

Benzo[*b*]thiophene mit Halogensubstitution in 5-Stellung

Von

F. Sauter und A. Barakat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. Juli 1967)

Cyclisierung von γ -(*p*-Chlor-phenylthio)-acetessigester und γ -(*p*-Brom-phenylthio)-acetessigester mit Polyphosphorsäure und anschließende Hydrolyse gab 5-Chlor- und 5-Brom-benzo[*b*]thiophen-3-essigsäure. Deren Säurechloride wurden mit verschiedenen sekundären Aminen zu den entsprechenden *N*-substituierten 5-Chlor- und 5-Brom-benzo[*b*]thiophen-3-acetamiden umgesetzt. Diese wurden mit LiAlH_4 zu den tertiären Aminen reduziert.

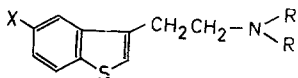
Ähnlich wie im Fall des γ -(*p*-Methoxy-phenylthio)-acetessigesters konnte auch die entsprechende Fluorverbindung nicht zu einem Benzo[*b*]thiophen-Derivat ringgeschlossen werden.

Cyclization reactions of γ -(*p*-chloro-phenylthio)-acetoacetate and γ -(*p*-bromo-phenylthio)-acetoacetate with *PPA* followed by hydrolysis gave 5-chloro- and 5-bromobenzo[*b*]thiophene-acetic acid. The acid chlorides reacted with various secondary amines to give the corresponding *N*-substituted 5-chloro- and 5-bromo-benzo[*b*]thiophene-3-acetamides. These were reduced by LiAlH_4 to tertiary amines.

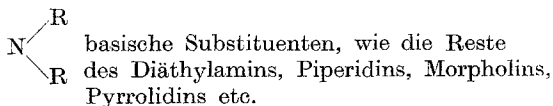
Similar to γ -(*p*-methoxy-phenylthio)-acetoacetate the fluoro compound gave no cyclization to a benzo[*b*]thiophene derivative.

In Fortführung unserer Synthesen von Benzo[*b*]thiophen-Derivaten¹ wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit *N*-substituierte 3-(β -Amino-äthyl)-5-halogen-benzo[*b*]thiophene der folgenden allgemeinen Formel hergestellt:

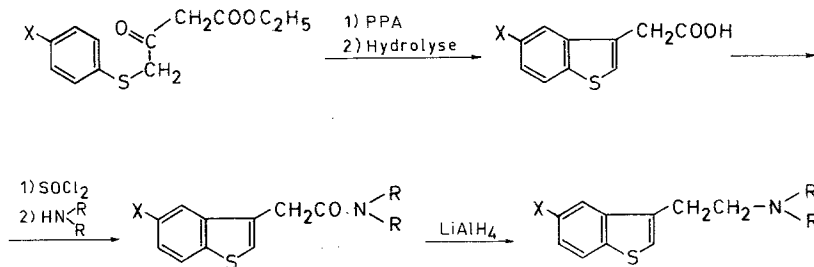
¹ Letzte Abhandlung über Benzo[*b*]thiophen-Derivate aus unserem Arbeitskreis: F. Sauter, L. Golser und P. Stütz, *Mh. Chem.* **98**, 2089 (1967).



Dabei bedeutet: X Cl oder Br



Die Darstellung der angestrebten Verbindungen erfolgte durch Cyclisierung der γ -(p-Halogen-phenylthio)-acetessigester zu den 5-Halogen-benzo[b]thiophen-3-essigsäureestern, welche anschließend zu den entsprechenden Säuren verseift und mit SOCl_2 in die 5-Halogen-benzo[b]thiophen-3-essigsäurechloride umgewandelt wurden. Umsetzung der letzteren mit sekundären Aminen (Diäthylamin, Piperidin, Morpholin etc.) ergab die entsprechend N-substituierten (5-Halogen-benzo[b]thiophen-3)-acetamide, welche mittels LiAlH_4 zu gleichartig N-substituierten β -(5-Halogen-benzo[b]thiophen-3)-äthylaminen reduziert wurden.



Die als Ausgangsmaterial verwendeten γ -(p-Halogenphenylthio)-acetessigester wurden durch Umsetzen von γ -Chloracetessigester mit p-Chlor-, p-Brom- und p-Fluorthiophenol erhalten; die letztere Verbindung wurde aus p-Fluoranilin durch Diazotieren, Reaktion mit Kaliumäthylxanthogenat und anschließende Hydrolyse des Xanthogensäureesters hergestellt und war identisch mit nach literaturbekannten Methoden²⁻⁴ gewonnenem p-Fluorthiophenol.

Für den Ringschluß zu den entsprechenden 5-Halogen-benzo[b]thiophen-3-essigsäureäthylestern wurde nach der von *Dann* und *Kokorudz*⁵ für 3-Methyl- und 3-Phenyl-benzo[b]thiophen beschriebenen und innerhalb

² *M. Seyhan* (u. *S. Aksu*), Ber. dtseh. chem. Ges. **72 B**, 594 (1939).

³ *H. Zahn* und *H. Zuber*, Chem. Ber. **86**, 172 (1953).

⁴ *G. Oláh* und *A. Pavláth*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **4**, 111 (1954); Chem. Abstr. **49**, 6095 h (1955).

⁵ *O. Dann* und *M. Kokorudz*, Chem. Ber. **91**, 172 (1958).

unserer Arbeitsgruppe schon auf die Herstellung von methoxysubstituierten Benzo[*b*]thiophen-3-essigsäuren erweiterten⁶ Vorschrift gearbeitet. Dabei waren aber Ringschlußreaktionen nur bei der Chlor- und der Bromverbindung möglich; der Versuch einer Cyclisierung des γ -(*p*-Fluorphenylthio)-acetessigesters verlief ebenso abweichend, wie dies schon früher von uns im Falle des entsprechenden *p*-Methoxy-Produktes beobachtet worden war⁶.

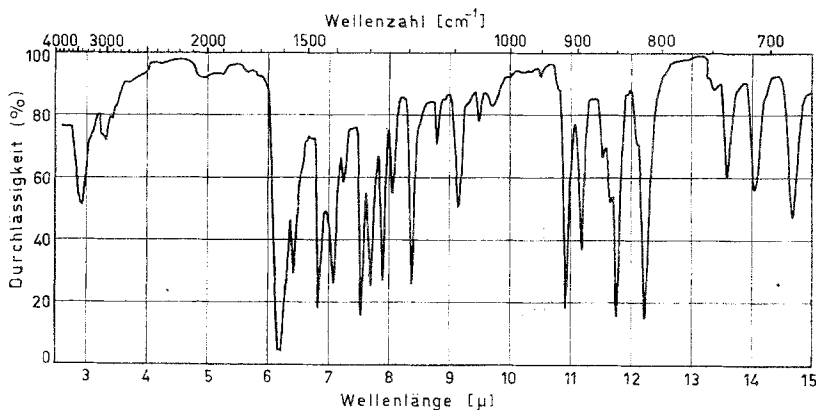


Abb. 1


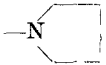
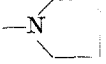

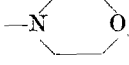
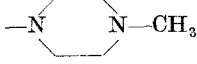
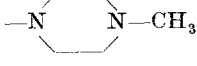
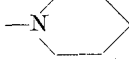
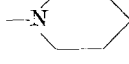
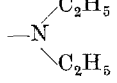
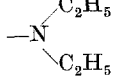
Damals war unter sonst gleichen (und auch unter schonenderen) Bedingungen überwiegend Verharzung eingetreten; aus dem Substanzgemisch konnte allerdings auch eine Verbindung isoliert werden, die auf Grund der damals ausgeführten Untersuchungen mit hoher Wahrscheinlichkeit als Thiochromon-Derivat aufgefaßt werden konnte.

Ähnliche Verhältnisse scheinen nun auch bei der versuchten Cyclisierungsreaktion des γ -(*p*-Fluorphenylthio)-acetessigesters vorzuliegen: trotz Variation der Reaktionsdauer wie auch der Reaktionstemperaturen zwischen 25 und 100° wurde in allen Fällen hauptsächlich eine sehr starke Verharzung beobachtet. Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther, Waschen (verd. NaOH und anschl. Wasser), Trocknen und Eindampfen des Ätherextraktes, Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes bei 100–110° (Luftbadtemp.) und 10⁻³ Torr und Umkristallisieren aus *n*-Hexan lieferte eine kleine Menge farbloser Nadeln, Schmp. 145–148°, die im UV-Licht eine starke blaue Fluoreszenz zeigten. Das NMR-Spektrum zeigte ein deutliches Methylprotonen-Signal, das nachstehend wiedergegebene IR-Spektrum (1% in KBr) zeigt u. a. eine polarisierte C=O-Bande bei ca. 1620 cm⁻¹. Aus Analogiegründen liegt es nahe, auch bei dieser Verbindung wie bei dem aus der Cyclisierungsreaktion des γ -(*p*-Methoxyphenylthio)-acetessigesters isolierten Produkt an ein Thiochromonderivat zu denken.

Neben den als Vorstufen hergestellten Verbindungen **1** bis **8** wurden entsprechend dem oben angegebenen Reaktionsschema folgende Säureamide (Tab. 1) und tertiären Amine (Tab. 2) hergestellt:

⁶ F. Sauter und P. Stütz, *Mh. Chem.* **98**, 1962 (1967).

Tabelle 1. Säureamide

Nr.	X		Name
9	Cl		N-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-pyrrolidin
10	Br		N-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-pyrrolidin
11	Cl		N-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-morpholin
12	Br		N-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-morpholin
13	Cl		N-Methyl-N'-(5-chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-piperazin
14	Br		N-Methyl-N'-(5-brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-piperazin
15	Cl		N-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-piperidin
16	Br		N-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-piperidin
17	Cl		N-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-diäthylamin
18	Br		N-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-acetyl)-diäthylamin


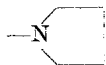
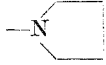
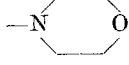
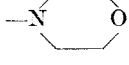
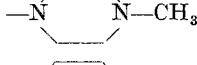
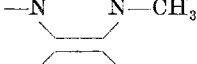
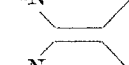
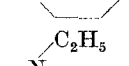
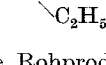
Experimenteller Teil

p-Fluorthiophenol (1)

Eine Lsg. von 111 g *p*-Fluoranilin in 700 ml HCl (konz. HCl 2:5 verd.) wurde bei ca. 0–5° mit einer Lsg. von 70 g NaNO₂ in 150 ml Wasser versetzt und durch Zugabe von AcONa auf ca. pH = 4 gebracht. Dann wurde innerhalb von 45 Min. eine auf 70–80° erwärmte Lsg. von 300 g Kaliumäthylxanthogenat in 500 ml Wasser unter Rühren in die kalte Diazoniumsalzlg. eingetropft und das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei 70–80° gerührt. Nach dem Erkalten wurde das Öl abgetrennt, die wäbr. Lsg. ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen mit ca. 10proz. NaOH und Wasser ausgeschüttelt, über CaCl₂ getrocknet und eingedampft.

Der rohe ölige Xanthogensäureester wurde mit 280 g KOH und 20 g Glucose in 1200 ml Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Äthanol unter vermind. Druck wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lsg. filtriert, mit H₂SO₄ (1:1 vol.) angesäuert und das

Tabelle 2. Tertiäre Amine

Nr.	X		Name
19	Cl		N-[β-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-pyrrolidin
20	Br		N-[β-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-pyrrolidin
21	Cl		N-[β-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-morpholin
22	Br		N-[β-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-morpholin
23	Cl		N-Methyl-N'-[β-(5-chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-piperazin
24	Br		N-Methyl-N'-[β-(5-brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-piperazin
25	Cl		N-[β-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-piperidin
26	Br		N-[β-(5-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-piperidin
27	Cl		N-[β-(5-Chlor-benzo[<i>b</i>]thiophen-3)-äthyl]-diäthylamin

freigesetzte Rohprodukt von **1** unter Zusatz von etwas Zn-Staub durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Ausäthern des Destillates, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen der Ätherlsg. sowie anschließende Destillation gab 65,0 g **1**, Sdp.₁₂ 65°; n_D^{20} 1,5283.

γ -(*p*-Fluor-phenylthio)-acetessigester (**2**)

Eine Natriumäthylatlsg. (2,3 g Na + 150 ml absol. Äthanol) wurde mit 12,8 g *p*-Fluorthiophenol (**1**) und anschließend innerhalb von 15 Min. unter Rühren bei 50° tropfenweise mit einer Lsg. von 16,5 g γ -Chloracetessigester in 25 ml absol. Äthanol versetzt. Nach 3 Stdn. Rühren bei 50° wurde mit Wasser verdünnt, mit verd. HCl angesäuert und ausgeäthert. Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen der Ätherlsg. gab 24,0 g **2** (gelbliches Öl), das sofort weiterverarbeitet wurde.

γ -(*p*-Chlor-phenylthio)-acetessigester (**3**)

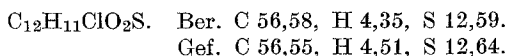
Reaktion und Aufarbeitung wie bei **2**.

Ansatz: 2,3 g Na in 150 ml absol. Äthanol, Zusatz von 16,5 g *p*-Chlorthiophenol sowie von 16,5 g γ -Chloracetessigester in 25 ml absol. Äthanol.

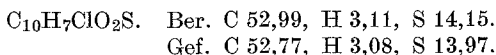
Ausb. 20,4 g Rohprodukt von **3** als orangefarbenes Öl, das sofort weiterverarbeitet wurde.

5-Chlor-benzo[b]thiophen-3-essigsäureäthylester (4)

45 g γ -(*p*-Chlor-phenylthio)-acetessigester (3) wurden portionenweise in ein auf Raumtemp. abgekühltes Gemisch von 300 ml H_3PO_4 und 600 g P_2O_5 unter kräftigem Rühren eingetragen. Nach 4 Stdn. Rühren bei ca. 65° (Innentemp.) wurde erkalten gelassen, in ca. 2 l Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlsg. wurde mit verd. NaOH und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 30 g Rohprodukt. 4 destillierte bei 140—145° (Luftbadtemp.) und 10^{-3} Torr als sofort kristallin erstarrendes Öl. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan farblose Nadeln. Schmp. 61—62°.

*5-Chlor-benzo[b]thiophen-3-essigsäure (5)*

30 g 5-Chlor-benzo[b]thiophen-3-essigsäureäthylester (4) wurden 4 Stdn. mit 300 ml ca. 2 *n*-NaOH und 300 ml Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lsg. wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit konz. HCl angesäuert: 12,5 g bräunliche Nadeln; nach Umkrist. aus Äthanol Schmp. 150—152°.

 γ -(*p*-Brom-phenylthio)-acetessigester (6)

Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verbindung 2.

Ansatz: 2,3 g Na in 150 ml absol. Äthanol, Zusatz von 18,9 g *p*-Bromthiophenol sowie von 16,5 g γ -Chloracetessigester in 25 ml absol. Äthanol. Ausb. 24 g Rohprodukt von 6 als braunes Öl, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde.

5-Brom-benzo[b]thiophen-3-essigsäureäthylester (7)

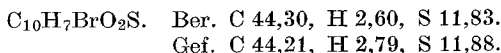
Reaktion und Aufarbeitung wie bei Verbindung 4.

Ansatz: 45 g γ -(*p*-Brom-phenylthio)-acetessigester zu 300 ml H_3PO_4 + 600 g P_2O_5 .

Ausb. 26,3 g öliges Rohprodukt. 7 destillierte bei 130—140° (Luftbadtemp.) und 10^{-3} Torr als kristallin erstarrendes Öl; nach Umkrist. aus *n*-Hexan farblose Nadeln. Schmp. 56—58°.

5-Brom-benzo[b]thiophen-3-essigsäure (8)

18 g 5-Brom-benzo[b]thiophen-3-essigsäureäthylester (7) wurden 5 Stdn. mit 250 ml 2 *n*-NaOH und 250 ml Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wurde die Lsg. mit Wasser verdünnt, filtriert und mit konz. HCl angesäuert: 12,5 g bräunliche Nadeln; nach Umkrist. aus Benzol Schmp. 155—158°.



Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Säureamide

Verbindungen 9—12 und 15—18

Die in Tab. 3 angegebenen Mengen einer der beiden 5-Halogen-benzo[b]thiophen-3-essigsäuren (5 oder 8) und $SOCl_2$ wurden jeweils 2 Stdn. bei

Raumtemp. reagieren gelassen. Dann wurde das überschüssige SOCl_2 unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 50 ml absol. Benzol aufgenommen, mit der in Tab. 3 angegebenen Menge an sek. Amin (gelöst in jeweils 10 ml absol. Benzol) versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Der ausgefallene Hydrochlorid-Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat mit Benzol verdünnt, mit verd. HCl und Wasser mehrfach ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das meist ölige Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation und/oder Umkrist. gereinigt (Tab. 4).

Verbindungen 13 und 14

Gleichartige Reaktion (Tab. 3) zu den Säurechlorid- und zu den Säureamid-Rohprodukten, doch abweichende Isolierung der letzteren auf Grund ihrer Basizität: nach Absaugen des Hydrochlorid-Niederschlages wurde das Filtrat mit Benzol verdünnt und erschöpfend mit 2*n*-HCl ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Extrakte wurden durch Ausäthern und/oder Filtrieren geklärt und alkalisch gemacht. Die freigesetzte Base wurde ausgeäthert, die Ätherlösung über K_2CO_3 getrocknet und eingedampft, und das Säureamid-Rohprodukt durch Kugelrohrdest. und/oder Umkrist. gereinigt (Tab. 4).

Die beiden piperazinsubstituierten Säureamide gaben auf Grund ihrer Basizität gut kristallisierende Salze.

Tabelle 3. Reaktionen zu den Säureamiden

Substanz Nr.	Reaktionen zu Säurechloriden Benzo[<i>b</i>]thiophen- Komponente	ml SOCl_2	Reaktionen zu Säureamiden	
			Base	Ausb., % d. Th.
9	5,0 g 5	12	7,0 g Pyrrolidin	77,8
10	5,0 g 8	12	7,0 g Pyrrolidin	83,6
11	7,5 g 5	20	10,0 g Morpholin	69,5
12	5,0 g 8	12	8,0 g Morpholin	97,2
13	5,0 g 5	10	8,0 g N-Methylpiperazin	58,7
14	4,5 g 8	10	8,0 g N-Methylpiperazin	87,0
15	5,0 g 5	12	8,0 g Piperidin	77,2
16	5,0 g 8	12	8,0 g Piperidin	80,2
17	5,0 g 5	12	8,0 g Diäthylamin	80,4
18	5,0 g 8	12	8,0 g Diäthylamin	83,1

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der tertiären Amine

Die in Tab. 5 angegebene Menge LiAlH_4 wurde in 100—150 ml absol. Äther gerührt und im Verlauf von 1 Stde. tropfenweise mit einer Lösung der in Tab. 5 angegebenen Säureamidmenge in absol. Äther oder *THF* versetzt; anschließend wurde noch 2 Stdn. bei Rückflußtemp. gerührt. Nach Zersetzen des LiAlH_4 -Überschusses mit Wasser wurde mit verd. HCl angesäuert und die mit Äther verdünnte organische Phase mehrfach mit

Tabelle 4. Säureamide

Substanz Nr.	Reinigung des Rohproduktes	Gereinigtes Produkt		Derivate
		Eigenschaften	Schmp.	
9	1. Kugelrohrdest. bei 130—140° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr	gelbl., viskoses Öl		
	2. Umkrist. aus <i>n</i> -Hexan	farblose Kristalle	66—68°	
10	Kugelrohrdest. bei 210—220° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr	gelbl. Kristalle	55—60°	
	Umkrist. aus <i>n</i> -Hexan	gelbl. Kristalle	122—124°	
12	Umkrist. aus <i>n</i> -Hexan	farblose Kristalle	142—145°	
13	Kugelrohrdest. bei 155—165° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr	gelbl. Öl		Hydrochlorid: farbl. Kristalle, Zers. 250—252°
	Kugelrohrdest. bei 140—150° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr	gelbl. Öl		1. Hydrochlorid: farbl. Nadeln (Äthanol) Zers. 262—265° 2. Maleinat (Äthanol) Zers. 202—205°
15	1. Kugelrohrdest. bei 125—135° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr			
	2. Umkrist. aus <i>n</i> -Hexan	farbl. Nadeln	86—88°	
16	1. Kugelrohrdest. bei 125—135° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr			
	2. Umkrist. aus Petroläther	farbl. Kristalle	60—62°	
17	1. Kugelrohrdest. bei 120—130° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr			
	2. Umkrist. aus <i>n</i> -Hexan	farbl. Nadeln	74—77°	
18	Kugelrohrdest. bei 150—160° (Luftbadtemp.) und 10 ⁻³ Torr	gelbl. Öl		

Tabelle 5. Reaktionen zu den tertiären Aminen

Verbdgs. Nr.	g Säureamid	Ansatz	Lösungsmittel	g LiAlH ₄	Ausb., % d.Th.
19	4,0 g 9	50 ml absol. Äther		2,0	73,7
20	5,4 g 10	50 ml absol. THF		3,0	73,5
21	5,0 g 11	30 ml absol. THF		2,4	69,3
22	4,4 g 12	30 ml absol. THF		2,2	75,8
23	6,0 g 13	50 ml absol. Äther		3,5	68,7
24	5,0 g 14	50 ml absol. Äther		2,5	70,8
25	5,0 g 15	50 ml absol. Äther		2,4	88,2
26	5,0 g 16	50 ml absol. THF		2,4	58,4
27	5,0 g 17	50 ml absol. THF		2,5	84,2

Tabelle 6. Tertiäre Amine (Endprodukte)

Substanz Nr.	Kugelrohrdest. bei 10 ⁻³ Torr (Luftbadtemp.)	Reinsubstanz	Salze
19	130—135°	blaßgelbes Öl	Hydrochlorid: farblose Nadeln Zersp. 228—230°
20	120—130°	gelbl. Öl	Hydrochlorid: farblose Nadeln Zersp. 231—233°
21	140—150°	gelbl. Öl	Hydrochlorid: farblose Nadeln Zersp. 248—250°
22	140—150°	farbloses Öl	Hydrochlorid: farblose Nadeln Zersp. 225—228°
23	150—160°	blaßgelbes Öl	Dimaleinat: farblose Nadeln Zersp. 188—190°
24	130—140°	gelbes Öl	1. Dimaleinat: farblose Kristalle Zersp. 226—229° 2. Hydrochlorid: farbl. Kristalle Zersp. 231—233°
25	130—140°	blaßgelbes Öl	Hydrochlorid: farblose Nadeln Zersp. 262—265°
26	120—130°	gelbes Öl	Hydrochlorid: weiße Plättchen Zersp. 255—257°
27	140—145°	gelbl. Öl	Hydrochlorid: farblose Nadeln Zersp. 218—220°

verd. HCl ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Lösungen wurden durch Ausäthern und/oder Filtrieren gereinigt, mit etwa 40 g Weinsäure versetzt und alkalisch gemacht. Die Rohbase wurde ausgeäthert, die Äther-

lösung über K_2CO_3 getrocknet und eingedampft; die Reinigung der tert. Amine erfolgte durch Kugelrohrdestillation (Tab. 6).

Salze: Hydrochloride durch Einleiten von über konz. H_2SO_4 getrocknetem HCl-Gas in die Äthanol- oder Ätherlösungen der Basen; Maleinate durch Versetzen der Äthanollösung der Base mit einem kleinen Überschuß an Maleinsäure.

Tabelle 7. Mikroanalysen

Substanz Nr.	Summenformel	C		H		N		S	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
9	$C_{14}H_{14}ClNOS$	60,10	60,22	5,04	5,13	—	—	11,46	11,44
10	$C_{14}H_{14}BrNOS$	51,86	51,82	4,35	4,33	4,32	4,20	—	—
11	$C_{14}H_{14}ClNO_2S$	56,85	56,71	4,77	4,63	4,74	4,91	—	—
12	$C_{14}H_{14}BrNO_2S$	49,42	49,47	4,15	4,00	4,12	4,38	—	—
13	$C_{15}H_{17}ClN_2OS$	58,34	58,24	5,55	5,46	9,07	8,96	—	—
14	$C_{15}H_{17}BrN_2OS \cdot C_4H_4O_4$	48,62	48,85	4,51	4,70	5,98	6,15	—	—
15	$C_{15}H_{16}ClNOS$	61,32	61,27	5,49	5,68	—	—	—	—
16	$C_{15}H_{16}BrNOS$	53,26	52,06	4,77	4,81	4,14	4,40	—	—
17	$C_{14}H_{16}ClNOS$	59,67	59,49	5,72	5,55	—	—	—	—
18	$C_{14}H_{16}BrNOS$	51,54	51,62	4,94	5,08	4,29	4,38	—	—
19	$C_{14}H_{16}ClNS$	63,26	63,40	6,07	6,07	5,27	5,53	—	—
20	$C_{14}H_{16}BrNS \cdot HCl$	48,50	48,99	4,94	4,97	4,04	4,16	—	—
21	$C_{14}H_{16}ClNS \cdot HCl$	52,84	53,03	5,38	5,32	4,40	4,31	—	—
22	$C_{14}H_{16}BrNS \cdot HCl$	46,36	46,00	4,72	4,82	—	—	—	—
23	$C_{15}H_{19}ClN_2S$	61,11	61,14	6,50	6,71	—	—	10,87	10,61
24	$C_{15}H_{19}BrN_2S \cdot 2C_4H_4O_4$	48,34	48,45	4,76	4,80	—	—	—	—
25	$C_{15}H_{18}ClNS$	64,38	64,12	6,48	6,41	5,01	5,10	—	—
26	$C_{15}H_{18}BrNS \cdot HCl$	49,94	50,08	5,37	5,56	3,88	3,75	—	—
27	$C_{14}H_{18}ClNS \cdot HCl$	55,26	54,92	6,29	6,19	4,60	4,70	—	—

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* (Mikroanalytisches Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien), die NMR-Spektren von Herrn Dr. *F. Mairinger* (Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien) ausgeführt.

Alle Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

Dem Institutsvorstand, Herrn o. Prof. Dr. *O. Hromatka*, danken wir für die Überlassung des Arbeitsgebietes.