

Zur Kenntnis des Thiophens. XII
Über Chlorthiophenaldehyde

Von ELMAR PROFFT und HANS-ENNO PETZOLD

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wurden neue Erkenntnisse bei der Darstellung von Chlorthiophenen aus chlorierten Tetrahydrothiophenen gesammelt. Das benutzte Verfahren ließ sich auf größere Substanzmengen ausdehnen. Die Chlormethylierung des 2,3-Dichlorthiophens wurde untersucht, wobei auch das 4,5-Bis-[chlormethyl]-2,3-dichlorthiophen erhalten wurde. Hieraus wurde 2,3-Dichlorthiophen-dialdehyd-(4,5) gewonnen. Durch Chlormethylierung des 2,3,5-Trichlorthiophens wurde die 4-Chlormethylverbindung synthetisiert, die in den 2,3,5-Trichlorthiophen-aldehyd-(4) übergeführt werden konnte. Durch Kondensation von 2,3-Dichlorthiophen-aldehyd-(5) mit substituierten Acetophenonen wurden Chalkone dargestellt. Aus dem Azlacton des 2,3-Dichlorthiophen-aldehyds-(5) konnte durch Ringaufspaltung eine Reihe N-substituierter β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäureamide erhalten werden.

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß Dichlorthiophene leicht und in verhältnismäßig guten Ausbeuten aus Tetrahydrofuran zugänglich sind. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurden größere Ansätze durchgeführt mit dem Ziele der Identifizierung der Reaktionsprodukte. Die Umsetzung des 1,4-Dibrombutans zu Tetrahydrothiophen erfolgte durch Zutropfen zu einer siedenden Natriumsulfidlösung. Bei dieser Stufe des Verfahrens konnte eine wesentliche Steigerung der Ausbeute (bis zu 88% der Theorie) durch Verdünnen der Natriumsulfidlösung auf das Dreifache erreicht werden. Offenbar behindert die größere Verdünnung die Ausbildung langkettiger Kondensationsprodukte zwischen Natriumsulfid und 1,4-Dibrombutan¹⁾. Eine Verdünnung des 1,4-Dibrombutans mit Alkohol erwies sich als unnötig. Sie führte zu keiner Verbesserung der Ausbeute und erschwerte außerdem die nachfolgende Aufarbeitung. Die Chlorierung des Tetrahydrothiophens erfolgte in der unter¹⁾ angegebenen Apparatur bei Einhaltung der beschriebenen Reaktionsbedingungen. Auf eine Isolierung der leicht zer-

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

setzlichen Chlortetrahydrothiophene wurde verzichtet. Sie wurden vom Lösungsmittel abgetrennt und der Dehydrohalogenierung unterworfen. Die entstandenen Chlorthiophene wurden in einem Destinormgerät über zwei Schüssen mit Rücklaufregler fraktioniert. Es erwies sich als zweckmäßig, die Trennung bei vermindertem Druck (100 mm Hg) zur Verhinderung thermischer Zersetzung vorzunehmen. Gleichzeitig wurde dadurch die Einwirkung von Luft-sauerstoff auf das heiße Produkt verhindert, die sich sonst durch Verfärbung des Destillats im Kolonnenkopf äußerte. Diese Bedingungen gestatteten auch die Verwendung von Aluminiumwendeln (3 mm) als Kolonnenfüllung. Die einzelnen Destillate enthielten noch geringe Mengen an Verunreinigungen, deren Anwesen-

heit sich durch Verfärbung und Salzsäureabspaltung beim Aufbewahren zeigte. Vermutlich handelt es sich bei diesen Stoffen um partiell hydrierte Chlorthiophene oder jodhaltige Verbindungen. Völlig reine Chlorthiophene können, wie versuchsweise festgestellt wurde, durch längeres Kochen mit methanolischer Kalilauge erhalten werden, wobei die unbeständigen Verbindungen, teilweise unter Ringaufspaltung, zersetzt werden. Die obenstehende Abbildung zeigt den Siedeverlauf während der Destillation der Chlorthiophene.

Die anfallenden Fraktionen wurden durch Bestimmen der Brechungsindices und Dichten als folgende Stoffe identifiziert:

1. 2,5-Dichlorthiophen,
2. 2,3-Dichlorthiophen,
3. 2,3,5-Trichlorthiophen,
4. 2,3,4,5-Tetrachlorthiophen.

Diese Aufstellung zeigt eine starke Abweichung von unseren früheren Ergebnissen²⁾. Besonders fällt das Fehlen des in relativ großer Menge zu erwartenden 3,4-Dichlorthiophens auf. COONRADT u. Mitarb.³⁾ beschreiben die Entstehung von größeren Mengen an 3,4-Dichlorthiophen durch Behandlung von Tetrachlor-tetrahydrothiophen mit äthanolischer KOH. Es ist anzunehmen, daß ein Isomeres des Tetrachlor-tetrahydrothiophens entstanden ist, dessen Dehydrohalogenierung nicht zu 3,4-

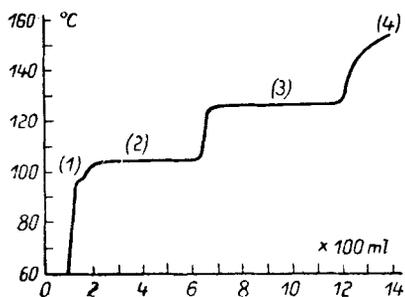


Abb. 1. Siedekurve von Chlorthiophenen (Thiophen-Kollektiv), $p = 100 \text{ mm Hg}$

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

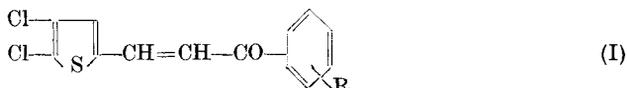
³⁾ H. L. COONRADT u. H. D. HARTOUGH, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1158 (1948).

Dichlorthiophen führt. Das völlige Fehlen von 3,4-Dichlorthiophen läßt sich nicht durch eine weitgehende thermische Zersetzung der Tetrachlor-tetrahydro-thiophene während der Chlorierung erklären, da in diesem Falle neben 2,3-Dichlorthiophen größere Mengen von 2,4-Dichlorthiophen entstanden sein müßten.

Das neben 2,3-Dichlorthiophen in größerer Menge anfallende Trichlorthiophen bestätigt auch das in der Literatur noch nicht erwähnte Vorhandensein von Pentachlor-tetrahydrothiophen im Produkt der Chlorierung.

Bei der Chlormethylierung des 2,3-Dichlorthiophens²⁾ erlaubte die Verwendung größerer Mengen die Isolierung und Charakterisierung des 2,3-Dichlor-5-chlormethylthiophens in sehr reiner Form (Kp. 76°/2 mm Hg). Gleichzeitig ließ sich aus dem Reaktionsprodukt 2,3-Dichlor-4,5-bischlormethylthiophen in Mengen bis zu 10% des Gewichtes der Monomethylverbindung isolieren.

Zur Darstellung von Chalkonen (I) wurde nach²⁾ erhaltener 2,3-Dichlor-thiophen-aldehyd-(5) mit substituierten Acetophenonen in Anlehnung an KOSTANECKI und ROSSBACH⁴⁾ kondensiert:



Die Reaktionen verliefen glatt. Die erhaltenen Produkte besitzen wegen ihrer olefinischen Doppelbindung neben der Carbonylgruppe Bedeutung. Besonders interessant erschien das Kondensationsprodukt mit o-Oxyacetophenon wegen der Möglichkeit, nach der Flavanonsynthese zu Farbstoffen zu gelangen. Es wurden mehrere Versuche zur KOSTANECKISCHEN Umlagerung des 2,3-Dichlor-thenyliden(5)-o-oxy-acetophenons in das entsprechende Chroman durch tagelanges Kochen in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unternommen. Sie mußten jedoch ergebnislos abgebrochen werden. Keine Veränderung der eingesetzten Chalkonverbindung wurde beobachtet.

Die niedrige Ausbeute an einheitlichem 2,3-Dichlor-thenyliden(5)-o-oxyacetophenon (26%) ist auf die große Menge von Nebenprodukten zurückzuführen, die bei der Kondensation mit entstehen, aber nicht rein erhalten wurden. Außer geringen Mengen einer gelben Substanz, die bei ~175–180° schmolz, wurden bei der fraktionierenden Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Benzin, neben Anteilen, die als Öle

⁴⁾ ST. V. KOSTANECKI u. G. ROSSBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1492 (1896).

anfielen, Fraktionen erhalten, deren Festpunkte zwischen 70 und 154° lagen. Die bei 154° schmelzende Verbindung (s. Tab. 1) kristallisierte aus Benzin manchmal in zwei unterschiedlich gefärbten Modifikationen, die beide gleiche Kristallform und, wie nach mechanischer Trennung festgestellt wurde, gleichen Schmelzpunkt haben. Die eine Form hat eine blaßgelbe, die andere eine tiefgoldgelbe Färbung. Das Auftreten der niedriger schmelzenden Fraktionen läßt sich durch cis-trans-Isomerie erklären. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Diskrepanz, die zwischen den Schmelzpunkten des in dieser Arbeit als 2,3-Dichlorthenyliden-(5)-acetophenon erhaltenen Stoffes und der von PROFFT und GERBER⁵⁾ erhaltenen Verbindung besteht. Beiden Substanzen kommt nach Analyse und Bildungsweise die gleiche Formel zu, obwohl die letztere bei 161° schmilzt. Offensichtlich handelt es sich bei der Verbindung dieser Arbeit um das zu erwartende Gemenge beider cis-trans-Isomere, während PROFFT und GERBER vermutlich ein einheitliches Isomeres erhielten. Zur Stützung dieser Vermutung könnte die Tatsache beitragen, daß die in dieser Arbeit beschriebene Verbindung bei viermonatigem Lagern einen Schmelzpunktsanstieg von 2,5° zeigte.

Von sämtlichen dargestellten Dichlorthiophenchalkonen wurden nach dem üblichen Verfahren Dibromverbindungen dargestellt. Es sind, wie zu erwarten, farblose, gut kristallisierende Verbindungen, lediglich das α - β -Dibrom- β -[2,3-dichlor-thienyl-(5)]-o-oxypropiofenon ist blaßgelb gefärbt.

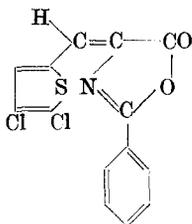
2,3-Dichlorthiophenylaldehyd-(5) liefert mit Natriumbisulfidlösung glatt die Bisulfidverbindung. Beim Schütteln dieser mit gesättigter Natriumcyanidlösung schied sich das Cyanhydrin zwar als gelbliches Öl ab, begann aber sofort unter Braunfärbung zu erhitzen. Es konnte daraus lediglich ein kakaoartiges Pulver gewonnen werden, offensichtlich ein Polymerisationsprodukt des Cyanhydrins. Auch bei der Umsetzung des Aldehydes mit wasserfreier Blausäure in absolutem Äther bei Gegenwart von etwas Piperidin trat Zersetzung unter Verharzung ein. Erst das im Versuchsteil beschriebene Verfahren, bei dem das entstehende Cyanhydrin sofort in Äther aufgenommen wird und somit nicht in Berührung mit der alkalisch reagierenden Cyanidlösung bleibt, erbrachte ein sehr reines Cyanhydrin. Es ist nicht lange haltbar, sondern zersetzt sich beim Stehen unter Blausäureabspaltung.

In der Reihe der veresterten Cyanhydrine wurde die Benzoylverbindung nach SCHOTTEN-BAUMANN aus Benzoylchlorid, 2,3-Dichlor-

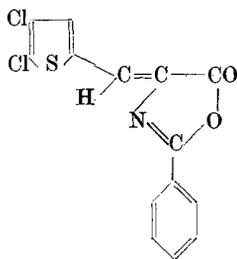
⁵⁾ E. PROFFT u. D. GERBER, J. prakt. Chem. [4] 16, 8 (1962).

thiophen-aldehyd-(5) und Natriumcyanidlösung erhalten. Die Acetyl- und Propionylverbindung, bei denen dieses Verfahren versagt, konnten durch Umsetzung der ätherischen Lösung des Cyanhydrins mit den Säurechloriden in sehr mäßigen Ausbeuten gewonnen werden.

Zur Darstellung des Azlactons des 2,3-Dichlor-thiophenaldehyds-(5) wurde der Aldehyd nach PLÖCHL mit Hippursäure in Acetanhydrid erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich jedoch zwei Stoffe isolieren, denen laut Analyse die gleiche Formel zukommt. Der höher schmelzende (F. 228–229°), der sich in viel größerer Menge bildete, zeigt weitgehende Analogien im Verhalten zu dem Azlacton des Benzaldehyds, besonders in bezug auf die Löslichkeit. Der niedriger schmelzende Stoff (F. 168°) ist in beträchtlichem Maße löslicher in Äther und Alkohol und zeigt in Lösung eine viel dunklere Farbe. Ähnliche Erscheinungen wurden bereits von ERLLENMEYER und MATTER⁶⁾ beobachtet. Offensichtlich handelt es sich bei beiden Stoffen um geometrische Isomere, wobei der niedriger schmelzende Stoff eventuell ein Gemisch beider möglicher Isomere darstellt:

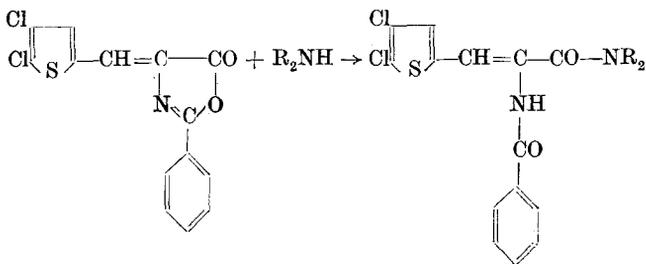


II



III

Die analogen Verbindungen des Benzaldehydazlactons wurden von CARTER und RISSER⁷⁾ dargestellt. Bei der Behandlung der Azlactone mit Ammoniak oder Aminen wird der Oxazolone-Ring aufgesprengt, und es bilden sich Amide der β -substituierten α -[Benzoylamino]-acrylsäure:



⁶⁾ E. ERLLENMEYER u. O. MATTER, Liebigs Ann. Chem. **337**, 273 (1904).

⁷⁾ H. E. CARTER u. W. C. RISSER, J. biol. Chem. **139**, 255 (1941).

Nach dieser Methode, die sehr gute Ausbeuten liefert, wurden folgende Verbindungen erhalten:

β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäureamid

β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-dimethylamid

β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-diäthylamid

β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-piperidid

β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-benzylamid.

Zur Gewinnung des 2,3-Dichlorthiophen-dialdehyds-(4,5) wurde durch Steigerung der Temperatur bei der Chlormethylierung des 2,3-Dichlorthiophens der Anteil an Bischlormethyl-Verbindung erhöht.

Bei der Aufarbeitung wurde festgestellt, daß sich die in reinem Zustand völlig beständige Bischlormethylverbindung in Gegenwart der Reaktionsrückstände (nach Abdestillieren des 2,3-Dichlor-5-chlormethyl-thiophens) ziemlich rasch unter Bildung einer gummiartigen Masse zersetzt. Es ist ratsam, das Reaktionsprodukt sofort und vollständig zu destillieren.

Die Oxydation des analysenrein gewonnenen 4,5-Bis-[chlormethyl]-2,3-dichlorthiophens geschah ebenfalls mit Bleinitratlösung. Sie verlief überraschenderweise glatt bei einer Ausbeute von $\sim 20\%$. Der Dialdehyd stellt gelbe Nadeln, F. 96° , dar und ergibt ein Dioxim.

Die Darstellung des 4-Chlormethyl-2,3,5-trichlor-thiophens, das bereits HARTOUGH⁸⁾ und NORRIS⁹⁾ erhalten haben, unter den gleichen Bedingungen wie die des 5-Chlormethyl-2,3-dichlor-thiophens, erbrachte nur sehr geringe Mengen der erwarteten Chlormethylverbindung ($\sim 3\%$ d. Th.). Trichlorthiophen wurde unverändert zurückgewonnen. Erhöhung der Zinkchloridmenge und Temperatur sowie größerer Überschuß an Paraformaldehyd ergaben eine Ausbeute bis zu 48% d. Th.

Die Darstellung des 2,3,5-Trichlorthiophen-aldehyds-(4) bereitete im Gegensatz zu der Gewinnung der von uns beschriebenen Dichlorthiophen-aldehyde Schwierigkeiten. Kochen mit Bleinitratlösung war wirkungslos. Zusatz von Salpetersäure hierzu ließ indessen Umsatz erkennen. In 9proz. Ausbeute entstand der erstrebte Aldehyd, nach Wasserdampfdestillation über die Bisulfitverbindung abgetrennt, in Gestalt von weißen, bei 58° schmelzenden Nadeln. Er ergab ein Semikarbazon. Verstärkung der Konzentration an Salpetersäure auf 20% ließ die Aldehydausbeute bei Bildung von 2,3,5-Trichlorthiophen-carbonsäure-(4) absinken.

⁸⁾ H. D. HARTOUGH, „Thiophene and its Derivatives“ New York 1952, S. 188.

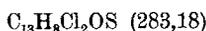
⁹⁾ H. D. NORRIS, USP. 2623049 (1952), ref. Chem. Abstr. 1953, 9365f.

Die Chlormethylgruppe in 4-Stellung ist demnach gegen Oxydation außerordentlich beständig. Versuche, mit Hilfe der SOMMELET-Reaktion zum Aldehyd zu gelangen, brachten kein Ergebnis. Es bildete sich zwar in guter Ausbeute eine kristallisierte Additionsverbindung der Chlormethylverbindung mit Urotropin, sie ließ sich aber nicht zum Aldehyd zersetzen.

Beschreibung der Versuche

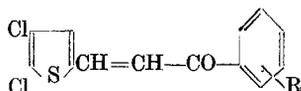
2,3-Dichlorthenyliden-(5)-acetophenon

3 g 2,3-Dichlor-thiophen-aldehyd-(5) (0,017 Mol) und 2 g Acetophenon (0,017 Mol) wurden in 20 ml Alkohol gelöst und mit 5 ml 4proz. alkoholischer Kalilauge versetzt. Unter Erwärmung und Gelbfärbung reagiert die Mischung. Beim Stehen im Eisschrank erstarrte alles zu einem Brei gelber Nadeln. Es wurde aus Benzin (Kp. 100–120°) umkristallisiert; F. 143–144°, Ausbeute: 3,1 g (66% d. Th.).



ber.: C 55,14; H 2,85; gef.: C 55,00; H 2,81.

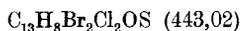
Tabelle 1



Substituent (R)	Bruttoformel	Mol- gewicht	F. °C	Ausbeute % d. Th.	Analyse	
					ber.	gef.
p-CH ₃	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ OS	297,21	130	69	C 56,58 H 3,39	56,67 3,35
p-Cl	C ₁₃ H ₇ Cl ₃ OS	317,63	180	82	C 49,16 H 2,22	49,14 2,54
p-OCH ₃	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S	313,21	152	79	C 53,69 H 3,22	53,88 3,31
p-n-OC ₃ H ₇	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₂ S	341,27	100	71	C 56,31 H 4,14	56,42 4,28
o-OH	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₂ S	299,18	154	26	C 52,19 H 2,70	51,89 2,90

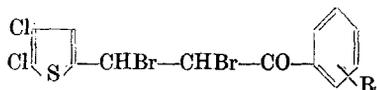
α,β-Dibrom-β-[2,3-dichlorthienyl-(5)]-propiophenon

0,5 g des 2,3-Dichlorthenyliden-(5)-acetophenons wurden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Schütteln mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis diese nicht mehr entfärbt wurde. Nach Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs wurde aus Benzin umkristallisiert. Farblose Kristalle, F. 134,5°. Ausbeute: 0,7 g (89% d. Th.).



ber.: C 35,24; H 1,82; gef.: C 35,00; H 1,92.

Tabelle 2



Substituent (R)	Bruttoformel	Mol- gewicht	F. °C	Ausbeute % d. Th.	Analyse	
					ber.	gef.
p-CH ₃	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ Cl ₂ OS	457,04	139	65	C 36,79 H 2,21	36,82 2,24
p-Cl	C ₁₃ H ₇ Br ₂ Cl ₃ OS	477,47	123	60	C 32,70 H 1,48	32,81 1,65
p-OCH ₃	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ Cl ₂ O ₂ S	473,04	142(Z)	79,5	C 35,55 H 2,13	35,53 2,28
p-n-OC ₃ H ₇	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ O ₂ S	501,10	126	88,5	C 38,35 H 2,82	38,59 2,90
o-OH	C ₁₃ H ₈ Br ₂ Cl ₂ O ₂ S	459,02	164(Z)	75,5	C 34,02 H 1,76	34,22 1,82

α -Oxy- α -[2,3-dichlorthienyl-(5)]-acetonitril

Die Lösung von 3 g 2,3-Dichlor-thiophen-aldehyd-(5) in 15 ml Äther wurde mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, die Bisulfidadditionsverbindung nach Kühlen mit Eis abgesaugt und mit wenig Eiswasser und Äther gewaschen. Sie wurde in 20 ml Äther suspendiert, mit 2 g Natriumcyanid in 10 ml Wasser versetzt und so lange geschüttelt, bis fast völlige Lösung eingetreten war. Die gelbliche, ätherische Lösung des Cyanhydrins wurde abgetrennt, mit sehr verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindunsten bei Zimmertemperatur hinterblieb eine gelbliche, kristalline Masse, die aus Petroläther (Kp. 60—90°) umkristallisiert wurde: Feine, weiße Nadeln, F. 81°. Ausbeute: 1,9 g (55% d. Th.).



ber.: N 6,73; gef.: 6,73.

α -Acetoxy- α -[2,3-dichlorthienyl-(5)]-acetonitril

Aus 3 g 2,3-Dichlorthiophenaldehyd-(5) wurde eine ätherische Cyanhydrinlösung dargestellt. Sie wurde nach sorgfältigem Trocknen mit 2 g Acetylchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 20 Minuten hatte sich ein feines, weißes Kristallpulver abgeschieden, das mit Äther gewaschen wurde. Es zersetzt sich bei dem Erhitzen, ohne scharfen Schmelzpunkt. Ausbeute: 0,6 g (14,5% d. Th.).



ber.: N 5,60; gef.: 5,58.

α -Propionyloxy- α -[2,3-dichlorthienyl-(5)]-acetonitril

Aus 3 g 2,3-Dichlor-thiophen-aldehyd-(5) wurde eine Cyanhydrinlösung dargestellt. Sie wurde mit 2 g Propionylchlorid 30 Minuten erwärmt. Das ausgefallene weiße Kristallpulver wurde mit Äther gewaschen: F. 127 °(Z), Ausbeute: 0,8 g (18% d. Th.).



ber.: N 5,30; gef.: 5,24.

α -Benzoyloxy- α -[2,3-dichlorthienyl-(5)]-acetonitril

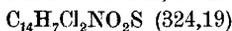
5 g 2,3-Dichlor-thiophen-aldehyd-(5) und 4,2 g Benzoylchlorid wurden in 30 ml Benzol gelöst. Unter heftigem Turbinieren wurden 1,6 g Natriumcyanid in 15 ml Wasser eingetropfelt. Nach einstündigem Rühren wurde die benzolige Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel verdunstet. Zurück blieb ein zäher Sirup, der nach tagelangem Stehen im Vakuum zu kristallisieren begann. Aus Benzol derbe, gelbe Kristalle, F. 78°. Ausbeute: 3,5 g (40,5% d. Th.).



ber.: N 4,49; gef.: N 4,55.

2-Phenyl-4-[2',3'-dichlorthienyliden-(5')]-oxazolons-(5)

2 g 2,3-Dichlor-thiophen-aldehyd-(5) (0,011 Mol) und 2 g Hippursäure (0,011 Mol) wurden in 50 ml Acetanhydrid 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte alles zu einem Kristallbrei orangeroter Nadeln, die mehrfach mit Äther gewaschen und getrocknet wurden; F. 228–229°. Ausbeute: 2,1 g (59% d. Th.).



ber.: N 4,32; gef.: 4,10

ber.: C 51,87; gef.: 52,13

ber.: H 2,18; gef.: 2,33.

Die tief orangerothgefärbte Mutterlauge wurde auf 5 ml eingengt. Beim Abkühlen schied sich ein gelbes Pulver, das Isomere, ab: F. 168°, Ausbeute 0,1 g.



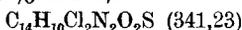
ber.: N 4,32; gef.: 4,38

ber.: C 51,87; gef.: 51,34

ber.: H 2,18; gef.: 2,22.

 β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäureamid

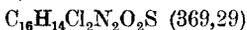
0,5 g des 2-Phenyl-4-[2',3'-dichlorthienyliden-(5')]-oxazolons-(5) wurden in 15 ml Alkohol suspendiert, worauf in die siedende Lösung bis zur Entfärbung Ammoniak eingeleitet wurde. Farblose Nadeln (Alkohol), F. 210 °(Z) (sehr unscharf). Ausbeute: 0,35 g (66,5% d. Th.).



ber.: N 8,21; gef.: 7,90.

 β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-dimethylamid

0,5 g des 2-Phenyl-4-[2',3'-dichlorthienyliden-(5')]-oxazolons-(5) wurden mit 10 ml 15,4proz. Dimethylaminlösung in Dioxan erwärmt. Nach Entfärbung der Lösung wurden Dioxan und überschüssiges Amin durch Abdampfen und Stehen im Vakuumexsikkator weitgehend entfernt. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert: Gelbliche Kristalle, F. 214°. Ausbeute: 0,3 g (53% d. Th.).



ber.: N 7,59; gef.: 7,41.

 β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäurediäthylamid

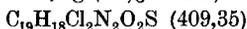
0,5 g 2-Phenyl-4-[2',3'-dichlorthienyliden-(5')]-oxazolons-(5) wurden mit 0,5 g Diäthylamin und 10 ml Alkohol zum Sieden erhitzt. Nach Entfärbung wurde der Alkohol zur Hälfte verdampft: Gelbliche Kristalle, F. 187°. Ausbeute: 0,3 g (49% d. Th.).



ber.: N 7,05; gef.: 7,08.

β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-piperidid

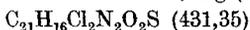
In 10 ml Alkohol wurden 0,5 g 2-Phenyl-4-[2',3'-dichlor-thenylen-(5)]-oxazol-(5) mit 0,5 g Piperidin vereinigt. Es erfolgte sofortige Reaktion, die durch Erwärmen vervollständigt wurde. Beim Stehen in Eis schieden sich derbe Kristalle ab, F. 198°. Ausbeute: 0,5 g (79% d. Th.).



ber.: N 6,84; gef.: 7,04.

 β -[2,3-Dichlorthienyl-(5)]- α -benzoylamino-acrylsäure-benzylamid

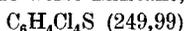
0,5 g 2-Phenyl-4-[2',3'-dichlorthenylen-(5')] -oxazol-(5) wurden mit 0,17 g Benzylamin in 10 ml Alkohol 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Es kristallisierten feine Nadelchen, F. 184°. Ausbeute: 0,55 g (83% d. Th.).



ber.: N 6,50; gef.: 6,46.

4,5-Bis-[chlormethyl]-2,3-dichlor-thiophen

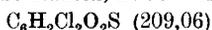
Bei der Darstellung des 5-Chlormethyl-2,3-dichlor-thiophens wurden durch sorgfältiges Fraktionieren bis zu 10% des Gewichts des 5-Chlormethyl-2,3-dichlor-thiophens an 4,5-Bis-[chlormethyl]-2,3-dichlor-thiophen gewonnen. Die reine Verbindung bildet große weiße Kristalle, die auch bei Zimmertemperatur beständig sind: F. 27°, Kp.₂ 120°.



ber.: C 28,83; H 1,61; gef.: C 29,20; H 1,72.

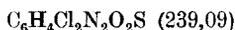
2,3-Dichlor-thiophen-dialdehyd-(4,5)

25 g des 4,5-Bis-[chlormethyl]-2,3-dichlor-thiophens wurden mit 200 ml 20proz. Bleinitratlösung 20 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur 160°). Anschließend wurde mit Wasserdampf übergetrieben und aus Benzin umkristallisiert. Gelbe Nadeln, F. 96° Ausbeute: 4,5 g (18% d. Th.).



ber.: C 34,47; H 0,96; gef.: C 34,32; H 0,85.

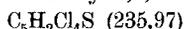
Dioxim: Weiße Kristalle (Alkohol). F. 204° (Z).



ber.: N 11,72; gef.: N 11,71.

4-Chlormethyl-2,3,5-trichlor-thiophen

Unter starkem Rühren wurde in die Mischung von 160 g 2,3,5-Trichlor-thiophen 40 g Paraformaldehyd, 80 g Zinkchlorid und 100 ml Tetrachlorkohlenstoff Chlorwasserstoff eingeleitet. Unter Selbsterwärmung bildete sich eine viskose, homogene Lösung, in die weitere 4 Stunden bei 70° Chlorwasserstoff geleitet wurde. Größere Mengen einer dunkelbraunen, teerigen Masse, die sich an der Gefäßwand absetzte, entstanden nebenher. Das darüber stehende goldgelbe Öl wurde dekantiert. Reste wurden in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Sodann wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine 20-cm-VIGREUX-Kolonnen destilliert. Bei 15 Torr gingen bei 85° 35 g unverändertes 2,3,5-Trichlor-thiophen über. Es folgten bei 131° 97 g (48% d. Th.) 4-Chlormethyl-2,3,5-trichlorthiophen. (Die harzigen Anteile wurden nicht aufgearbeitet.)



ber.: C 25,45; H 0,85; gef.: C 25,61; H 0,96.

2,3,5-Trichlor-thiophen-aldehyd-(4)

50 g 4-Chlormethyl-2,3,5-trichlor-thiophen wurden mit 200 ml 20proz. Bleinitratlösung und 40 ml konz. Salpetersäure 40 Stunden unter heftigem Turbinieren erhitzt (Ölbadtemperatur 160°). Das Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, der Äther abdestilliert und das Öl mit gesättigter Bisulfitlösung geschüttelt. Die Bisulfitverbindung wurde abgesaugt, mit etwas Äther gewaschen und mit Soda zersetzt. Es wurden 4,2 g (9% d. Th.) 2,3,5-Trichlorthiophen-aldehyd-(4) in Gestalt weißer Nadeln (Äther), F. 58°, erhalten.

C_5HCl_3OS (215,50)

ber.: C 27,86; H 0,47; gef.: C 27,95; H 0,55.

Semicarbazon: Weiße Kristalle (Benzin) F. 237 °(Z).

$C_6H_4Cl_3N_3OS$ (272,56)

ber.: N 15,42; gef.: 15,16.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1961.