

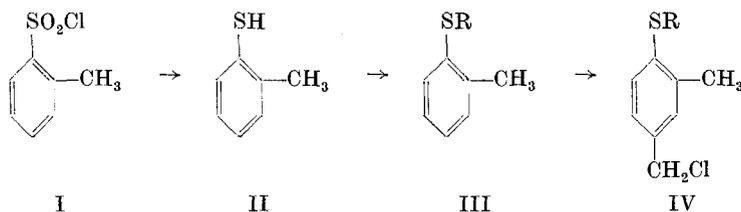
Über N-[3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl]-amine, 3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzylalkyläther und 3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzylalkylthioäther

Von E. Profft und H. Teubner

Inhaltsübersicht

Durch Chlormethylierung aus o-Thiokresyläthern erhaltene 3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzylchloride wurden mit den verschiedensten Aminen zu Substanzen mit potentieller biologischer Wirkung umgesetzt. Durch Umsetzungen der Chlormethyl-Verbindungen mit Alkoholen, Aminoalkoholen und Merkaptanen wurden Verbindungen mit insekticidem Charakter geschaffen. 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-phenyläthylamin wurde über das Cyanid synthetisiert.

Die Chlormethylierung der aus o-Toluolsulfochlorid (I) leicht zugänglichen o-Kresylalkylthioäther (III) ist von PROFFT bereits 1954 durchgeführt und in Gemeinschaft mit STEINBACH 1960 beschrieben worden¹⁾. Der Gang ist folgender:



Die Chlormethylgruppe tritt in glatter Reaktion bei hoher Ausbeute in die freie 4-Stellung ein. Das Chloratom ist leicht beweglich und konnte gegen den Piperidinrest ausgetauscht werden. Auch Umsetzungen mit Dicarbonsäureimiden²⁾ wurden durchgeführt. Die Arbeiten wurden nunmehr auch auf die beiden niedrigsten Glieder der homologen Reihe der Thioäther ausgedehnt, die in guter Ausbeute aus Thio-o-kresol (II)³⁾ mittels Dimethylsulfat bzw. Diäthylsulfat zugänglich sind. Die Chlormethylierung muß zweckmäßig

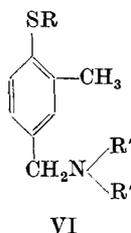
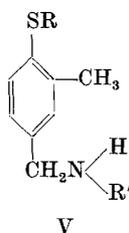
¹⁾ E. PROFFT u. H. J. STEINBACH, Chem. Ber. **94**, 151 (1961).

²⁾ E. PROFFT u. L. LEMKE, J. prakt. Chem. [4] **13**, 253 (1961).

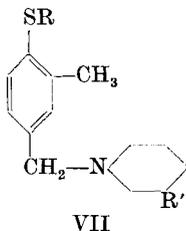
³⁾ E. PROFFT, Chem. Techn. **6**, 366 (1954).

bei niedrigerer Temperatur ($\sim 50^\circ$) und unter Verringerung des Paraformaldehydzusatzes, um lästiges Schäumen bei der Verarbeitung zu vermeiden, vorgenommen werden.

Die Umsetzung der Chlormethylverbindungen (IV) mit primären und sekundären aliphatischen Aminen erfolgte durch Zusammengabe unter Kühlung in 30proz. Natronlauge und mehrstündigem Rühren. N-[3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl]-alkylamine (V) bzw. N-[3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl]-dialkylamine (VI) resultierten:

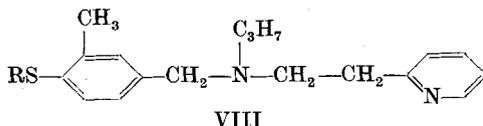


Entsprechend verliefen solche mit Piperidin und substituierten Piperidinen. Die Ausbeuten liegen dann zwar niedriger als bei den Arbeiten bei 150° nach (1). Die Umsetzungen mit 2,6-Lupetidin und 2,4,6-Kollepidin wurden in abgewandelter Verfahrensweise (s. Exp. Teil) vorgenommen. Es entstanden 3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzylpiperidine.

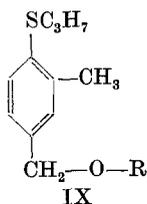


Auch mit Morpholin und Pyrrolidin erfolgte Umsetzung.

Der Beweis, daß es sich bei den Verbindungen V um sekundäre Amine handelt, konnte durch Umsetzung mit Benzolsulfochlorid erbracht werden. Außerdem konnte Kondensation mit 2-Vinylpyridin bewirkt werden, wodurch eine pharmakologisch neue, interessante Klasse von Verbindungstypen zugänglich wird. Es wurde in Gegenwart geringer Mengen von Eisessig gearbeitet und 8–10 Stunden unter Rühren auf $80\text{--}90^\circ$ erhitzt. Die erhaltenen Pyridyläthylamine (VIII) stellen hochsiedende, aber unzersetzt destillierbare gelbe Öle dar, die in ihrem Geruch an Vinylpyridin erinnern:

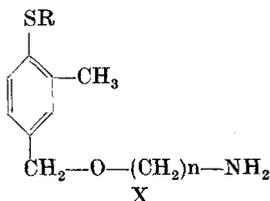


3-Methyl-4-propylmerkapto-benzyl-alkyläther (IX) konnten durch Umsetzung der Chlormethylverbindungen mit Natriumalkoholaten in den entsprechenden Alkoholen erhalten werden.



Es sind farblose, zumeist geruchlose, ölige Flüssigkeiten.

In gleicher Weise gelang die Verätherung der substituierten Benzylchloride mit Aminoalkoholen. Diese Reaktionen mußten in einem indifferenten Lösungsmittel durchgeführt werden, um einen Überschuß an Aminoalkohol auszuschließen. Als solches erwies sich für die Ätherbildung mit Aminoäthanol das Tetrahydrofuran am günstigsten, während sich für das Alkoholat des *n*-Butanolamins Benzol als geeignet herausstellte. Bei langsamem Zutropfen der Chlormethylverbindung unter Rühren und mehrstündigem Reagierenlassen bei 80–90° wurden gute Ergebnisse erzielt. Die erzielten 3-Methyl-4-alkylmerkapto-benzylaminoalkyläther (X) stellen farblose, ölige Substanzen mit typischem Amingeruch dar.

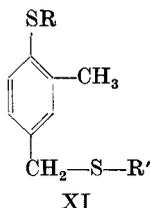


Das Vorhandensein der endständigen NH₂-Gruppe wurde durch die Isotriplettreaktion bewiesen.

Die nach (1) bisher synthetisierten 3-Methyl-4-alkylmerkapto-benzyl-alkylthioäther wurden über die Zwischenstufe der 3-Methyl-4-alkylmerkapto-benzyl-mercaptane bei weiterer Verätherung dieser mit den entsprechenden Alkylhalogeniden erhalten.

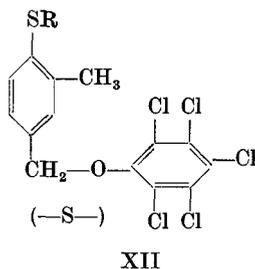
Die in der ersten Stufe gewonnenen 3-Methyl-4-alkylmerkapto-benzyl-mercaptane erwiesen sich als sehr sauerstoffempfindlich, so daß die Aufarbeitung Schwierigkeiten verursachte. Daher hatte die nachfolgende Umsetzung mit dem betreffenden Alkylhalogenid sofort zu erfolgen, um der Disulfidbildung vorzubeugen. Zur Darstellung der Dithioäther wurde daher ein zweckmäßigerer Weg beschritten, indem in einem Reaktionsgang die 3-Methyl-4-alkylmerkapto-benzyl-chloride direkt mit den entsprechenden Merkaptiden umgesetzt wurden.

Die auf diese Weise in sehr guten Ausbeuten gewonnenen 3-Methyl-4-butylmerkpto-benzyl-alkylthioäther (XI) stellen im Gegensatz zu früher beschriebenen Verbindungen nunmehr nahezu geruchlose ölige Flüssigkeiten dar.

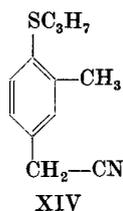
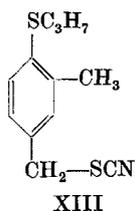


Auch ortho- und para-Thiokresol wurde zur Steigerung der biologischen Wirkung umgesetzt. Überraschenderweise stellten sich auch diese Reaktionsprodukte als fast geruchlos heraus, im Gegensatz zu den Thiokresolen, die wegen ihres stark unangenehmen Geruches als Insekticide praktisch nur beschränkt verwendbar sind. Es ist bedeutungsvoll, daß 3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl-arylthioäther als ölige Flüssigkeiten anfallen und, im Gegensatz zu dem festen para-Thiokresol, einen gut haftenden Flüssigkeitsfilm bilden. Es wurden auch andere aromatische Merkaptane, sowie auch β -[Pyridyl-(2)]-äthylmerkptan, Pentachlorphenol und Pentachlorthiophenol (XII) als Reaktionskomponenten eingesetzt.

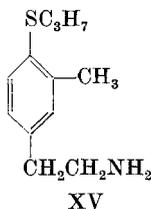
Einen Überblick hierüber vermittelt die Tab. 7 des experimentellen Teils.



Der Austausch des Chloratoms im 3-Methyl-4-n-propylmerkptobenzylchlorid gelang ferner gegen die Rhodan- und die Nitrilgruppe. Es wurde auf die übliche Weise verfahren. Die erhaltenen Rhodanomethyl- (XIII) bzw. Cyanomethylverbindungen (XIV) sind wasserklar und fast geruchlos:



Katalytische Hydrierung von XIV führte unter Verwendung von RANEY-Nickel bei 150 atü und etwa 125° in ammoniakalischem Alkohol nur zu einem hochviskosen Öl, das nicht destillierbar war. Dagegen verlief die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in 80proz. Ausbeute zu 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-phenyläthylamin (XV), was eine wasserklare ölige Flüssigkeit von schwachem Amingeruch ist:



Die angestrebte Darstellung des entsprechenden Aldehyds aus der Cyano-Verbindung mit Lithium-triäthoxyaluminiumhydrid verlief erfolglos.

Beschreibung der Versuche

3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylchlorid

In ein Gemisch von 13,8 g o-Kresylthiomethyl-äther mit 100 ml konz. Salzsäure, 3 g Zinkchlorid und 6,6 g Paraformaldehyd wurde unter starkem Rühren ein kräftiger HCl-Strom bei 50–53° 12,5 Stunden lang eingeleitet. Die Chlormethylverbindung schied sich als ölige Schicht ab; sie wurde abgetrennt, dreimal mit Wasser und sodann mit 5proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Das Washwasser wurde nachgeäthert und die ätherische Lösung mit dem abgetrennten Öl vereinigt. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde der Äther verjagt und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen: Farblose, ölige stark lichtbrechende Flüssigkeit, Kp.₁₀ 145–147°. Ausbeute: 13,2 g (71% d. Th.).

C₉H₁₁ClS (186,7) ber.: Cl 18,94%; gef.: Cl 19,05%.

3-Methyl-4-äthylmerkpto-benzylchlorid, Kp.₁₁ 152–155°.

C₁₀H₁₃ClS (200,7) ber.: Cl 17,66%; gef.: Cl 17,73%.

N-[3-Methyl-4-methylmerkpto-benzyl]-propylamin

18 g n-Propylamin wurden mit 12 g ~ 30proz. Natronlauge versetzt. Unter Kühlung wurden langsam 18,6 g 3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylchlorid zugetropft. Nach 3–4stündigem Rühren bei 30–40°C war die Umsetzung beendet. Die ölige Phase wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Wasserklare ölige Flüssigkeit. Kp._{0,15} 117–118°. n_D²⁰ 1,5593.

Ausbeute: 15,3 g (73% d. Th.).

C₁₂H₁₉NS (209,4) ber.: N 6,69%; gef.: N 6,67%.

Tabelle 1
 N-[3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl]-alkylamine (V)

R	R'	Aus- beute (%)	Kp. °C/ mm Hg	n _D ²⁰	Summen- formel	Mol- ge- wicht	N %	
							ber.	gef.
C ₂ H ₅ —	n-C ₃ H ₇ —	70	119—123/0,3	1,5508	C ₁₃ H ₂₁ NS	223,4	6,27	6,20
n-C ₃ H ₇ —	n-C ₃ H ₇ —	74	176—179/10	1,5427	C ₁₄ H ₂₃ NS	237,5	5,89	5,92
n-C ₄ H ₉ —	n-C ₃ H ₇ —	64	185—188/10	1,5391	C ₁₅ H ₂₅ NS	251,4	5,57	5,62
n-C ₃ H ₇ —	iso-C ₃ H ₇ —	62	173—175/10	1,5398	C ₁₄ H ₂₃ NS	237,5	5,89	5,97
n-C ₄ H ₉ —	iso-C ₃ H ₇ —	70	179—181/10	1,5357	C ₁₅ H ₂₅ NS	251,4	5,57	5,58
n-C ₃ H ₇ —	n-C ₄ H ₉ —	72	186—188/10	1,5375	C ₁₅ H ₂₅ NS	251,4	5,57	5,52
n-C ₄ H ₉ —	n-C ₄ H ₉ —	78	145—146/0,3	1,5339	C ₁₆ H ₂₇ NS	265,5	5,28	5,33
n-C ₃ H ₇ —	iso-C ₄ H ₉ —	65	181—183/10	1,5350	C ₁₅ H ₂₅ NS	251,4	5,57	5,56
n-C ₄ H ₉ —	iso-C ₄ H ₉ —	57	191—193/10	1,5325	C ₁₆ H ₂₇ NS	265,5	5,28	5,31

N-[3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzyl]-dimethylamin

21,5 g 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzylchlorid wurden langsam unter Kühlung und Rühren in ein Gemisch von 4,5 g Dimethylamin und 12 g ~ 30proz. Natronlauge getropft. Nach 3—4 Stunden wurde das ausgeschiedene Natriumchlorid durch Wasserzugabe gelöst, die ölige Schicht in Äther aufgenommen, einige Male mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels und Destillation im Vakuum verblieb eine wasserklare, ölige Flüssigkeit von schwachem Amingeruch, Sdp.₁₀ 155—158°C, Ausbeute: 16,3 g (73% d. Th.), n_D²⁰ 1,5455.

C₁₃H₂₁NS (223,4) ber.: N 6,27%; gef.: N 6,29%.

 Tabelle 2
 N-[3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl]-dialkylamine (VI)

R	R'	Aus- beute (%)	Sdp. °C/ Torr	n _D ²⁰	Summen- formel	Mol- ge- wicht	N %	
							ber.	gef.
n-C ₃ H ₇ —	—C ₂ H ₅	75	173—175/10	1,5378	C ₁₅ H ₂₅ NS	251,4	5,57	5,51
n-C ₄ H ₉ —	—CH ₃	71	168—170/10	1,5399	C ₁₄ H ₂₃ NS	237,4	5,89	5,87
n-C ₄ H ₉ —	—C ₂ H ₅	77	184—186/10	1,528	C ₁₆ H ₂₇ NS	265,5	5,28	5,30

8,5 g Piperidin wurden mit 12 g ~ 30proz. Natronlauge versetzt, worauf unter Kühlung langsam 18,7 g 3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylchlorid (1/10 Mol) zugefügt wurden. Nach 3stündigem Rühren bei 30—40°C wurde mit Wasser versetzt, die ölige Phase in Äther aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel vertrieben. Der Rückstand wurde im Vakuum der Ölpumpe destilliert. Ausbeute: 20,4 g (87% d. Th.). Ölige farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,4} 135—138°C, n_D²⁰ 1,5719.

C₁₄H₂₁NS (235,4) ber.: N 5,95%; gef.: N 6,02%.

Mit 2,6-Lupetidin und 2,4,6-Kollepidin wurde folgendermaßen verfahren: 11,3 g 2,6-Lupetidin wurden in 50 ml Äthanol gelöst, worauf 9,4 g 3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylchlorid langsam zugetropft wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Ausgefallenes 2,6-Lupetidinhydrochlorid wurde abfiltriert, der ölige Rückstand in Äther aufgenommen, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄

getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers und Destillation im Vakuum verblieb eine ölige farblose Flüssigkeit. Sdp._{0,1} 135–136, n_D²⁰ 1,5627; Ausbeute: 9,8 g (74% d. Th.).

C₁₆H₂₅NS (263,5) ber.: N 5,32%; gef.: N 5,39%.

Tabelle 3
3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzylpiperidine (VII)
3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylmorpholin und
3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylpyrrolidin

R	Amino- komponente	Sdp. °C/Torr	Aus- beute (%)	n _D ²⁰	Summen- formel	Mol- ge- wicht	N %	
							ber.	gef.
CH ₃ —	-2-methyl- piperidin	128–131/ 0,15	67	1,5660	C ₁₅ H ₂₃ NS	249,4	5,62	5,66
CH ₃ —	-3,5-dimethyl- piperidin	140–143/ 0,15	64	1,5561	C ₁₆ H ₂₅ NS	263,5	5,32	5,34
CH ₃ —	-2,4,6-trime- thylpiperidin	146–147/ 0,20	68	1,5586	C ₁₇ H ₂₇ NS	277,5	5,05	4,96
CH ₃ —	-4-äthyl- piperidin	168–172/ 0,70	62	1,5583	C ₁₆ H ₂₅ NS	263,5	5,32	5,41
CH ₃ —	-2,5-diäthyl- piperidin	157–160/ 0,15	56	1,5539	C ₁₈ H ₂₉ NS	291,5	4,81	4,75
CH ₃ —	-morpholin	131–133/ 0,15	72	1,5761	C ₁₃ H ₁₉ NOS	237,4	5,90	5,92
CH ₃ —	-pyrrolidin	120–123/ 0,20	71	1,5758	C ₁₃ H ₁₉ NS	221,4	6,33	6,37
C ₂ H ₅ —	-piperidin	137–139/ 0,4	76	1,5628	C ₁₅ H ₂₃ NS	249,4	5,62	5,69
C ₂ H ₅ —	-2-methyl- piperidin	156–160/ 0,60	70	1,5595	C ₁₆ H ₂₅ NS	263,5	5,32	5,25
C ₂ H ₅ —	-2,6-dimethyl- piperidin	155–158/ 0,20	63	1,5501	C ₁₇ H ₂₇ NS	277,5	5,05	5,12
C ₂ H ₅ —	-3,5-dimethyl- piperidin	140–143/ 0,10	61	1,5490	C ₁₇ H ₂₇ NS	277,5	5,05	5,08
C ₂ H ₅ —	-2,4,6-trime- thyl-piperidin	152–156/ 0,40	65	1,5500	C ₁₈ H ₂₉ NS	291,5	4,81	4,73
C ₂ H ₅ —	-4-äthyl- piperidin	154–158/ 0,30	57	1,5512	C ₁₇ H ₂₇ NS	277,5	5,05	5,06
C ₂ H ₅ —	-2,5-diäthyl- piperidin	158–162/ 0,20	62	1,5472	C ₁₉ H ₃₁ NS	305,5	4,59	4,49

Zu 10,5 g N-[3-Methyl-4-methylmerkpto-benzyl]-n-propyl-amin wurden unter Küh-
lung 0,6 ml Eisessig gegeben und 7,4 g 2-Vinylpyridin wurden schnell zugetropft. Anschlie-
ßend wurde 8–10 Stunden unter Rühren auf 80–90 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion
wurde nicht umgesetztes 2-Vinylpyridin im Vakuum der Wasserstrahlpumpe und der Rück-
stand an der Ölpumpe destilliert; Ausbeute 10,3 g (65% d. Th.) einer hellgelben öligen
Flüssigkeit, Sdp._{0,15} 172–174 °C; n_D²⁰ 1,5740.

C₁₉H₂₆N₂S (314,5) ber.: N 8,91%; gef.: N 8,86%.

Tabelle 4

N-[3-Methyl-4-alkylmerkptobenzyl]-N-[2'-pyridyläthyl]-n-propylamin
(VIII)

R	Ausbeute (%)	Sdp. °C/Torr	n _D ²⁰	Summenformel	Molgewicht	N %	
						ber.	gef.
C ₂ H ₅ —	60	173—175/0,15	1,5671	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ S	328,5	8,53	8,44
n-C ₃ H ₇ —	62	184—188/0,20	1,5625	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ S	342,6	8,17	8,10
n-C ₄ H ₉ —	54	185—188/0,15	1,5578	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ S	356,6	7,85	7,75

In 50 ml n-Propanol wurden 2,3 g Natrium eingetragen. 21,5 g 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzylchlorid wurden sodann langsam unter Rühren hinzugefügt. Das Gemisch wurde 4—5 Stunden bei 80—83 °C erhitzt und nach Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ölige Phase wurde abgetrennt, einige Male mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Bei Destillation im Vakuum wurde der Äthyläther als farblose, geruchlose Flüssigkeit, Sdp._{0,1} 128—130 °C, n_D²⁰ 1,5342, erhalten. Ausbeute 21,9 g (92% d. Th.).

C₁₄H₂₂OS (238,4) ber.: S 13,45%; gef.: S 13,50%.

Tabelle 5

3-Methyl-4-propylmerkpto-benzyl-n-alkyläther (IX)

R	R'	Ausbeute (%)	Sdp. °C/Torr	n _D ²⁰	Summenformel	Molgewicht	S %	
							ber.	gef.
n-C ₃ H ₇ —	n-C ₄ H ₉ —	86	126—127/0,02	1,5312	C ₁₅ H ₂₄ OS	252,4	12,70	12,24
n-C ₃ H ₇ —	n-C ₅ H ₁₁ —	94	131—132/0,01	1,5268	C ₁₆ H ₂₆ OS	266,5	12,03	11,82
n-C ₃ H ₇ —	n-C ₆ H ₁₃ —	82	143—145/0,05	1,5234	C ₁₇ H ₂₈ OS	280,5	11,43	11,63

Tabelle 6

3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl-n-aminoalkyläther (X)

R	n	Ausbeute (%)	Sdp. °C/Torr	n _D ²⁰	Summenformel	Molgewicht	N %	
							ber.	gef.
CH ₃ —	2	74	129—132/0,02	1,5748	C ₁₁ H ₁₇ NOS	211,3	6,63	6,52
CH ₃ —	4	67	153—154/0,05	1,5586	C ₁₃ H ₂₁ NOS	239,4	5,85	5,85
n-C ₄ H ₉ —	4	58	198—200/0,01	—	C ₁₆ H ₂₇ NOS	281,5	4,97	4,45*

*) Bei Destillation trat leichte Zersetzung ein.

3-Methyl-4-butylmerkpto-benzyl-propylthioäther

Die Lösung von 7,6 g n-Propylmerkptan in 50 ml Äthanol wurde mit 4 g NaOH versetzt und 30 Minuten gerührt. Danach wurden langsam 22,9 g 3-Methyl-4-n-butylmerkpto-benzylchlorid zugetropft. Unter weiterem Rühren wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wurde im Vakuum

destilliert. Ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit, Sdp._{0,03} 143–145 °C, n_D²⁰ 1,5635, Ausbeute: 25,3 g (94% d. Th.).

C₁₅H₂₄S₂ (268,4) ber.: S 23,88%; gef.: S 23,74%.

Tabelle 7
3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl-alkylthioäther bzw.
3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl-arylthioäther (XI)

R	R'	Ausbeute (%)	Sdp. °C/Torr	n _D ²⁰	Summenformel	Molgewicht	S %	
							ber.	gef.
n-C ₄ H ₉ —	-n-C ₄ H ₉ —	91	150–152/0,03	1,5578	C ₁₆ H ₂₆ S ₂	282,5	22,70	22,35
n-C ₄ H ₉ —	-iso-C ₄ H ₉ —	93	145–147/0,03	1,5563	C ₁₆ H ₂₆ S ₂	282,5	22,70	22,92
n-C ₄ H ₉ —	-n-C ₅ H ₁₁ —	90	159–162/0,03	1,5537	C ₁₇ H ₂₈ S ₂	296,5	21,63	21,10
n-C ₄ H ₉ —	-phenyl	95	177–180/0,2	1,6149	C ₁₈ H ₂₂ S ₂	302,5	21,20	21,30
n-C ₄ H ₉ —	-o-kresyl	89	184–185/0,15	1,6112	C ₁₈ H ₂₄ S ₂	316,5	20,26	19,76
n-C ₄ H ₉ —	-p-kresyl	96	183–186/0,15	1,6089	C ₁₉ H ₂₄ S ₂	316,5	20,26	20,50
n-C ₄ H ₉ —	-benzyl	83	183–185/0,20	1,6051	C ₁₉ H ₂₄ S ₂	316,5	20,26	20,52
n-C ₃ H ₇ —	-benzyl	87	183–184/0,1	1,6117	C ₁₈ H ₂₂ S ₂	302,5	21,20	20,85
n-C ₃ H ₇ —	4-propoxybenzyl-		204–210/0,02		C ₂₁ H ₂₈ OS ₂	360,6	17,78	17,00
							N %	
							ber.	gef.
n-C ₃ H ₇ —	-β-[Pyridyl-(2)]-äthyl-		206–207/0,15	1,6029	C ₁₈ H ₂₃ S ₂ N	317,5	4,41	4,33

5,32 g Pentachlorphenol wurden in 50 ml Äthanol gelöst und hierzu 0,8 g NaOH zugefügt. Sodann wurden langsam unter Rühren 3,73 g 3-Methyl-4-methylmerkpto-benzylchlorid zugegeben. Unter weiterem Rühren wurde 5 Stunden auf 60–70 °C erwärmt. Bei Abkühlung fiel der 3-Methyl-4-methylmerkpto-benzyl-pentachlorphenyläther aus; weiße Nadeln (Alk.), Schmp. 142 °C. Ausbeute 6,3 g (76% d. Th.); ll. Aceton, Benzol, Chloroform.

C₁₅H₁₁Cl₅OS (416,6) ber.: S 7,69%; gef.: S 7,93%.

Mit Pentachlorthiophenol wurden die Umsetzungen in Tetrahydrofuran durchgeführt. Alle Substanzen stellen weiße Nadeln dar.

Tabelle 8
3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl-pentachlorphenyläther (a) bzw.
3-Methyl-4-alkylmerkpto-benzyl-pentachlorphenylthioäther (b) (XII)

Typ	R	Ausbeute (%)	Schmp. °C	Summenformel	Molgewicht	S %	
						ber.	gef.
a	C ₂ H ₅ —	63	91	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₅ OS	430,6	7,45	7,53
a	n-C ₃ H ₇ —	75	94	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₅ OS	444,7	7,21	6,80
a	n-C ₄ H ₉ —	73	96	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₅ OS	458,7	6,99	7,22
b	C ₂ H ₅ —	57	111	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₅ S ₂	446,7	14,35	14,57
b	n-C ₃ H ₇ —	65	96	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₅ S ₂	460,7	13,92	14,00
b	n-C ₄ H ₉ —	61	80	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₅ S ₂	474,8	13,51	13,61

3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzylrhodanid

In die Lösung von 9,8 g KSCN in 100 ml Aceton wurden langsam 21,5 g 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzylchlorid gegeben, worauf das Gemisch 3 Stunden unter Rückfluß gekocht wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde die ölige Phase in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Bei der Vakuumdestillation wurde eine farblose ölige Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{0,2}$ 147,5/151 °C, n_D^{20} 1,6063, erhalten. Ausbeute: 21,7 g (91% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{S}_2\text{N}$ (237,4) ber.: S 27,01%; gef.: S 27,21%.

3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzyleyanid

Zu dem Lösungsgemisch aus 44 g KCN in 100 ml Wasser und 6,2 g NaJ in 10 ml Wasser wurde die Lösung von 53,8 g 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzylchlorid in 200 ml Aceton langsam unter Rühren getropft. Anschließend wurde etwa 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Kaliumchlorids wurde das Aceton abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser mehrere Male gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde verjagt. Bei der Vakuumdestillation fiel eine farblose nahezu geruchlose Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{0,04}$ 137–139 °C, n_D^{20} 1,5620, an.

Ausbeute: 37,2 g (74% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{SN}$ (205,3) ber.: N 6,82%; gef.: N 6,76%.

3-Methyl-4-n-propylmerkpto-phenyläthylamin

In die Suspension von 3,8 g LiAlH_4 in 150 ml trockenem Äther wurde die Lösung von 20,5 g 3-Methyl-4-n-propylmerkpto-benzyleyanid in 100 ml Äther so getropft, daß das Reaktionsgemisch schwach unter Rückfluß siedete. Nach beendeter Zugabe wurde nicht umgesetztes Hydrid unter Eiskühlung durch etwas Wasser zersetzt. Sodann wurden 250 ml einer 20proz. wäßrigen Lösung von Kalium-Natriumtartrat hinzugegeben. Es wurde gut vermischt und die Ätherschicht abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde noch mehrmals ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther wurde vertrieben. Bei Destillation im Vakuum ging eine farblose ölige Flüssigkeit, $\text{Sdp}_{0,01}$ 113–115 °, n_D^{20} 1,5659, über. Ausbeute: 21 g (85% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SN}$ (209,4) ber.: N 6,69%; gef.: N 6,72%.

Das Amin wurde als Hydrochlorid gefällt: weiße Nadeln, Schmp. 74 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClNS}$ (245,8) ber.: N 5,70%; gef.: N 5,69%.

Die Aminstickstoffwerte wurden titrimetrisch mittels 1/10 n-Perchlorsäurelösung (Kristallviolett als Indikator) ermittelt. Sie wurden durch Stickstoffbestimmungen nach DUMAS ergänzt und kontrolliert.

Wernigerode (Harz), Wiss.-Techn. Zentrum Tierarzneimittel der VVB Pharmazeutische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1962.