

Horst Viola¹⁾, Steffen Scheithauer²⁾ und Roland Mayer

Organische Schwefelverbindungen, 97³⁾

Friedel-Crafts-Reaktionen mit Thiosäurechloriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

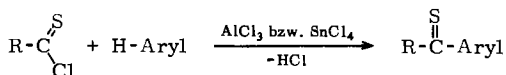
(Eingegangen am 16. April 1968)



Aromatische Thioketone **2**, Thioncarbonsäureester **4**, Dithiocarbonsäureester **6** sowie Thioamide **9** resultieren aus der Umsetzung von Thiocarbonsäurechloriden **1**, Chlorthioameisensäureestern **3**, Chlordithioameisensäureestern **5** und Thiocarbamidsäurechloriden **8** mit Aromaten in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren. Das Verfahren ist besonders zur Darstellung der kaum bekannten aromatischen Dithiocarbonsäurephenylester **6f–q** und der bisher nur schwer zugänglichen *p*-Hydroxy-dithiobenzoessäureester (z. B. **6a, k**) brauchbar.



In Analogie zu den Carbonsäurechloriden und Chlorameisensäureabkömmlingen können Thiosäurechloride zu Friedel-Crafts-Synthesen nach folgendem Schema verwendet werden:



Im folgenden berichten wir über entsprechende Umsetzungen aromatischer Verbindungen mit Thiobenzoessäurechloriden (R = Aryl), Chlorthioameisensäure-O-arylestern (R = Aryloxy), Chlordithioameisensäureestern (R = Alkylmercapto, Arylmercapto) und Thiocarbamidsäurechloriden (R = Dialkylamino).

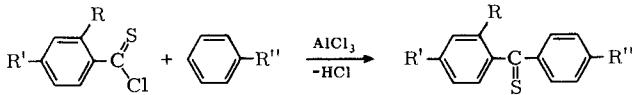
Thiobenzophenone (**2**)

Aus Thiobenzoylchloriden (**1a–c**) und aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen in Gegenwart von AlCl₃ unter milden Bedingungen symmetrische und unsymmetrische Thiobenzophenone (**2a–e**).

¹⁾ Teil der Dissertat. H. Viola, Technische Univ. Dresden 1968.

²⁾ Teil der Dissertat. St. Scheithauer, Technische Univ. Dresden 1966.

³⁾ 96. Mitteil. (nicht gekennzeichnet): J. Faust, D. Arndt und R. Mayer, Z. Chem. **8**, 19 (1968); 95. Mitteil.: W. Dietz und R. Mayer, J. prakt. Chem. [4] **37**, 78 (1968).



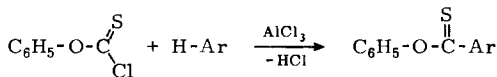
| | R | R' |
|-----------|-----------------|-----------------|
| 1a | H | H |
| b | CH ₃ | H |
| c | H | CH ₃ |

| | R | R' | R'' |
|-----------|-----------------|----|-------------------------------|
| 2a | H | H | H |
| b | H | H | CH ₃ |
| c | CH ₃ | H | H |
| d | H | H | OCH ₃ |
| e | CH ₃ | H | C ₆ H ₅ |

Die Umsetzung von Thiophosgen mit Aromaten in Gegenwart oder Abwesenheit von AlCl₃ zu Thioketonen war schon bekannt^{4,5}). Bei der Reaktion von Thiophosgen mit Dimethylanilin in CS₂ entsteht auch bei einem Aminunterschub das aus dem Thioketon und Dimethylanilin resultierende Kristallviolett; das in l. c.⁶) als Zwischenprodukt vermutete Thiosäurechlorid war in keinem Falle zu fassen.

Thiobenzoessäure-O-ester (4) und Dithiobenzoessäureester (6)

Aromatische Chlorthioameisensäure-O-ester des Typs 3 reagieren in Gegenwart von AlCl₃ mit Benzol und substituierten Benzolen zu Thiobenzoessäure-O-arylestern (4a–c), die sich von den als Nebenprodukt entstehenden Thiobenzophenonen*) durch Säulenchromatographie abtrennen lassen.



3

| | Ar |
|-----------|--|
| 4a | C ₆ H ₅ |
| b | 2.4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ |
| c | <i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ |

Über die Umsetzung von Dimethylanilin mit Chlorthioameisensäureestern vgl. l. c.⁷).

Thiobenzoessäure-O-alkylester (4, Alkyl statt C₆H₅) sind so nicht zugänglich, da die Chlorthioameisensäure-O-alkylester (3, Alkyl statt C₆H₅) den Aromaten alkylieren. Die Spaltung des aus AlCl₃ und Chlorameisensäureester entstehenden Zwischenkomplexes (beispielsweise in Form A) in das unter den Bedingungen alkylierend wirkende Alkylchlorid (bzw. Alkylkation) und das gaschromatographisch nachgewiesene COS verläuft offensichtlich rascher als die Folgereaktion mit dem Substrat.

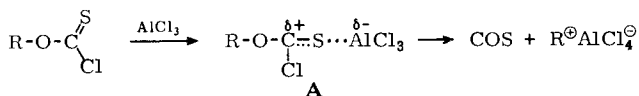
*) Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

4) *H. Bergreen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 337 (1888).

5) *L. Gattermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2869 (1895).

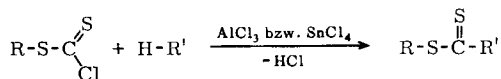
6) *A. Kern*, Dtsch. Reichs-Pat. 37730; Frdl. I, 94.

7) *H. Rivier und P. Richard*, Helv. chim. Acta **8**, 490 (1925).



Ähnliches beobachtet man⁸⁾ bei aliphatischen Chlorameisensäureestern, die in Gegenwart von Lewis-Säuren in der Regel zu CO₂ und Alkylchlorid spalten, das anwesende Aromaten alkyliert.

Aliphatische und aromatische Chlordithioameisensäureester (**5**) bilden dagegen mit AlCl₃ in Äthylchlorid oder symm. Tetrachloräthan relativ stabile, farbige Komplexe (**A**, S statt O), die mit aromatischen Verbindungen in guter bis sehr guter Ausbeute zu den entsprechenden Dithioestern **6a–q** reagieren.



| | R | | R | R' |
|-----------|--|-----------|--|---|
| 5a | CH ₃ | 6a | CH ₃ | <i>p</i> -HO-C ₆ H ₄ |
| b | C ₂ H ₅ | b | CH ₃ | α -C ₁₀ H ₇ bzw. β -C ₁₀ H ₇ |
| c | C ₆ H ₅ | c | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ |
| d | <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ | d | C ₂ H ₅ | α -C ₁₀ H ₇ bzw. β -C ₁₀ H ₇ |
| | | e | C ₂ H ₅ | α -Furyl |
| | | f | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ |
| | | g | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ |
| | | h | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ |
| | | i | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ |
| | | j | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ |
| | | k | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -HO-C ₆ H ₄ |
| | | l | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ |
| | | m | C ₆ H ₅ | 2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ |
| | | n | C ₆ H ₅ | 2.4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ |
| | | o | C ₆ H ₅ | 2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ |
| | | p | C ₆ H ₅ | α -Thienyl |
| | | q | <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ |

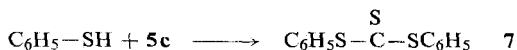
Bei monosubstituierten Benzolen erfolgt die Substitution fast ausschließlich in der *p*-Stellung.

Als Katalysator fand AlCl₃ Verwendung. Lediglich bei Thiophen und Furan wurde SnCl₄ eingesetzt, da Furan in Gegenwart von AlCl₃ explosionsartig mit **5** reagierte. Naphthalin ergab bei niederen Temperaturen (30–35°) erwartungsgemäß überwiegend α -Dithionaphthoesäureester und bei höheren Temperaturen, allerdings unter Zunahme der Nebenprodukte, den thermodynamisch stabileren β -Dithioester (**6b**, **6d**), wie sich durch dünnschichtchromatographischen Vergleich zeigen ließ. Als Lösungsmittel empfiehlt sich bei diesen Umsetzungen Nitrobenzol.

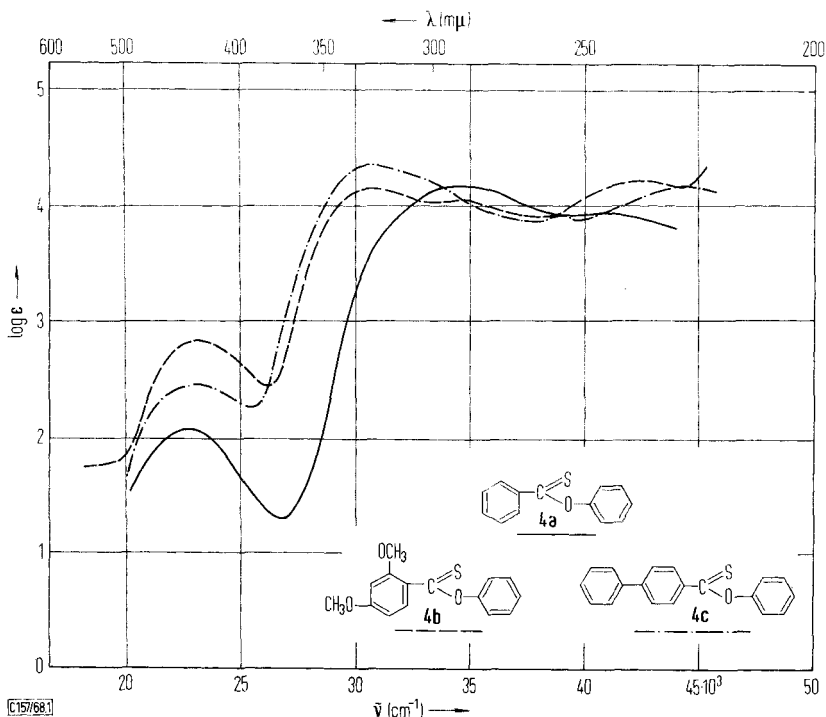
⁸⁾ M. Matzner, R. P. Kurkjy und R. J. Cotter, Chem. Reviews **1964**, 670; dort weitere Literatur.

Präparativ bedeutungsvoll ist die glatte Umsetzung von Phenolen mit **5**. Auf diese Weise sind die bisher schwer zu erhaltenden unsubstituierten *p*-Hydroxy-dithio-benzoesäureester leicht darstellbar (z. B. **6a**, **6k**). Über die Synthese aromatischer Hydroxydithiocarbonsäureester aus Phenolaten und Schwefelkohlenstoff vgl. I. c.⁹⁾ Styrol und Phenylacetylen ergaben mit **5c** uneinheitliche, schwer zu trennende Gemische. Benzylalkohol reagierte zu S-haltigen Polymeren.

Bei den Umsetzungen von **5** wurde stets das dem Thiosäurechlorid entsprechende Trithiocarbonat gefunden, dessen Menge vom Thiosäurechlorid und von der Reaktionsfähigkeit des Aromaten abhing. So entstand z. B. bei der Umsetzung von Fluorbenzol bzw. Thioanisol mit **5c** vorrangig Diphenyltrithiocarbonat (**7**). Thiophenol ließ sich nach unserer Methode nicht am Kern dithiocarboxylieren. Es reagierte z. B. mit **5c** erwartungsgemäß quantitativ zu **7**.



Eigenschaften der Ester **4** und **6**



Abbild. 1. UV-S-Absorptionsspektren der Thiosäureester **4a**–**c** in Cyclohexan

⁹⁾ R. Gompper, R. Schmidt und E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. **684**, 37 (1965); vgl. auch Standard Oil Developm. (Erf. D. W. Young) Amer. Pat. 2390342; C. A. **40**, 5914 (1946), und E. Lipmann, Mh. Chemie **10**, 617 (1889).

Die Thiobenzoessäure-*O*-phenylester (**4**) sind gelbe, in kristalliner Form gegen Sauerstoff relativ stabile Substanzen. Ihre UV-S-Daten und Halbstufenpotentiale sind in Tab. 1 bzw. Abbild. 1 enthalten. Die Dithiobenzoessäure-phenylester (**6**) sind gut kristallisierende orangefarbene bis rote Verbindungen, die sich im allgemeinen wie die entsprechenden Alkylester verhalten. Sie lassen sich leicht zu den Säuren verseifen, mit Aminen zu Thioamiden umsetzen und mit H_2O_2 in Eisessig/Acetanhydrid zu den *O*-Säuren oxydieren.

Tab. 1. UV-S-Absorptionen (in $m\mu$) und Halbstufenpotentiale einiger Vertreter **4** und **6**

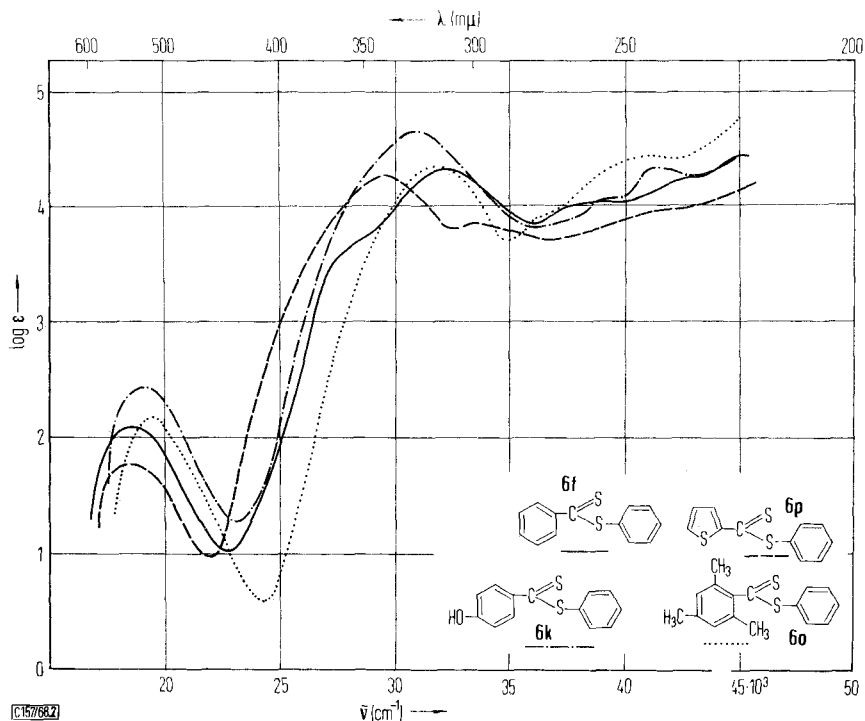
| Verb. | LM ^{a)} | n- π^* -Bande (log ϵ) | π - π^* -Bande (log ϵ) | Halbstufen- potential [V] ^{b)} |
|-----------|------------------|--|---|--|
| 4a | CH | 437 (2.08) | 287 (4.19) | -1.31 |
| | Ä | 433 (2.13) | 289 (4.17) | |
| 4b | CH | 426 (2.83) | 321 (4.16) | -1.23 |
| 4c | Ä | 432 (2.46) | 322 (4.36) | -1.27 |
| 6f | CH | 528 (2.10) | 306 (4.32) | -1.03 |
| | Ä | 518 (2.12) | 312 (4.30) | |
| 6g | CH | 528 (2.35) | 310 (4.65) | -1.06 |
| | Ä | 518 (2.20) | 314 (4.35) | |
| 6h | CH | 522 (2.58) | 331 (4.73) | -1.08 |
| | Ä | 514 (2.34) | 335 (4.44) | |
| 6j | CH | 532 (2.01) | 305 (4.24) | -0.80 |
| | Ä | 522 (2.04) | 308 (4.20) | |
| 6k | CH | 522 (2.44) | 323 (4.65) | -1.08 |
| | Ä | 511 (2.36) | 341 (4.49) | |
| 6l | M | 519 (2.52) | 335 (4.48) | -0.95 |
| | Ä | 522 (2.41) | 337 (4.47) | |
| 6m | CH | 518 (2.46) | 312 (4.49) | -1.15 |
| | Ä | 510 (2.04) | 316 (4.12) | |
| 6n | CH | 521 (2.72) | 338 (4.49) | -1.08 |
| | Ä | 513 (2.52) | 342 (4.18) | |
| 6o | CH | 513 (2.20) | 313 (4.34) | -1.30 |
| | Ä | 506 (1.61) | 317 (4.05) | |
| 6p | CH | 540 (1.78) | 338 (4.27) | -0.95 |

a) CH = Cyclohexan, Ä = Äthanol, M = Methylenchlorid.

b) Gemessen in 40proz. Isopropylalkohol, Phosphatpuffer [SCE].

Die IR-Spektren von **6** zeigen typische Absorptionen in den Bereichen 1050 und 1240/cm, wie sie auch bei anderen Dithioestern²⁾ beobachtet wurden.

Die charakteristischen Absorptionen im UV-S-Bereich für **6** sind in Tab. 1 und Abbild. 2 enthalten. Die Zuordnung der Banden bei 320 m μ (π - π^* -Übergang) und 520 m μ (n - π^* -Übergang) erfolgt auf Grund ihrer Solvatochromie und Intensität. Beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Äthanol verschiebt sich das Maximum der ersten intensiven Bande um ca. 5 m μ zu längeren, das der Vorbande um ca. 10 m μ zu kürzeren Wellen (ausgenommen **6k**). Verglichen mit den charakteristischen Absorptionsmaxima für die entsprechenden Alkylester¹⁰⁾ absorbieren die in Tab. 1 aufgeführten Vertreter **6** längerwellig.



Abbild. 2. UV-S-Absorptionsspektren der Dithiosäureester **6f**, **6k**, **6o** und **6p** in Cyclohexan

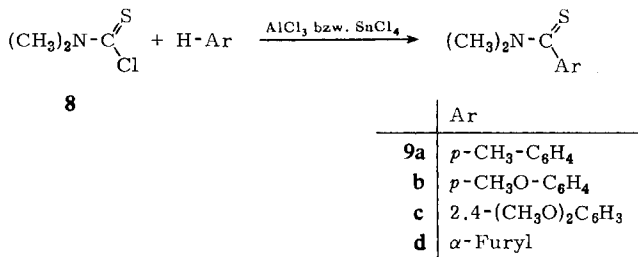
In ihrer Reduzierbarkeit unterscheiden sich die Dithioester **6** von den entsprechenden Dithiobenzoesäure-alkylestern¹¹⁾ durch ihre geringeren Halbstufenpotentiale (vgl. Tab. 1).

¹⁰⁾ J. Fabian, St. Scheithauer und R. Mayer, J. prakt. Chem., im Druck.

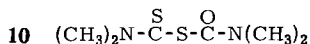
¹¹⁾ R. Mayer, St. Scheithauer und D. Kunz, Chem. Ber. **99**, 1393 (1966).

Thioamide (9)

N,N-Disubstituierte Thiocarbamidsäurechloride (z. B. **8**) reagieren mit guter Ausbeute in Gegenwart von überschüssigem AlCl_3 oder SnCl_4 mit Aromaten zu *N,N*-disubstituierten Thioamiden des Typs **9**.



Benzol reagiert unter den üblichen Bedingungen nicht zu **9**. Stattdessen beobachtet man die Bildung einer gelben Verbindung, der wir auf Grund vergleichender UV- und IR-Spektroskopie in Übereinstimmung mit *White*¹²⁾ und im Gegensatz zu anderen Literaturstellen^{13,14)} die Konstitution **10** zuschreiben. **10** bildet sich auch aus **8** mit AlCl_3 in 1.2-Dichlor-äthan nach Zersetzen des AlCl_3 -Komplexes mit Wasser.



Mit Furan und SnCl_4 als Katalysator konnte bei -10 bis 0° Thiobrenzschleimsäure-dimethylamid (**9d**) erhalten werden, das sich durch Säulenchromatographie von **10** abtrennen ließ. Der Versuchsteil und Tab. 4 enthalten Ausführungsbeispiele (**9a–d**).

Thiocarbamidsäurechloride sind schon zur Darstellung von Thioamiden eingesetzt worden, doch waren diese Umsetzungen bisher auf sehr reaktionsfähige Aromaten (z. B. Dihydroxybenzole) beschränkt¹⁵⁾ oder lieferten (z. B. mit Phenol) Isomerenmische¹⁶⁾. Über die Umsetzung von Isothiocyanaten mit Aromaten in Gegenwart von HCl bzw. Lewis-Säuren zu Thioamiden vgl. I. c.¹⁷⁾

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind mit dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt und korrigiert. Die Analysen wurden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. *Vetter* von der Analytischen Abteilung unseres Institutes angefertigt. Die UV-Aufnahmen erfolgten durch Herrn Dr. *J. Fabian* mit dem CF 4 Optica Milano bzw. Unicam SP 800.

12) *R. W. White*, *Canad. J. Chem.* **32**, 867 (1954).

13) *O. Billeter*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **20**, 1629 (1887).

14) *M. Delépine*, *L. Labro* und *F. Lange*, *Bull. Soc. chim. France, Mem.* [5], **2**, 1969 (1935).

15) *P. Kauer* und *E. Weiss*, *Helv. chim. Acta* **12**, 554 (1929).

16) *R. N. Hurd* und *G. De LaMater*, *Chem. Reviews* **61**, 57 (1961).

17) *W. Walter* und *K.-D. Bode*, *Angew. Chem.* **78**, 526 (1966); dort weitere Literatur.

Die benötigten *Thiosäurechloride* standen aus unseren Arbeiten zur Verfügung (**1a**, **1b** und **1c**¹⁸⁾ bzw. wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert (**5a** und **5b** analog l. c.¹⁹⁾, **3**, **5c** und **5d** nach l. c.²⁰⁾).

Aromatische Thioketone 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In Anlehnung an l. c.²¹⁾, indem man zu einer Lösung von 0.03 Mol des *Thiobenzoylchlorides* (**1a**, **1b** bzw. **1c**) in 30 ccm des zur Umsetzung kommenden Aromaten (*Benzol*, *Toluol*, *Anisol* oder *Biphenyl*, letzteres gelöst in 30 ccm 1.2-Dichlor-äthan) unter N₂-Begasung 8 g trockenes AlCl₃-Pulver bei Raumtemperatur spatelweise zugab und anschließend 2 Stdn. auf 40° erwärmte. Nach rascher Hydrolyse mit 100 ccm 10proz. Salzsäure, Extrahieren mit Äther, Trocknen und Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. chromatographierte man die in CH₂Cl₂ gelösten Rohprodukte unter Luftabschluß an einer mit neutralem Al₂O₃ gefüllten 30-cm-Säule. Die Aufschlammung des Trägermaterials war vor der Einfüllung in die Säule 1 Stde. mit Reinstickstoff gespült worden. Ausbeuten, physikal. Konstanten und Analysen der dargestellten *Thioketone 2a–e* enthält Tab. 2.

Aromatische Thionester 4

Thiobenzoesäure-O-phenylester (4a): Zu einer Lösung von 6.88 g (0.04 Mol) *Chlorthioameisensäure-O-phenylester (3)* in 100 ccm *Benzol* gab man unter Eiskühlung und Rühren unter Stickstoff 5.86 g (0.044 Mol) AlCl₃, ließ 1 Stde. im schmelzenden Eis stehen und erwärmte danach 30 Min. auf 40°. Nach der Zersetzung mit Eiswasser wurde die organische Phase mit einer 10proz. NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen, getrocknet, i. Vak. eingeengt und zweimal an einer 30-cm-Säule an Al₂O₃ (Laufmittel CH₂Cl₂) chromatographiert. Für Luftabschluß wurde wiederum durch Stickstoffspülung gesorgt. Ausb. nach zweifacher Chromatographie 1.4 g (15%). Gelbes Öl (vgl. l. c.²¹⁾). Zu gelben Prismen erstarrt, Schmp. 32°.

C₁₃H₁₀OS (214.2) Ber. C 72.87 H 4.70 S 14.96 Gef. C 72.32 H 4.79 S 15.68

2.4-Dimethoxy-thiobenzoesäure-O-phenylester (4b): Eine Lösung von 3.44 g (0.02 Mol) **3** und 2.76 g (0.02 Mol) *Resorcin-dimethyläther* in 50 ccm 1.2-Dichlor-äthan wurde unter Eiskühlung und Rühren unter Stickstoff mit 2.93 g (0.022 Mol) AlCl₃ beschickt. Nach 1 Stde. erwärmte man wiederum 1/2 Stde. auf 40°. Die Aufarbeitung wie bei **4a** ergab nach zweifacher Säulenchromatographie 22% **4b**. Gelbes Öl, das nach einiger Zeit zu gelben Kristallen vom Schmp. 60–61.5° erstarrte.

C₁₅H₁₄O₃S (274.3) Ber. C 65.69 H 5.10 S 11.69 Gef. C 65.97 H 5.09 S 12.39

p-Phenyl-thiobenzoesäure-O-phenylester (4c): Analog **4b** unter Verwendung von *Biphenyl* als Aromat. Das Rohprodukt lieferte aus n-Hexan gelbe Prismen vom Schmp. 125–126°. Ausb. 44%.

C₁₉H₁₄OS (290.4) Ber. C 78.60 H 4.85 S 11.03 Gef. C 78.81 H 5.03 S 11.08

18) R. Mayer und St. Scheithauer, Chem. Ber. **98**, 829 (1965).

19) F. Arndt, E. Milde und G. Eckert, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1976 (1923).

20) M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 807, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, 1955.

21) R. Mayer und St. Scheithauer, J. prakt. Chem. [4] **21**, 214 (1963).

Tab. 2. Thiobenzophenone 2

| Thiosäurechlorid | Aromat | Reaktionsprodukt | % Ausb. | Eigenschaften | Summenformel (Mol.-Gew.) | C | H | S | |
|--|----------|---|---------|--|---|--------------|----------------|--------------|----------------|
| Thiobenzoylchlorid (1a) | Benzol | Thiobenzophenon (2a) | 54* | Blau Kristalle Sdp _{0,06} 129—133°; Schmp. 52—54° (Methanol) (Lit. 22); Schmp. 54° | C ₁₃ H ₁₀ S (198,3) | Ber. Gef. | 78,74 79,11 | 5,08 5,33 | 16,17 15,69 |
| Thiobenzoylchlorid (1a) | Toluol | <i>p</i> -Methyl-thiobenzophenon (2b) | 47* | Blau Kristalle Sdp _{2,1} 155°; Schmp. 30—34° (Methanol) (Lit. 23); Schmp. 35° | C ₁₄ H ₁₂ S (212,3) | Ber. Gef. | 79,20 79,39 | 5,69 5,91 | 15,10 14,86 |
| <i>p</i> -Methyl-thiobenzoylchlorid (1c) | Benzol | <i>p</i> -Methyl-thiobenzophenon (2b) | 39* | | | | | | |
| <i>o</i> -Methyl-thiobenzoylchlorid (1b) | Benzol | <i>o</i> -Methyl-thiobenzophenon (2c) | 58**) | Blau Kristalle Schmp. 43,5—45° (Methanol) | C ₁₄ H ₁₂ S (212,3) | Ber. Gef. | 79,20 79,48 | 5,69 5,80 | 15,10 14,82 |
| Thiobenzoylchlorid (1a) | Anisol | <i>p</i> -Methoxy-thiobenzophenon (2d) | 43**) | Blau Öl (vgl. I, c, 23a) | C ₁₄ H ₁₂ OS (228,3) | Ber. Gef. | 73,65 74,12 | 5,29 5,49 | 14,04 13,32 |
| <i>o</i> -Methyl-thiobenzoylchlorid (1b) | Biphenyl | <i>o</i> -Methyl- <i>p</i> '-phenylthiobenzophenon (2e) | 34***) | Blau Kristalle Schmp. 70—73° | C ₂₀ H ₁₆ S (288,4) | Ber. Gef. | 83,29 83,45 | 5,59 5,62 | 11,11 10,79 |

*) Nach der Destillation bestimmt. — **) Nach der Säulenchromatographie bestimmt. — ***) Nach der Säulenchromatographie und einmaligem Umkristallisieren aus Methanol bestimmt.

22) H. Staudinger und H. Freudenberger, Org. Syntheses 11, 94.

23) R. W. Bost und B. O. Cosby, J. Amer. chem. Soc. 57, 1404 (1935).

23a) P. Broeklehurst und A. Burawoy, Tetrahedron 10, 118 (1960); O. Korver, J. U. Veenland und Th. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 289 (1965).

Tab. 3. Dithioester 6

| Thiosäurechlorid | Aromat | Methode | Reaktionsprodukt | % Ausb. | Eigenschaften | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse C H S |
|------------------|------------|---------|---|---------|--|--|--|
| 5a | Phenol | A | <i>p</i> -Hydroxy-dithio- benzoesäure-methyl- ester (6a) | 60 | Orangerote Nadeln Schmp. 60–61° (n-Hexan/ Benzol); (Lit. ^{2b}); Schmp. 61°) | C ₈ H ₈ OS ₂ (184.3) | Ber. 52.18 4.38 34.76 Gef. 52.36 4.65 34.64 |
| | | B | | | | | |
| 5b | Naphthalin | B | Gemisch von viel α - neben β -Dithionaphthoe- säure-methylester (6b) Dithiobenzoessäure- äthylester (6c) | 30–35 | Orange Nadeln Schmp. 49.5–53° (Äthanol); (Lit. ^{2b}); Schmp. für α -Ester 34°) | C ₁₂ H ₁₀ S ₂ (218.2) | Ber. 66.05 4.62 29.33 Gef. 65.56 4.93 29.82 |
| | | A | | | | | |
| 5c | Benzol | A | Gemisch von α - und β -Dithionaphthoesäure- äthylester (6d) | 68 | Rotes Öl Sdp. ₂ 117° (Lit. ^{2b}); Sdp. ₁₅ 155–160°) | C ₉ H ₁₀ S ₂ (182.2) | Ber. 59.29 5.52 35.18 Gef. 59.49 5.79 34.63 |
| | | Ba) | | | | | |
| 5c | Furan | Bb) | Dithiobenzschleim- säure-äthylester (6e) | 60 | Rotes Öl Sdp. ₁ 89–90° | C ₇ H ₈ OS ₂ (172.1) | Ber. 67.23 5.21 27.56 Gef. 67.45 5.34 27.23 |
| | | B | | | | | |
| 5c | Benzol | B | Dithiobenzoessäure- phenylester (6f) | 95 | Rote Kristalle Schmp. 59–60° (Petroläther) (Lit. ²⁷); Schmp. 63–64°; Lit. ²⁸); Schmp. 60–62°) | C ₁₃ H ₁₀ S ₂ (230.4) | Ber. 67.78 4.37 27.84 Gef. 68.01 4.51 27.42 |
| | | B | | | | | |
| 5c | Toluol | B | <i>p</i> -Methyl-dithio- benzoessäure-phenyl- ester (6g) | 89 | Rote Kristalle Schmp. 83–84° (n-Hexan) | C ₁₄ H ₁₂ S ₂ (244.3) | Ber. 68.84 4.95 26.20 Gef. 68.92 5.30 26.22 |
| | | B | | | | | |
| 5c | Anisol | B | <i>p</i> -Methoxy-dithio- benzoessäure-phenyl- ester (6h) | 89 | Hellrote Kristalle Schmp. 83° (n-Hexan) | C ₁₅ H ₁₂ OS ₂ (260.3) | Ber. 64.61 4.65 24.59 Gef. 64.79 4.83 24.54 |
| | | B | | | | | |

| | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|--|----|---|--|--|
| Chlorbenzol | A ^{a)} | <i>p</i> -Chlor-dithiobenzo- säure-phenylester (6i) | 43 | Hellrote Nadeln Schmp. 97—98,5° (n-Hexan) | C ₁₃ H ₆ ClS ₂ (264.8) | Ber. 59.04 3.37 24.27 Gef. 59.36 3.65 25.56 |
| Brombenzol | A | <i>p</i> -Brom-dithiobenzo- säure-phenylester (6i) | 40 | Rote Kristalle Schmp. 73° (n-Hexan) | C ₁₃ H ₆ BrS ₂ (309.3) | Ber. 50.49 2.98 20.74 Gef. 50.43 3.23 20.34 |
| Phenol | B | <i>p</i> -Hydroxy-dithio- benzoesäure-phenyl- ester (6k) | 68 | Dunkelrote Blättchen Schmp. 92,5—93° (n-Hexan/Benzol) | C ₁₃ H ₁₀ OS ₂ (246.2) | Ber. 63.41 4.09 25.99 Gef. 63.85 4.33 24.89 |
| Biphenyl | B | <i>p</i> -Phenyl-dithiobenzo- säure-phenylester (6l) | 35 | Bronzefarbige Blättchen Schmp. 123—124° (Äther) | C ₁₉ H ₁₄ S ₂ (306.3) | Ber. 74.45 4.60 20.95 Gef. 74.13 4.87 19.82 |
| <i>m</i> -Xylol | B | 2,4-Dimethyl-dithio- benzoesäure-phenyl- ester (6m) | 60 | Rote Nadeln Schmp. 44—46° (n-Hexan) | C ₁₅ H ₁₄ S ₂ (258.3) | Ber. 69.75 5.46 24.78 Gef. 69.95 6.04 24.18 |
| Resorcin- dimethyl- äther | B | 2,4-Dimethoxy-dithio- benzoesäure-phenyl- ester (6n) | 73 | Orangefarbene Tafeln Schmp. 89,5—90,5° (n-Hexan) | C ₁₇ H ₁₄ O ₂ S ₂ (290.3) | Ber. 62.06 4.86 22.05 Gef. 62.30 5.14 21.60 |
| Mesitylen | B | 2,4,6-Trimethyl- dithiobenzoensäure- phenylester (6o) | 75 | Orangefarbene Tafeln Schmp. 93—94,5° (n-Hexan) | C ₁₈ H ₁₆ S ₂ (272.2) | Ber. 70.57 5.92 23.50 Gef. 70.97 6.14 23.73 |
| Thiophen | B ^{b)} | Thiophen-dithio- carbonsäure-(2)-phenyl- ester (6p) | 84 | Dunkelrotes Öl (Chromatographisch gereinigt) | C ₁₁ H ₈ S ₃ (236.2) | Ber. 55.94 3.41 40.65 Gef. 55.44 4.00 38.60 |
| Benzol | B ^{d)} | Dithiobenzoensäure- <i>p</i> -tolylester (6q) | 34 | Rote Nadeln Schmp. 58—59,5° (Petroläther) | C ₁₄ H ₁₂ S ₂ (244.2) | Ber. 68.84 4.95 26.20 Gef. 68.00 5.02 25.77 |

^{a)} Bei 50—60° in symm. Tetrachloräthan; 56% Diäthyl-trithiocarbonat. — ^{b)} SnCl₄ als Katalysator in CH₂Cl₂ bei —10 bis 0°. — ^{c)} Sehr schwer von Diphenyl-trithiocarbonat zu trennen. — ^{d)} Daneben 36% *p,p*-Ditoly-trithiocarbonat vom Schmp. 116—117,5° (Lit.²⁹⁾; Schmp. 117—118°).

²⁴⁾ H. Jörg, Ber. dttsch. chem. Ges. **60**, 1466 (1927).

²⁵⁾ J. Houben und K. M. L. Schultze, Ber. dttsch. chem. Ges. **44**, 3226 (1911).

²⁶⁾ H. Gilman, J. Robinson und N. J. Beaker, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2715 (1926).

²⁷⁾ R. Hüsgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupper und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

²⁸⁾ H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963).

²⁹⁾ W. Auttenrieth und H. Hefner, Ber. dttsch. chem. Ges. **58**, 2154 (1925).

Tab. 4. Thioamide 9

| Thioäurechlorid | Aromat | Methode | Reaktionsprodukt | % Ausb. | Eigenschaften ^{d)} | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse C H N S |
|---|----------------------------|-----------------|--|---------|---|--|--|
| Dimethyl- thioessigsäure- chlorid (8) | Toluol | A ^{a)} | <i>p</i> -Methyl- <i>N,N</i> -dimethyl- thiobenzamid (9a) | 53 | Gelbe Nadeln. Schmp. 49—49,5° | C ₁₀ H ₁₃ NS (179,3) | Ber. 66,99 7,31 7,81 17,88 Gef. 67,22 7,73 8,09 18,36 |
| | Anisol | B ^{a)} | <i>p</i> -Methoxy- <i>N,N</i> - dimethyl-thiobenzamid (9b) | 77 | Gelbe Nadeln. Schmp. 68—69,5° (Lit. ³⁰); Schmp. 68,5° | C ₁₀ H ₁₃ NO (195,3) | Ber. 61,52 6,71 7,17 16,32 Gef. 61,60 6,82 6,94 16,31 |
| | Resorcin- dimethyläther | B ^{b)} | 2,4-Dimethoxy- <i>N,N</i> - dimethyl-thiobenzamid (9c) | 56 | Hellgelbe Nadeln. Schmp. 91—92,5° | C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S (225,3) | Ber. 58,65 6,71 6,22 14,20 Gef. 58,62 6,73 6,73 14,12 |
| | Furan | B ^{c)} | Thioessigsäure- dimethylamid (9d) | 10—20 | Gelbe Nadeln. Schmp. 33—34,5°; (Lit. ³¹); Schmp. 34,5—35° | C ₇ H ₉ NO (155,2) | Ber. 54,16 5,84 9,02 20,66 Gef. 53,98 6,26 8,59 21,22 |

^{a)} Aromat als Lösungsmittel. — ^{b)} In 1,2-Dichlor-äthan. — ^{c)} In Methylenchlorid. — ^{d)} Schmelzpunkte aus *n*-Hexan/Benzol.

³⁰⁾ K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. 431, 187 (1923).

³¹⁾ Warner-Lampert Pharmaceut. Co. (Erf. R. J. Meltzer und J. A. King), Amer. Pat. 2833774; C. A. 52, 15589h (1958).

*Aromatische Dithioester 6**Allgemeine Arbeitsvorschrift*

Methode A: Zu einer Lösung von 0.020 Mol des *Aromaten* in ca. 50 ccm 1.2-Dichlor-äthan gab man 0.022 Mol $AlCl_3$ und fügte 0.020 Mol des entsprechenden *Chlordithioameisensäureesters 5* in wenig 1.2-Dichlor-äthan unter Eiskühlung tropfenweise zu. Bei flüssigen *Aromaten* wurden diese selbst als Lösungsmittel verwendet. Nach beendeter Zugabe rührte man das tiefrote Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur und erwärmte zur Vervollständigung der Reaktion anschließend noch etwa 15 Min. auf dem Wasserbade auf 40°. Danach hydrolysierte man mit eiskalter $NaHCO_3$ -Lösung, extrahierte mit Äther, kristallisierte aus Petroläther oder n-Hexan um bzw. reinigte durch Säulenchromatographie. Als Nebenprodukt konnte in jedem Falle das dem Thiosäurechlorid entsprechende Trithiocarbonat isoliert werden.

Methode B: *Aromat* und *Thiosäurechlorid 5* wurden zu je 0.020 Mol in 50 ccm 1.2-Dichlor-äthan vorgelegt (bei flüssigen *Aromaten* dienen diese wiederum als Lösungsmittel) und unter Eiskühlung langsam mit 0.022 Mol $AlCl_3$ versetzt. Weitere Aufarbeitung wie bei Methode A. Die dargestellten Verbindungen enthält Tab. 3.

Aromatische Thioamide 9

Wie vorstehend bei den Dithioestern angegeben, nach Methode A oder B unter Verwendung von *Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid (8)* und der doppelten Menge $AlCl_3$. Die durch Säulenchromatographie oder Umkristallisation gereinigten *Thioamide* enthält Tab. 4.

[157/68]