

ROLAND MAYER und STEFFEN SCHEITHAUER¹⁾

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XLIII²⁾

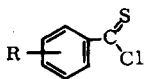
Synthese einiger aromatischer Thiosäurechloride und Benzotrichloride

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden
(Eingegangen am 12. September 1964)

Einige aromatische Thiosäurechloride werden aus den Dithiosäuren und Thionylchlorid hergestellt. Aliphatische Thiosäurechloride sind nach diesem Verfahren nicht zugänglich. Benzotrichloride (IV) entstehen in etwa 80-proz. Ausb. aus aromatischen Dithiocarbonsäureestern mit Phosphorpentachlorid. Diese Methode ist zur definierten Einführung der CCl_3 -Gruppe in Aromaten geeignet. Die Absorptionsspektren der Thiosäurechloride I werden angegeben und in Verbindung mit einer einfachen LCAO-MO-Betrachtung diskutiert.

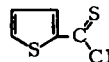
Thiosäurechloride sind bisher nur spärlich untersucht. Wir hatten kürzlich im Rahmen unserer Arbeit über Thiobenzoylchlorid (Ia) auf die großen präparativen Schwierigkeiten bei der Synthese und Reindarstellung dieser wenig bekannten Stoffklasse verwiesen³⁾. Ia wurde erstmals von H. STAUDINGER und J. SIEGWART⁴⁾ aus Dithiobenzoesäure und Thionylchlorid gewonnen, nachdem der Versuch, Thiosäurechloride durch Einwirkung von Thiophosgen auf Diazoverbindungen zu erhalten, erfolglos gewesen und auch die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Thiobenzoesäure-*S*-methylester nicht zu Ia, sondern zu Benzoylchlorid geführt hatte.

Im folgenden beschreiben wir einige weitere aromatische Thiosäurechloride, die wir aus den entsprechenden Dithiosäuren mit Thionylchlorid erhalten konnten, und zwar neben Ia das *o*-Methyl- (Ib), das *m*-Methyl- (Ic), das schon früher⁴⁾ erwähnte, aber nicht charakterisierte *p*-Methyl-thiobenzoylchlorid (Id), ferner die *m*-Chlor-, *p*-Chlor- und *p*-Methoxy-thiobenzoylchloride Ie–g sowie das Thiophen-thiocarbonsäure-(2)-chlorid (II).



Ia-g

- a: R = H
- b: R = *o*-CH₃
- c: R = *m*-CH₃
- d: R = *p*-CH₃
- e: R = *m*-Cl
- f: R = *p*-Cl
- g: R = *p*-OCH₃



II

Die bisher unbekanntenen und offensichtlich sehr instabilen aliphatischen Thiosäurechloride sind nach diesem Verfahren nicht zugänglich. So resultieren auch bei kurzer

¹⁾ Teil der geplanten Dissertat. S. SCHEITHAUER, Technische Univ. Dresden.

²⁾ XLII. Mitteil.: J. FRANKE und R. MAYER, J. prakt. Chem., im Druck.

³⁾ R. MAYER und S. SCHEITHAUER, J. prakt. Chem. [4] 21, 214 [1963].

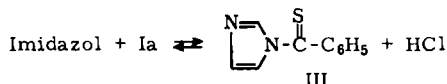
⁴⁾ Helv. chim. Acta 3, 824 [1920].

Einwirkungsdauer von Thionylchlorid auf Cyclohexandithiocarbonsäure, Dithio-pivalinsäure oder Dithiophenyllessigsäure in ätherischer Lösung bereits in der Kälte Harze oder chlorfreie, hochsiedende (polymere) Produkte. Über die kürzlich beschriebenen perfluorierten Verbindungen vom Typ des Trifluorthioacetylchlorides und seiner höheren Homologen vgl. I. c.⁵⁾

Die Thiosäurechloride Ia–d und If wurden durch mehrfache, sorgfältige Fraktionierung im Feinvakuum gereinigt und analysenrein erhalten. Dies ist insofern schwierig, als sich die Thiobenzoylchloride oberhalb von 100° sehr rasch zersetzen, bei ihrer Darstellung aber zunächst mit dem als Nebenprodukt auftretenden Dischwefeldichlorid Additionsverbindungen bilden, aus denen sie thermisch im Vakuum in Freiheit gesetzt werden müssen. Dabei kommt es, wie aus den zum Teil niedrigen Ausbeuten ersichtlich ist, zu erheblichen Zersetzungen. Das Thiophenderivat II ist bereits bei Raumtemperatur merklich instabil und nur in ätherischer Lösung länger haltbar. Auch Ie konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden, ließ sich aber eindeutig charakterisieren. Das *p*-Methoxy-thiobenzoylchlorid (Ig) reagiert mit Thionylchlorid zu *p*-Methoxy-benzotrichlorid (IVf) weiter und fällt während der Darstellung mit diesem als Gemisch an (siehe unten).

Zur weiteren Charakterisierung wurden Ia–f und II in die gut kristallisierenden Thiopiperidide und Ic zudem in das Anilid und das Thiatriazol übergeführt.

Ia reagiert mit Imidazol in Äther zu *N*-Thiobenzoyl-imidazol (III), einem braun-gelben Öl, das in ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff wieder reversibel und quantitativ gespalten wird.



Da die Thioacylderivate vom Typ III aber bisher nicht anderweitig zugänglich sind, beansprucht diese quantitativ ablaufende Spaltung in das Thiosäurechlorid derzeit kein präparatives Interesse. Über die Darstellung von Säurechloriden aus Imidazoliden und HCl vgl. I. c.⁶⁾

In diesem Zusammenhang sei auf weitere Versuche zur Synthese von Ia eingegangen, bei denen sich u. a. eine neue Darstellungsmöglichkeit für Benzotrichloride (IV) ergab (Verfahren c):

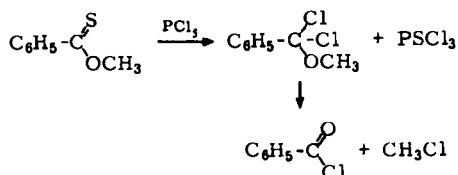
a) *Aus Benzoylchlorid*: In benzolischer Lösung reagiert Benzoylchlorid bei 80° mit P₄S₁₀, wobei sich die Lösung schon nach kurzer Zeit intensiv violett färbt und auch die charakteristische Absorption des Thiobenzoylchlorides (Ia) bei 522 m μ zeigt. Diese Färbung wird aber nur von einer geringen Menge Ia verursacht, die sich zudem in dem vorliegenden Gemisch rasch zersetzt. Das Verfahren ist daher nur als weitere Bildungsweise für Ia anzusehen. Ähnlich hatte schon C. V. JÖRGENSEN⁷⁾ erfolglos versucht, Thioacetylchlorid zu erhalten.

⁵⁾ W. J. MIDDLETON, Amer. Pat. 3 113 936 (10. 12. 1963), C. A. 60, 4012 h [1964].

⁶⁾ H. A. STAAB und A. P. DATTA, Angew. Chem. 75, 1203 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 132 [1964].

⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] 66, 43 [1902].

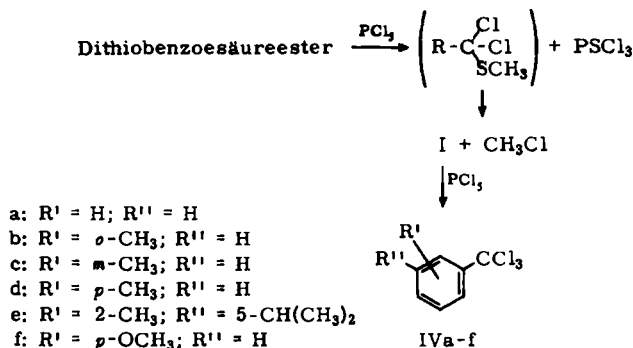
b) *Aus Thiobenzoesäure-O-methylester*: Dieser Ester reagiert bereits nach schwachem Erwärmen heftig mit Phosphorpentachlorid. Es ist aber, worauf im Versuchsteil nicht eingegangen wird, kein Ia, sondern neben PSCl_3 und Methylchlorid nur Benzoylchlorid zu isolieren:



Die geringe Stabilität der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung gegen chlorübertragende Agenzien wie auch gegen Chlor selbst ist bekannt. So reagiert Thiobenzophenon mit Chlor glatt zu Dichlordiphenylmethan⁸⁾ und tritt, im Gegensatz zu Benzophenon, schon bei Raumtemperatur mit Phosphorhalogeniden in Reaktion. Aliphatische Dithiocarbonsäureester ergeben bei der Chlorierung α,α -Dichlor-sulfenylchloride⁹⁾.

c) *Aus Dithiobenzoesäure-methylester*: Dieser Ester reagiert nach schwachem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid, wobei unter Aufschäumen Methylchlorid entweicht, das gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Außerdem entstehen PSCl_3 und in 80-proz. Ausbeute Benzotrichlorid (IVa).

Bei der Anwendung von einem Mol Phosphorpentachlorid und kürzerer Reaktionszeit enthält IVa noch erhebliche Mengen Thiobenzoylchlorid (Ia). Setzt man dieses von vornherein anstelle des Dithioesters in die Reaktion ein, so bildet sich ebenfalls Benzotrichlorid (IVa). Am Kern substituierte Dithiobenzoesäureester reagieren entsprechend zu den substituierten Benzotrichloriden IV, die durch Analyse und Verseifung zu den jeweiligen Benzoesäuren charakterisiert wurden. Wir konnten auf diese Weise in Ausbeuten von 75–87% Benzotrichlorid (IVa), *o*-Methyl- (IVb), *m*-Methyl- (IVc), *p*-Methyl-benzotrichlorid (IVd), 2-Methyl-5-isopropyl-benzotrichlorid (IVe) und *p*-Methoxy-benzotrichlorid (IVf) einfach und isomerenfrei darstellen.



⁸⁾ H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1582 [1928].

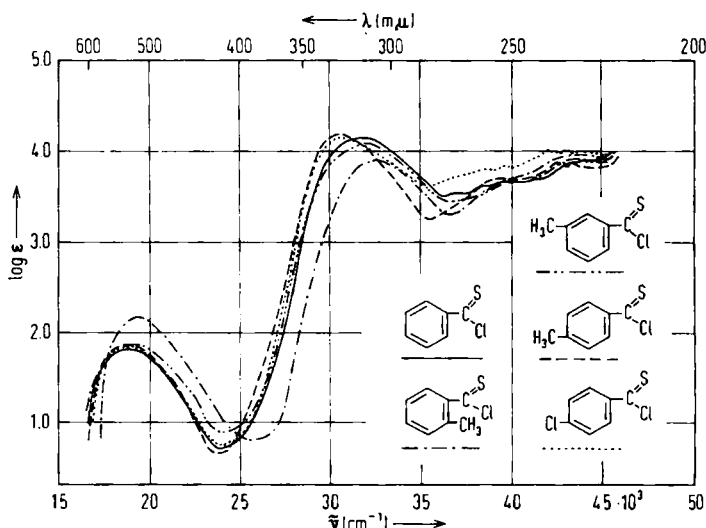
⁹⁾ I. B. DOUGLASS und C. E. OSBORNE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4582 [1953].

IVb–d sind in der Literatur schon erwähnt¹⁰⁾, aber noch nicht eindeutig charakterisiert worden. IVe und IVf waren noch unbekannt. Dieses Verfahren ist demnach zur definierten Einführung der CCl_2 -Gruppe in aromatische Systeme geeignet, da die Dithioester heute relativ leicht zugänglich sind. Prinzipiell lassen sich nach dieser Methode bei Anwendung geringer Mengen PCl_5 auch Thiobenzoylchloride (I) darstellen, doch sind diese von den stets mitentstehenden IV destillativ nicht sauber abzutrennen.

Alle dargestellten Benzotrichloride IV waren unabhängig von der verwendeten PCl_5 -Menge, der Reaktionszeit und -temperatur zunächst rosa gefärbt und zeigten die für I charakteristischen Absorptionsmaxima zwischen 520 und 530 $\text{m}\mu$. Sie konnten aber von den thermolabilen I durch Erhitzen auf etwa 200° befreit und durch nochmalige Destillation rein erhalten werden.

DISKUSSION DER ABSORPTIONSSPEKTREN DER THIOBENZOYLCHLORIDE I

Über die Absorptionsspektren des Verbindungstyps I ist bisher nichts bekannt. Die Thiobenzoylchloride besitzen eine an konzentrierte KMnO_4 -Lösung erinnernde Farbe; II ist blutrot. Die charakteristischen Absorptionen der quantitativ zwischen 220 und 600 $\text{m}\mu$ in Cyclohexan vermessenen Thiosäurechloride Ia–d und If sind in Abb. 1 wiedergegeben, weitere Angaben befinden sich im experimentellen Teil.



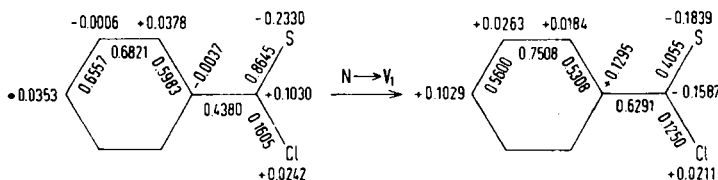
Abbild. 1. Elektronenabsorptionsspektren der Thiosäurechloride Ia–d und If in Cyclohexan

Die längstwellige Bande wurde in Cyclohexan zwischen 532 und 520 $\text{m}\mu$ gefunden. Sie ist von geringer Intensität ($\epsilon = 80 / \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und verschiebt sich beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zum Acetonitril um etwa 11 $\text{m}\mu$ zu kürzeren

¹⁰⁾ Vgl. J. IMAMURA und N. OTA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **63**, 289 [1960], C. A. **56**, 2353 h [1962]; ferner A. N. NESMEYANOW, A. E. BORISOW, A. I. KOVREDOW und E. I. GOLUBEWA, Tetrahedron Letters [London] **3**, 25 [1960]. Das von H. PLEININGER und G. KEILICH, Chem. Ber. **91**, 1895 [1958], beschriebene Produkt vom Schmp. 93–94° ist kein IVb.

Wellen. Auf Grund der Intensität und der negativen Solvatochromie ist diese Bande nach M. KASHA¹¹⁾ einem durch die lokale Symmetrie verbotenen $n \rightarrow \pi$ -Übergang der Thiocarbonylgruppe (dem $N \rightarrow A_1$ -Übergang nach R. S. MULLIKEN¹²⁾) zuzuordnen.

o-Methyl-thiobenzoylchlorid (Ib) und *p*-Methoxy-thiobenzoylchlorid (Ig) zeigen gegenüber Thiobenzoylchlorid (Ia) kürzerwellige $N \rightarrow A_1$ -Absorptionsmaxima. Die Sonderstellung des *p*-Methoxy-thiobenzoylchlorides (Ig) ist auf den charakteristischen Einfluß des starken, *p*-ständigen Elektronendonators zurückzuführen. (Vgl. Substituenteneinfluß auf den $N \rightarrow A_1$ -Übergang der Thiobenzophenone¹³⁾.) Die Maxima der ersten intensiven Bande werden zwischen 350 und 304 $m\mu$ beobachtet. Sie zeigen unter gleichen Bedingungen wie oben eine positive Solvatochromie (etwa 3 $m\mu$) und sind sicher einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (dem $N \rightarrow V_1$ -Übergang) zuzuordnen. Die $N \rightarrow V_1$ -Übergänge lassen sich mit der einfachen Hückelschen LCAO-MO-Methode (kurz HMO-Methode) beschreiben. Die Wellenlängen sind den berechneten Übergangsenergien umgekehrt proportional. Abbild. 2 zeigt die Moleküldiagramme für den N- und den V_1 -Zustand des Thiobenzoylchlorides.



●Abbild. 2. π -Elektronenverteilung und π -Bindungsordnungen von Thiobenzoylchlorid im Grund- und V_1 -angeregten Zustand

In der Tabelle sind die Wellenlängen der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge in Cyclohexan, die Energien des höchsten besetzten MO (HOMO) und niedrigsten unbesetzten MO (LFMO) als Hückel-Zahlen x angegeben und die Übergangsenergien $E_{N \rightarrow V_1}$ in β -Einheiten für die untersuchten Thiocarbonylverbindungen zusammengestellt. Als Parameter wurden verwendet: $\alpha_{-S} = \alpha + \beta$; $\beta_{-S} = \alpha + 0.5\beta$; $\alpha_{Cl} = \alpha + 2\beta$; $\beta_{C-S} = 0.7\beta$; $\beta_{C=S} = 0.9\beta$; $\beta_{C-Cl} = 0.4\beta$; $\beta_{C-O} = 0.8\beta$; $\alpha_{OCH_3} = \alpha + 1.9\beta$.

Der induktive Effekt der Heteroatome auf das Kohlenstoffatom ist durch Erhöhung des Coulombintegrals und der Methylgruppeneinfluß durch ein hyperkonjugatives Modell berücksichtigt¹⁴⁾.

Verbindung	λ_{max} [$m\mu$]	$\log \epsilon$	x_{HOMO}	x_{LFMO}	$E_{N \rightarrow V_1}$ [β]
Ia	313	4.14	0.8263	-0.3734	1.1997
Ib	310	3.89	0.7977	-0.3842	1.1818
Ic	315	4.09	0.8174	-0.3738	1.1912
Id	328	4.17	0.7889	-0.3855	1.1743
Ie	304	—	0.8281	-0.3828	1.2009
If	324	4.15	0.8375	-0.3583	1.1958
Ig	350	—	0.7592	-0.3824	1.1416
II	—	—	0.6292	-0.3864	1.0156

11) Discuss. Faraday Soc. 9, 14 [1950].

12) J. chem. Physics 7, 20 [1939].

13) P. BROCKLEHURST und A. BURAWOY, Tetrahedron [London] 10, 118 [1960].

14) A. STREITWIESER, Molecular Orbital Theory for organic chemists, S. 135; John Wiley & Sons, Inc. Publ. N. Y. 1962.

Die HMO-Methode gibt richtig wieder, daß Ic, Id, If und Ig längerwellig als Thiobenzoylchlorid (Ia) absorbieren, Ie dagegen kürzerwellig liegt. Ferner ist die Absorption der methoxysubstituierten Verbindung längerwellig als die der methylsubstituierten, diese längerwellig als die des chloresubstituierten Thiobenzoylchlorids und schließlich die der *p*-substituierten Thioverbindungen längerwellig als die der *m*-substituierten.

Die Sonderstellung des *o*-Methyl-thiobenzoylchlorids (Ib) ist verständlich, da die fehlende Koplanarität, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde, das LFMO bei höheren Energien erwarten läßt. Dadurch wird sowohl die Bande des $N \rightarrow A_1$ -Überganges wie des $N \rightarrow V_1$ -Überganges gegenüber Thiobenzoylchlorid (Ia) hypsochrom verschoben.

Die auffällige Erhöhung der Intensität des $N \rightarrow A_1$ -Überganges ($\epsilon = 155 / \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) dürfte ebenfalls eine Folge der sterischen Bedingungen sein. Ähnliche Beobachtungen an Thidamiden erklärten B. PERSSON und J. SANDSTRÖM¹⁵⁾ durch „Mischung“ des $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges.

Die am Gerät CF4 der Fa. Optica Milano aufgenommenen¹⁶⁾ Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. J. FABIAN diskutiert. Nähere Angaben zur quantitativen chemischen Berechnung und sind andernorts enthalten¹⁷⁾. Die Analysen wurden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. VETTER von der Analytischen Abteilung unseres Institutes ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind mit dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt und korrigiert.

Thiosäurechloride

Aus den jeweiligen Dithiosäuren und Thionylchlorid p. A., wie für Thiobenzoylchlorid beschrieben⁴⁾, unter Beachtung der in l. c.³⁾ enthaltenen Hinweise. Zur Darstellung der Dithiosäuren vgl. l. c.¹⁾. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung der Thiosäurechloride jeweils durch fünfmalige Fraktionierung im Feinvakuum³⁾.

Thiobenzoylchlorid (Ia): Aus 106 g *Dithiobenzoesäure* und 160 g *Thionylchlorid* nach l. c.³⁾. Ausb. 85 g (80%). Violettes Öl vom Sdp._{0.1} 60–65°; d_4^{20} 1.338. λ_{max} (log ϵ) (in Cyclohexan): 224 sh (3.90), 228 sh (3.9), 243 sh (3.70), 260 sh (3.6), 272 sh (3.5), 313 (4.14), 530 m μ (1.82); (in Acetonitril): 225 (3.74), 248 sh (3.5), 317 (4.08), 518 m μ (1.78).

o-Methyl-thiobenzoylchlorid (Ib): Wie vorstehend aus 184 g *o*-Methyl-dithiobenzoesäure. Ausb. nach zweimaliger Destillation 77 g (50%). Violettes Öl vom Sdp.₁ 76°; d_4^{20} 1.212. λ_{max} (log ϵ) (in Cyclohexan): 230 (3.97), 310 (3.89), 520 m μ (2.19); (in Acetonitril): 228 (3.90), 312 (3.79), 509 m μ (2.11).

C_8H_7ClS (170.7) Ber. Cl 20.58 S 18.83 Gef. Cl 20.23 S 18.59

o-Methyl-thiobenzpiperidid: Aus 6.8 g Ib und 6.8 g Piperidin. Blaßgelbe Rhomben vom Schmp. 52° (Äthanol). Ausb. 6.4 g (72%).

$C_{13}H_{17}NS$ (219.4) Ber. C 71.23 H 7.76 N 6.30 S 14.61

Gef. C 70.58 H 7.87 N 6.28 S 14.58

¹⁵⁾ Acta chem. scand., im Druck, dort frühere Literatur.

¹⁶⁾ Über die Aufnahmebedingungen vgl.: J. FABIAN und R. MAYER, Spectrochim. Acta [London] 20, 299 [1964].

¹⁷⁾ J. FABIAN, A. MEHLHORN und J. BORMANN, Wissensch. Ztschr. d. Technischen Univ. Dresden, im Druck.

m-Methyl-thiobenzoylchlorid (*Ic*): Analog Ia. Aus 157 g *m*-Methyl-dithiobenzoensäure entstanden (Ausb. nach zweifacher Destillation bestimmt) 49 g (31%). Violettes Öl vom Sdp.₁ 85°; d_4^{20} 1.194. λ_{\max} (log ϵ) (in Cyclohexan): 232 (3.90), 243 sh (3.74), 251 sh (3.69), 263 sh (3.55), 315 (4.09), 525 m μ (1.88); (in Acetonitril): 230 (3.75), 251 sh (3.43), 319 (4.08), 515 m μ (1.93).

C₈H₇ClS (170.7) Ber. Cl 20.58 S 18.83 Gef. Cl 20.48 S 18.72

m-Methyl-thiobenzpiperidid: Aus 6.8 g *Ic* und 6.8 g Piperidin. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 83.0—83.5° (Äthanol). Ausb. 6.1 g (68%).

C₁₃H₁₇NS (219.4) Ber. C 71.23 H 7.76 N 6.30 S 14.61
Gef. C 70.55 H 8.09 N 6.16 S 14.55

m-Methyl-thiobenzanilid: Aus 6.8 g *Ic* und 7.4 g Anilin. Gelbe Blättchen vom Schmp. 83.6 bis 83.9°. Ausb. 4.5 g (48%).

C₁₄H₁₃NS (227.3) Ber. C 74.00 H 5.73 N 6.17 S 14.09
Gef. C 73.00 H 5.83 N 6.08 S 14.11

5-[*m*-Tolyl]-1.2.3.4-thiaziazol: Analog der in l. c.¹⁸⁾ für 5-Phenyl-1.2.3.4-thiaziazol gegebenen Vorschrift aus 0.04 Mol *Ic* und 0.04 Mol Natriumazid. Schmp. 51°, zerfällt oberhalb von 60° in N₂, Schwefel und *m*-Tolunitril.

C₈H₇N₃S (177.2) Ber. C 54.23 H 3.95 N 23.72 S 18.08
Gef. C 54.28 H 4.25 N 22.85 S 19.19

p-Methyl-thiobenzoylchlorid (*Id*): Analog Ia aus 152 g *p*-Methyl-dithiobenzoensäure. Ausb. nach doppelter Destillation 31 g (20%). Violettes Öl vom Sdp._{0,4} 75—76°; Schmp. 12—13°; d_4^{20} 1.209. Die Destillation des Reaktionsgemisches ist mit erheblicher Zersetzung verbunden. λ_{\max} (log ϵ) (in Cyclohexan): 231 (3.85), 236 (3.86), 250 (3.69), 328 (4.17), 527 m μ (1.85); (in Acetonitril): 231 sh (3.78), 236 (3.79), 259 (3.66), 332 (4.17), 516 m μ (1.92).

p-Methyl-thiobenzpiperidid: Analog der *o*-Verbindung aus 0.04 Mol *Id* und 0.08 Mol Piperidin. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 104° (Lit.¹⁹⁾: 103—103.5°. Ausb. 5.4 g (60%).

C₁₃H₁₇NS (219.4) Ber. C 71.23 H 7.76 N 6.30 S 14.61
Gef. C 71.00 H 7.60 N 6.45 S 14.30

m-Chlor-thiobenzoylchlorid (*Ie*): Analog Ia. 123 g *m*-Chlor-dithiobenzoensäure lieferten nach doppelter Destillation 12 g *Ie* (10%). Violettes Öl vom Sdp._{1,4} 99—100°; d_4^{20} 1.362. Die Destillation war mit Zersetzung verbunden, so daß *Ie* nicht vollkommen sauber erhalten werden konnte. λ_{\max} (qualitativ in Acetonitril): 233, 245, 307, 522 m μ .

C₇H₄Cl₂S (191.1) Ber. Cl 37.11 S 16.74 Gef. Cl 34.26 S 17.56

m-Chlor-thiobenzpiperidid: Aus 0.04 Mol *Ie* und 0.08 Mol Piperidin. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 63—64° (Lit.²⁰⁾: 63—64°. Ausb. 4.8 g (50%).

C₁₂H₁₄ClNS (239.8) Ber. C 60.11 H 5.88 N 5.84 Gef. C 59.74 H 5.81 N 5.88

p-Chlor-thiobenzoylchlorid (*If*): Analog Ia. 69 g *p*-Chlor-dithiobenzoensäure gaben 6.3 g *If* (9%, errechnet nach zweifacher Destillation). Violettes Öl vom Sdp._{1,2} 91°; Schmp. 31°; d_4^{20} (unterkühlte Schmelze) 1.385. λ_{\max} (log ϵ) (in Cyclohexan): 233 (4.02), 239 (4.01), 254 sh (3.83), 324 (4.15), 532 m μ (1.83); (in Acetonitril): 232 (3.89), 255 (3.71), 327 (4.21), 522 m μ (1.85).

C₇H₄Cl₂S (191.1) Ber. Cl 37.11 S 16.74 Gef. Cl 36.89 S 16.45

¹⁸⁾ T. BACCHETTI und A. ALEMAGNA, Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 91, 617 [1957]; C. 1959, 4144.

¹⁹⁾ J. GOERDELER und H. HORSTMANN, Chem. Ber. 93, 677 [1960].

²⁰⁾ K. A. JENSEN und C. PEDERSEN, Acta chem. scand. 15, 1091 [1961].

p-Chlor-thiobenzpiperidid: Aus 0.02 Mol *I*f und 0.04 Mol *Piperidin*. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 109° (Lit.²⁰⁾: 108—109°. Ausb. 2.3 g (48%).

C₁₂H₁₄ClNS (239.8) Ber. C 60.11 H 5.88 N 5.84 Gef. C 63.38 H 6.01 N 5.89

p-Methoxy-thiobenzoylchlorid (*I*g): *Dithioanissäure* reagierte in 50-proz. ätherischer Lösung sehr heftig mit *Thionylchlorid*. Auch bei nur 2stdg. Einwirkungszeit waren aus 127 g Säure lediglich 12 g eines hellroten Öles zu erhalten, dessen Absorptionen von 310 und 520 m μ in Cyclohexan die Anwesenheit von *I*g verrieten. Der hohe Chlor-Wert (34%) ließ auf das Vorhandensein höher chlorierter Produkte (*IV*f) schließen. Eine Trennung durch Destillation war nicht möglich. λ_{\max} (qualitativ in Cyclohexan): 223, 248, 273, 282, 350, 522 m μ .

Thiophen-thiocarbonsäure-(2)-chlorid (*II*): Aus 35 g *Thiophen-dithiocarbonsäure*-(2) wurden 3 g blutrotes *II* gewonnen (7—8%). Sdp._{1.5} 82°. Nach abermaliger Destillation hatte sich etwa die Hälfte von *II* zersetzt, das auch in Äther nur wenige Stdn. haltbar war. λ_{\max} (qualitativ in Äther): 528 m μ .

Thiophen-thiocarbonsäure-(2)-piperidid: Aus dem Rohprodukt *II* und *Piperidin* in Äther. Schmp. 89°.

C₁₀H₁₃NS₂ (211.4) Ber. C 56.83 H 6.20 N 6.62 S 30.34
Gef. C 57.02 H 6.09 N 6.46 S 30.20

N-Thiobenzoyl-imidazol (*III*): 6.24 g (0.04 Mol) *I*a gab man zu einer Lösung von 5.44 g (0.08 Mol) *Imidazol* in 30 ccm Äther. Nach 24 Stdn. wurde vom ausgeschiedenen Imidazolhydrochlorid abfiltriert und der Äther i. Vak. vertrieben. Orangefarbenes Öl, nicht destillierbar.

Benzotrichloride

Die benötigten substituierten Dithiobenzoesäure-methylester wurden nach bekannten Literaturvorschriften durch Methylierung neutraler, wäßriger Lösungen der Na-Salze entsprechender Dithiobenzoesäuren mit Dimethylsulfat und anschließende mehrfache Fraktionierung gewonnen. Schon in der Literatur beschriebene Ester sind durch Angabe der Literaturstelle gekennzeichnet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 0.75 Mol *PCl₅* gibt man bei Raumtemperatur langsam 0.30 Mol *Dithioester*, erwärmt das Gemisch allmählich im Metallbad auf 90—110° und erhitzt schließlich noch 4 Stdn. unter Rückfluß. Danach wird bei Normaldruck alles bis 130° Übergehende abgetrieben, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem *PCl₅* in Äther aufgenommen, filtriert und nach Vertreiben des Äthers über eine Kolonne fraktioniert. Die durch die Thiosäurechloride rot gefärbten Produkte werden dann jeweils 10 Min. auf 200° erhitzt und nochmals fraktioniert. Die Ausbeuten sind auf *Dithioester* bezogen.

Benzotrichlorid (*IV*a): Aus *Dithiobenzoesäure-methylester*²¹⁾ in 80-proz. Ausb. (47 g).

o-Methyl-benzotrichlorid (*IV*b): Aus *o*-Methyl-dithiobenzoesäure-methylester (Sdp.₂ 116°) in einer Ausb. von 55 g (87%). Sdp.₁₀ 108°; n_D^{20} 1.5659; d_4^{20} 1.342.

C₈H₇Cl₃ (209.5) Ber. C 45.93 H 3.37 Cl 50.77 Gef. C 46.11 H 3.30 Cl 50.23

Die weitere Charakterisierung erfolgte durch Verseifung mit 20-proz. wäßr. Natronlauge zu *o*-Toluylsäure (Schmp. 104—105°).

m-Methyl-benzotrichlorid (*IV*c): Aus *m*-Methyl-dithiobenzoesäure-methylester (Sdp._{1.3} 111°) in einer Ausb. von 47 g (75%). Sdp.₈ 99—100°; n_D^{20} 1.5572; d_4^{20} 1.325.

C₈H₇Cl₃ (209.5) Ber. C 45.93 H 3.37 Cl 50.77 Gef. C 45.75 H 3.34 Cl 50.42

*IV*c ließ sich mit 20-proz. wäßr. Natronlauge zu *m*-Toluylsäure (Schmp. 110—111°) verseifen.

21) J. HOUBEN und K. M. L. SCHULTZE, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3230 [1911].

p-Methyl-benzotrithlorid (IVd): Aus *p*-Methyl-dithiobenzoessäure-methylester²²⁾ in einer Ausb. von 49 g (77%). Sdp.₉ 104–105°; Schmp. 46° (n-Hexan).

C₈H₇Cl₃ (209.5) Ber. C 45.93 H 3.37 Cl 50.77 Gef. C 45.98 H 3.51 Cl 50.32

Die Verseifung mit 20-proz. wäßr. Natronlauge ergab *p*-Toluylsäure (Schmp. 179–180°).

2-Methyl-5-isopropyl-benzotrithlorid (IVe): Aus 2-Methyl-5-isopropyl-dithiobenzoessäure-methylester²³⁾. Sdp._{5,5} 95°; n_D^{20} 1.5462; d_4^{20} 1.212. Ausb. 56.5 g (76%).

C₁₁H₁₃Cl₃ (251.6) Ber. C 52.51 H 5.20 Cl 42.27 Gef. C 52.18 H 5.36 Cl 41.85

Weitere Charakterisierung über die durch Verseifung entstandene *p*-Cymol-carbonsäure-(2) (Schmp. 68–69°).

p-Methoxy-benzotrithlorid (IVf): Aus Dithioanissäure-methylester²⁴⁾ in einer Ausb. von 56 g (83%). Sdp._{1,1} 98°; Schmp. 16.5–17°; n_D^{20} 1.5662; d_4^{20} 1.384.

C₈H₇Cl₃O (225.5) Ber. C 42.60 H 3.13 Cl 47.17 Gef. C 44.08 H 3.19 Cl 47.48

IVf ließ sich mit 20-proz. wäßr. Natronlauge zu Anissäure (Schmp. 184°) verseifen und so eindeutig charakterisieren.

²²⁾ R. W. BOST und W. J. MATTOX, J. Amer. chem. Soc. **52**, 332 [1930].

²³⁾ A. S. WHEELER und C. L. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. **50**, 3108 [1928].

²⁴⁾ I. BLOCH und F. HÖHN, Dtsch. Reichs-Pat. 214888 (27. 10. 1908); C. **1909** II, 1780.