem Geruch, Kp.₁₈ 124 °C, n_D²⁰ = 1,5336, Ausbeute: 82% d. Th.



n-Propyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl mit angenehmem Geruch, Kp.₁₈ 135 °C, n_D²⁰ = 1,5263. Ausbeute: 75% d. Th.

C₈H₁₀Cl₂OS (225,15) ber.: C 42,68; H 4,48; gef.: C 42,46; H 4,34.

i-Propyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl mit angenehmem Geruch, Kp.₁₈ 128 °C, n_D²⁰ = 1,5225. Ausbeute: 82% d. Th.

C₈H₁₀Cl₂OS (225,15) ber.: C 42,68; H 4,48; gef.: C 42,50; H 4,42.

β-Oxy-äthyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl mit starkem Rumaroma, Kp.₁₂ 176 °C, n_D²⁰ = 1,5564. Ausbeute: 71% d. Th.

C₇H₈Cl₂O₂S (227,12) ber. C 37,02; H 3,55; gef.: C 36,74; H 3,58.

n-Butyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl, Kp.₁₂ 147°, n_D²⁰ = 1,5212. Ausbeute: 72% d. Th.

C₉H₁₂Cl₂OS (239,18) ber.: C 45,20; H 5,06; gef.: C 45,69; H 5,07.

i-Butyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl, Kp.₁₂ 138°, n_D²⁰ = 1,5191, Ausbeute 74% d. Th.

C₉H₁₂Cl₂OS (239,18) ber.: C 45,20; H 5,06; gef.: C 45,49; H 5,10.

Benzyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farbloses Öl von unangenehmem Geruch, Kp.₁₂ 203°, n_D²⁰ = 1,5843. Ausbeute: 69% d. Th.

C₁₂H₁₀Cl₂OS (273,19) ber.: C 52,76; H 3,69; gef.: C 52,48; H 3,71.

Phenyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farblose Kristalle (Ligr.), Fp. 71°. Ausbeute: 82% d. Th.

C₁₁H₈Cl₂OS (259,17) ber.: C 50,98; H 3,11; gef.: C 50,73; H 3,23.

p-Chlor-phenyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farblose Nadeln (Ligr.), Fp. 62°. Ausbeute: 85% d. Th.

C₁₁H₇Cl₃OS (293,61) ber.: C 45,0; H 2,40; gef.: C 44,79; H 2,42.

p-Nitro-phenyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farblose, dünne Nadeln (A), Fp. 151°. Ausbeute 90% d. Th.

C₁₁H₇Cl₂NO₃S (304,17) ber.: C 43,44; H 2,32; N 4,61;
gef.: C 43,56; H 2,32; N 4,72.

p-Kresyl-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-äther

Farblose Blättchen (A), Fp. 79°, Ausbeute: 84% d. Th.

$C_{12}H_{10}Cl_2OS$ (273,19) ber.: C 52,76; H 3,68; gef.: C 52,79; H 3,69.

2,3-Dichlor-thenyl-5-amin

10 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen und 7 g Hexamethylenetetramin wurden in 80 ml Chloroform 4 Stunden unter Rühren auf 40—50° erwärmt. Nach ungefähr 15 Minuten begann sich die Lösung zu trüben und verdickte sich schließlich zu einem Brei. Es wurde scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet: 15,5 g (91% d. Th.). Die Anlagerungsverbindung wurde in einem Gemisch von 25 ml konz. Salzsäure und 40 ml Alkohol gelöst. Das entstehende Diäthylformal wurde abdestilliert. Die dabei destillierenden Mengen an Salzsäure und Alkohol wurden zweimal ersetzt. Zuletzt wurde bis fast zur Trockene abdestilliert. Nach Versetzen des Rückstandes mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion wurde mittels Wasserdampf destilliert. Die Reinigung erfolgte, nach Trocknen in Benzol über Natriumsulfat, durch Vakuumdestillation. Farbloses, fischartig riechendes Öl, Kp.₁₀ 126°, n_D^{20} = 1,5878. Ausbeute: 7,5 g (83% d. Th., bez. auf 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen).

$C_6H_5Cl_2NS$ (182,01) ber.: N 7,69; gef.: 7,63.

Acetylderivat: Fp. 79°.

$C_7H_7Cl_2NOS$ (224,12) ber.: N 6,25; gef.: 6,41.

Benzoylderivat: Fp. 128°.

$C_{12}H_9Cl_2NOS$ (286,19) ber.: N 4,89; gef.: 4,89.

2,3-Dichlor-thenoyl-(5)-derivat: Fp. 132°.

$C_{10}H_5Cl_4NOS_2$ (361,12) ber.: N 3,88; gef.: 3,87.

Tris-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-amin

5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen wurden in 30 ml konz. alkoholischem Ammoniak gelöst und 5 Tage sich selbst überlassen. Nach 2 Tagen zeigten sich die ersten Kristalle, deren Anzahl sich schnell vergrößerte. Nach 5 Tagen wurde abgesaugt. Durch Waschen mit Wasser und Methanol konnte Tris-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-amin isoliert werden. Farblose Nadeln (Aceton), Fp. 151°, Ausbeute: 1,6 g (38% d. Th.).

$C_{15}H_9Cl_6NS_3$ (512,19) ber.: C 35,18; H 1,77; N 2,74;
gefl.: C 34,92; H 1,90; N 2,84.

Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-amin

Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingedampft. Durch Extrahieren mit Methanol konnte Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-amin isoliert werden. Farblose Nadeln (A), Fp. 61°, Ausbeute: 1,3 g (30% d. Th.). Daneben fielen noch 0,5 g eines Gemisches von Tris-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-amin und Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-amin an, das nicht weiter getrennt wurde.

$C_{10}H_7Cl_4NS_2$ (347,13) ber.: N 4,04; gef.: 4,36.

Acetylderivat: Fp. 105°.

$C_{12}H_9Cl_4NOS_2$ (389,17) ber.: N 3,60; gef.: 3,44.

Benzoylderivat: Fp. 94°.

$C_{17}H_{11}Cl_4NOS_2$ (451,24) ber.: N 3,10; gef.: 3,10.

2,3-Dichlor-thenoyl-(5)-derivat: Fp. 170°.

$C_{15}H_7Cl_6NOS_3$ (526,17) ber.: N 2,66; gef.: 2,73.

N-[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-piperidin

Zu 4,2 g Piperidin wurden unter gutem Rühren 4 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen zugetropft, wobei die Reaktion sofort unter Erwärmung einsetzte. Anschließend wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der entstandene Kristallbrei wurde mit viel Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in diese Lösung wurde das Hydrochlorid gefällt. Hydrochlorid (Wasser), Fp. 235°, Ausbeute: 4,1 g (72% d. Th.).

$C_{10}H_{14}Cl_3NS$ (286,67) ber.: C 41,90; H 4,92; N 4,89;
gef.: C 41,74; H 5,07; N 4,83.

Pikrat: Fp. 218°.

N-[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-benzylamin

Hydrochlorid: Fp. 269°, Ausbeute: 74% d. Th.

$C_{12}H_{12}Cl_3NS$ (308,67) ber.: N 4,54; gef.: 4,68.

Benzoylderivat: Fp. 102°,

$C_{19}H_{15}Cl_2NOS$ (376,32) ber.: N 3,72; gef.: 3,64.

2,3-Dichlor-thenoyl-(5)-derivat: Fp. 106°.

$C_{17}H_{11}Cl_4NOS_2$ (451,24) ber.: N 3,10; gef.: 3,04.

N-[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-anilin

Eine Lösung von 5 g 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophen in 5 g Anilin wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei ein dicker Kristallbrei entstand. Nach Aufarbeitung wurde das Hydrochlorid, Fp. 212°, erhalten. Ausbeute: 68% d. Th.

$C_{11}H_{16}Cl_3NS$ (294,65) ber.: N 4,75; gef.: 5,10.

Acetyl derivat: Fp. 91°.

$C_{13}H_{14}Cl_2NOS$ (300,22) ber.: C 52,0; H 3,69; N 4,67;
gef.: C 51,86; H 3,67; N 4,49.

N-[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-p-toluidin

Hydrochlorid: Fp. 217°. Ausbeute: 56% d. Th.

$C_{12}H_{12}Cl_3NS$ (308,67) ber.: N 4,54; gef. 4,27.

N,N-Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-p-toluidin

Bei der Darstellung des N-[2,3-Dichlor-thenyl-(5)]-p-toluidins konnte eine geringe Menge des N,N-Bis-[2,3-dichlor-thenyl-(5)]-p-toluidins isoliert werden. Farblose Nadeln (A), Fp. 95°.

$C_{12}H_{14}Cl_4NS_2$ (437,26) ber.: N 3,21; gef.: 3,21.

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1961.