

Schwefel-Heterocyklen und Vorstufen, 19¹⁾

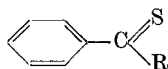
Über die Einwirkung von Schwefel auf Benzylcyanid. Thiobenzoylcyanid und Thiobenzoylchlorid

Von R. MAYER und St. SCHEITHAUER²⁾

Inhaltsübersicht

Thiobenzoylcyanid (I) ist bei höheren Temperaturen nicht durch Einwirkung von Schwefel auf Benzylcyanid zugänglich, da es zum Dicyanostilben (III) ausweicht. Es läßt sich aber als unreines Monomeres aus Thiobenzoylchlorid (II) und Cyaniden gewinnen. Unter besonderen Bedingungen fällt dabei ein sehr stabiles Dimeres von I an. Die Thionsäurederivate I und II werden näher charakterisiert.

Echte Thioncarbonsäurecyanide sind bisher unbekannt. In dieser Arbeit waren insbesondere Synthesen von Thiobenzoylcyanid (I) über Benzylcyanid bzw. Thiobenzoylchlorid (II) zu versuchen und die Thionsäurederivate I und II näher zu charakterisieren.



I: R=CN

II: R=Cl

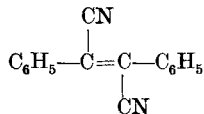
V: R=SH

VIa: R=N(CH₃)₂

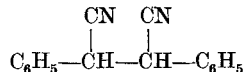
b: R=NH-n-Butyl

c: R=N(n-Butyl)₂

d: R=Piperidyl

e: R=NH-C₆H₅VIIa: R=OC₂H₅b: R=OC₆H₅c: R=SC₆H₅VIII: R=C₆H₅

III



IV

¹⁾ 18. Mitteilung: R. MAYER, G. DÄBRITZ, G. ULLRICH, H. WERNER, G. ULBRICHT u. K. GEWALD, J. prakt. Chem. im Druck.

²⁾ Teilweise Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1963.

Einwirkung von Schwefel auf Benzylcyanid

Methylenverbindungen $R_1-CH_2R_2$ sind nur dann durch elementaren Schwefel in der Hitze in Thione R_1-CS-R_2 zu überführen, wenn die Reste R_1 und R_2 unter den Bedingungen möglichst wenig geschwefelt werden und das resultierende Thion thermostabil ist. Wenn man unterhalb 250° arbeitet, ist die erste Forderung beim Benzylcyanid weitgehend erfüllt. Über die Stabilität des zu erwartenden I war nichts bekannt, doch erkannten wir bald seine Thermolabilität. Ab 175° setzen sich Benzylcyanid und Schwefel bereits merklich unter H_2S -Entwicklung miteinander um. Beim Siedepunkt des Benzylcyanids ($234^\circ/760$ Torr) werden etwa in 4 Stunden 75% des vorhandenen Schwefels als H_2S abgespalten. Zu isolieren sind in 30—35proz. Rohausbeute (bezogen auf im Unterschub zugesetzten Schwefel) trans³⁾-Dicyanostilben (III) neben einer geringen Menge hochschmelzendem Dicyanodibenzyl (IV). Offensichtlich ist das gesuchte I unter diesen Bedingungen labil und weicht nach III aus.

Bei 190° werden unter sonst gleichen Bedingungen aus Benzylcyanid und Schwefel erst nach 50 Stunden 50% des Schwefels als H_2S eliminiert. I, III und IV sind nicht nachweisbar. Statt dessen resultiert ein karminrotes schwefelfreies Pulver mit abnormen Eigenschaften, dessen Struktur sich bisher nicht ermitteln ließ. Im Hochvakuum bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr sublimiert es bei 330° in dunkelrubinroten Nadeln, die je nach Reinigungsmethode verschieden, aber jeweils relativ scharf zwischen $344-365^\circ$ schmelzen²⁾.

Da I auf diesem Wege nicht zu erhalten war, führten wir die Synthese über das Thionsäurechlorid II durch.

Thiobenzoylchlorid (II)

Thionsäurechloride sind bisher nur spärlich untersucht und als Stoffklasse nahezu unbekannt.

Abgesehen vom Thiophosgen, dem vereinzelt nachgewiesenen Thiocarbonylfluorid und den etwa noch vergleichbaren Thiocarbaminsäurechloriden und Thiokohlensäurehalogeniden scheint Thiobenzoylchlorid (II) das einzige bekannte stabile Thionsäurehalogenid zu sein. Es wurde bereits 1920 von STAUDINGER und SIEGWART⁴⁾ aus Dithiobenzoesäure (V) und Thionylchlorid hergestellt und mit Methanol, Methylmercaptan, Anilin und aliphatischen Diazoverbindungen zur Reaktion gebracht. 1937 erwähnt BLOCH⁵⁾, daß er II in geringer Ausbeute erhalten und zu Thiobenzoesäure verseift

³⁾ Vgl. C. L. REIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 742 (1880); D. G. COE, M. M. GALE, R. P. LINSTAD u. C. J. TIMMONS, J. chem. Soc. (London) **1957**, 123.

⁴⁾ H. STAUDINGER u. J. SIEGWART, Helv. chim. Acta **3**, 824 (1920).

⁵⁾ F. BLOCH, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **204**, 1342 (1937).

habe. 1959 wollten BACCHETTI und ALEMAGNA⁶⁾ mit Natriumazid aus II Thiobenzazid erhalten, gelangten aber zum 5-Phenyl-1,2,3,4-thiotriazol. Mit Diazomethan entstand 2-Phenyl-1,2,3-thiodiazol. Schließlich stellte SMITH⁷⁾ 1961 aus II und Allyl-, Methallyl- bzw. Crotylalkohol die entsprechenden Ester her und charakterisierte diese infrarot-spektroskopisch.

Wir überarbeiteten zunächst die Synthese des Thiobenzoylchlorids (II) aus der in 50proz. Ausbeute nach l. c.⁸⁾ aus Phenylmagnesiumbromid und CS₂ zugänglichen Dithiobenzoessäure (V). Diese ist infolge großer Zersetzlichkeit nur schwer zu handhaben und lediglich unter Inertgas in reinem Äther in der Kälte länger als einige Stunden haltbar. Unangenehm sind der penetrante Geruch und die intensiven Farbreaktionen mit der Haut und mit Textilien. Beim raschen Arbeiten unter Stickstoff und bei Verwendung von reinstem Thionylchlorid läßt sich Thiobenzoylchlorid (II) aber in guten Ausbeuten gewinnen, wenn die speziellen Angaben im experimentellen Teil beachtet werden. Für eine technische Synthese, die wegen besonderer, von uns in einer späteren Mitteilung zu beschreibender Eigenschaften dringend geboten wäre, eignet sich dieses Verfahren nicht, obwohl durchschnittlich die Ausbeute nach zweimaliger Destillation bei etwa 65% d. Th. liegt und vereinzelt (vor allem bei kleinen Ansätzen) bis zu 80% d. Th. betragen kann. Unter Inertgas kühl aufbewahrt, hält sich reines II wochenlang und ist auch, verglichen mit der Säure, relativ stabil gegenüber Luftsauerstoff. Sowohl bei saurer als auch bei alkalischer Hydrolyse entsteht Benzoessäure über die Stufe der meist nicht zu fassenden Thiobenzoessäure (vgl. dagegen l. c.⁵⁾).

Thermisch ist Thiobenzoylchlorid (II) nicht besonders stabil; es zersetzt sich auch unter Stickstoff oberhalb 130° zu einem schwarzen Produkt.

Mit überschüssigem Kupferpulver bildet sich neben CuS und CuCl₂ in geringer Menge Tetraphenylthiophen, das auch sonst sehr häufig Endprodukt bei derartigen Reaktionen in der aromatischen Reihe ist.

Die Einwirkung von RANEY-Nickel auf II in heißem Toluol führt schon nach wenigen Minuten zur völligen Zersetzung, wobei in Spuren Stilben auftritt.

Durch diese Ergebnisse wurden Versuche hinfällig, II etwa thermisch aus Benzylchlorid und Schwefel herstellen zu wollen²⁾. In seinem sonstigen Verhalten entspricht Thiobenzoylchlorid (II) weitgehend dem Benzoylchlorid, wenn es auch infolge der geringeren Elektronegativität des Schwefels nicht so reaktiv ist und aus heterogener Phase nur schwer reagiert. Wie bei

⁶⁾ T. BACCHETTI u. A. ALEMAGNA, Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat.-natur. **91**, 617 (1957); vgl. C **1959**, 4144. Vgl. R. HUISGEN, Angew. Chem. **72**, 359 (1960).

⁷⁾ S. G. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4285 (1961).

⁸⁾ J. HOUBEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3224 (1906).

normalen Säurechloriden sind auch bei II am C der Thiocarbonylgruppe nucleophile Reaktionen möglich, wobei in der Regel das Halogen als Chlorid eliminiert wird und somit im Molekül von II erwartungsgemäß die C—Cl-Bindung am reaktivsten ist und nicht der Schwefel der Thiocarbonylgruppe. So reagieren Amine in ätherischer Lösung quantitativ zu gelben Thiobenzoesäureamiden (VI), von denen wir für Testzwecke die Typen VIa bis VIe hergestellt haben.

Phenylhydrazin bildet ebenfalls Thiobenzoesäurephenylhydrazid vom Schmp. 92°, doch ist dieses nur schwer kristallin und in geringer Ausbeute zu erhalten. Die Thiobenzamide zeigen eine mittelstarke bis starke Bande bei 1495—1505 cm⁻¹. Über die spektroskopischen Folgerungen und Zuordnungen berichten wir aber gesondert.

Thioncarbonsäureester sind viel weniger untersucht als Thiolcarbonsäureester. Es erscheint daher wertvoll, daß II mit Alkoholen und Phenolen ausschließlich zu den Thionestern VII reagiert und sich auch entsprechend mit Mercaptanen und Thiophenolen umsetzt⁴⁾). Einige Beispiele (VIIa—c) werden im experimentellen Teil angeführt. Allerdings sind die gelben bis tiefroten übelriechenden niedermolekularen Thionester VII recht instabil und gehen leicht in die entsprechenden CO-Ester über.

Nach orientierenden Versuchen ist II auch mit CH-aziden Verbindungen zur Reaktion zu bringen und somit der Thiobenzoylrest auch über eine C—C-Verknüpfung einzuführen.

Glatt erfolgen FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen mit II. So erhält man beispielsweise aus II, Benzol und AlCl₃ in mindestens 50proz. Ausbeute Thiobenzophenon (VIII).

Die beiden letzten Reaktionen werden von uns noch bearbeitet, da hier evtl. unsymmetrische Aryl-Aryl- und Aryl-Alkylthioketone in einfacherer Weise als bisher darzustellen sind. Für den Versuch, das Infrarotspektrum von Thiobenzoylchlorid zu deuten, wurden die Spektren von Benzoylchlorid, Phosgen, Thiophosgen und Thiobenzophenon zum Vergleich herangezogen. Für diese sind in der Literatur folgende charakteristische Absorptionen zu finden:

	C—Cl-Valenz-Schw.	C=S	γ-CH-Schw.
Benzoylchlorid ⁹⁾	880 cm ⁻¹		779 cm ⁻¹
Phosgen ¹¹⁾	849 cm ⁻¹		
Thiophosgen ¹⁰⁾ ¹¹⁾	812 cm ⁻¹	1121 cm ⁻¹	
Thiobenzophenon ¹²⁾		1207 cm ⁻¹	

⁹⁾ F. SEEL u. J. LANGER, Chem. Ber. **91**, 2553 (1958).

¹⁰⁾ J. I. JONES, W. KYNASTON u. J. L. HALES, J. chem. Soc. (London) **1957**, 614.

¹¹⁾ L. BOURNELLE, Acad. roy. Belgique, Cl. Sci., Mém., Collect. 8°.

¹²⁾ N. LOZAC'H u. G. GUILLOUZO, Bull. Soc. chim. France **1957**, 1221.

Thiobenzoylchlorid (II) absorbiert stark und breit bei 850 cm^{-1} (C—Cl) und 770 cm^{-1} (γ -C—H). Ferner sind Banden bei 1164 cm^{-1} (schwach) und 1253 cm^{-1} (sehr stark und breit) vorhanden, die beide im IR-Spektrum des Benzoylchlorids fehlen. Wir ordnen versuchsweise die letztere Bande der C=S-Absorption zu. Die IR-Spektren der Thiobenzoesäureäthyl- und Thiobenzoesäurephenylester zeigen im Bereich von 1200 bis 1300 cm^{-1} Absorptionen, die mit denen übereinstimmen, die SMITH⁷⁾ für einige ungesättigte Thionbenzoesäureester angibt. Da sie im Spektrum des Dithiobenzoesäurephenylesters fehlen, könnten sie auf C—O—C-Valenzschwingungen zurückzuführen sein. Die Banden im Gebiet von 1000 bis 1080 cm^{-1} harmonieren ebenfalls mit den Angaben von SMITH (vgl. exp. Teil).

Thiobenzoylcyanid (I) aus II

Acylcyanide sind aus Säurehalogeniden und Blausäure bzw deren Salze zugänglich¹³⁾. Obwohl Thiobenzoylchlorid (II) sonst träger als Benzoylchlorid reagiert, setzt es sich mit wasserfreier Blausäure in Äther-Pyridin-Lösung bereits bei 0° in stürmischer Reaktion unter völliger Verharzung um. Benzoylchlorid wird unter diesen Bedingungen glatt zum Benzoylcyanid substituiert. Auch CuCN reagiert mit II ohne Lösungsmittel bereits in der Kälte heftig und läßt das Reaktionsgemisch schwarz werden. In benzolischer Lösung hat man die Umsetzung aber unter Kontrolle und kann nach der Aufarbeitung ein braunrotes, eigenartig riechendes Öl isolieren, aus dem sich nach einiger Zeit weiße Nadeln von trans-Dicyanostilben (III) ausscheiden. (Identifiziert u. a. durch Mischschmelzpunkt mit dem aus Benzylcyanid und Schwefel gewonnenen Produkt.)

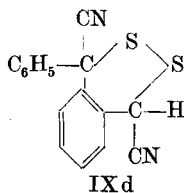
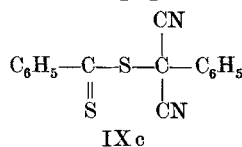
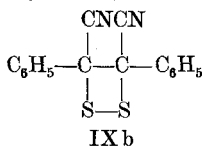
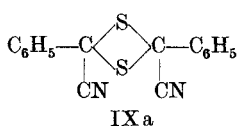
Auch bei der exotherm ablaufenden Umsetzung von II mit Kaliumcyanid in wäßrig-azetonischer Lösung entsteht dieses braunrote Öl, aber kein Dicyanostilben (III). Vielmehr scheidet sich eine im reinen Zustand nahezu farblose Substanz vom Schmp. 128° und der Bruttoformel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ ab, die nach den Folgereaktionen, den IR- und RAMAN-Spektren und der Entschwefelung mit RANEY-Nickel das dimere Thiobenzoylcyanid der Formel IXa ist. Eine analoge Struktur gilt u. a. auch für dimeres Thiophosgen als bewiesen¹⁰⁾¹⁴⁾.

IXa ist offensichtlich gleichberechtigtes Nebenprodukt dieser Reaktion, da es aus dem nachfolgend zu beschreibenden Monomeren nicht zu erhalten ist und niemals bei der Umsetzung von II mit CuCN beobachtet wurde. Charakteristisch für IXa ist seine schwere Verseifbarkeit. Vielstündiges Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure oder

¹³⁾ Vgl. J. THESING, D. WITZEL u. A. BREHM, *Angew. Chem.* **68**, 425 (1956).

¹⁴⁾ A. SCHÖNBERG u. A. STEPHENSON, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 567 (1933).

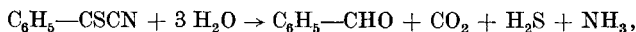
25proz. Schwefelsäure bleiben ohne Wirkung. Erst durch 24stündiges Kochen mit 15proz. KOH werden 2 Äquivalente Ammoniak in Freiheit gesetzt. Beständig ist IX auch gegen Oxydationsmittel wie H_2O_2 und KMnO_4 .



Erhitzen mit trockenem RANEY-Nickel unter Stickstoff auf 140° führt in erster Linie zur Verkohlung. Es können jedoch NH_3 und geringe Mengen Stilben nachgewiesen werden. Das RAMAN-Spektrum (aufgenommen von einer 30proz. Lösung in Dimethylformamid) zeigt keinerlei Anzeichen für die Anwesenheit einer Disulfidgruppe. Im IR-Spektrum sind keine Banden für aromatische o-Disubstitution vorhanden. Die genannten Gründe sprechen gegen die Strukturen IX b bis IX d. IX c wäre das Analogon zum dimeren Benzoylcyanid. Eine IX d entsprechende Struktur wurde kürzlich für dimeres Thiofluorenon bewiesen¹⁵⁾.

Das sowohl mit CuCN als auch mit KCN erhaltene braunrote Öl erwies sich als rohes monomeres Thiobenzoylcyanid (I). Dieses ist oberhalb 150° thermolabil und geht beispielsweise beim Versuch der Vakuumdestillation unter Abspaltung von Schwefel in Dicyanostilben (III) über, besonders leicht bei Gegenwart von Kupfersalzen. Eine spontane Entschwefelung bei Raumtemperatur ist weder beim Aufbewahren des Öles noch in Lösungsmitteln zu beobachten. Der Übergang von I in III ist demnach nicht mit der von BÄHR und SCHLEIZER¹⁶⁾ gefundenen Entschwefelung der Cyandithioameisensäure vergleichbar und dieser experimentell gesicherte Fall daher immer noch einmalig¹⁷⁾.

Während bei der alkalischen Hydrolyse von I viel Benzaldehyd, Benzoesäure, NH_3 , beim Ansäuern H_2S und CO_2 , aber nur wenig HCN entstehen, entsprechend der Bruttogleichung

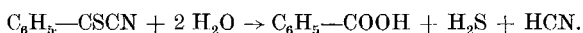


¹⁵⁾ A. SCHÖNBERG, K. H. BROSOWSKI u. E. SINGER, Chem. Ber. **95**, 1910 (1962).

¹⁶⁾ G. BÄHR u. G. SCHLEIZER, Chem. Ber. **88**, 1771 (1955); **90**, 438 (1957).

¹⁷⁾ Vergleichbar sind höchstens die Verhältnisse bei einigen Thiopyronen: F. ARNDT u. P. NACHTWEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2406 (1923); (mit E. SCHOLZ) **57**, 1903 (1924); (mit J. PUSCH) **58**, 1644 (1925).

werden im sauren Gebiet vorrangig Benzoesäure, H_2S und Blausäure neben NH_3 und CO_2 gebildet:



Beim Stehen an der Luft oder in ätherischer Lösung spaltet I auch in der Kälte merklich Blausäure ab, was wahrscheinlich durch Wasserspuren verursacht wird. Dabei geht die Substanz in ein weinrotes, noch nicht identifiziertes Pulver der Bruttoformel $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{S}_3\text{N}$ (Schmp. 177°) über, das gegen konzentrierte Chlorwasserstoffsäure und 10proz. NaOH beständig ist. Das linienarme IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt keine Cyanidbanden mehr. Wir versuchten, I unter Luftabschluß durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I (MERCK) sowie an Silikagel mit verschiedenen Lösungsmitteln, insbesondere Chloroform und Aceton zu reinigen. Bei gutem Durchlauf resultierten zähe, nach Blausäure riechende Öle, deren Stickstoffwerte z. T. erheblich unter dem theoretischen Wert für Thiobenzoylcyanid lagen. Wir konnten daher I nur als Rohprodukt fassen. Die Spektren wurden von der Analytischen Abteilung unseres Institutes aufgenommen und von den Herren Dr. R. GLUCH und J. FABIAN ausgewertet.

IR-Gerät: UR 10 VEB Carl Zeiss, Jena

UV-Gerät: SF 4 Optica Milano.

Beschreibung der Versuche

trans-Dicyanostilben (III) und Dicyanodibenzyl (IV) aus Benzylcyanid und Schwefel

100 g frisch destilliertes Benzylcyanid wurden mit 10 g Schwefel 4,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach völliger Auflösung des Schwefels begann die H_2S -Entwicklung bei 175° . Mit trockenem Stickstoff wurde der Schwefelwasserstoff zur quantitativen Bestimmung in Bleiacetatlösung getrieben (durchschnittlich 55 g PbS , entsprechend 7,3 g (73% d. Th.) des eingesetzten Schwefels). Nach Kühlung der schwarzbraunen Reaktionsmischung auf -6° schied sich ein Kristallbrei aus, der zweimal mit Methanol gewaschen wurde. Rohausb. 12—13 g (30—35% d. Th., bezogen auf Schwefel). Aus dem Rohprodukt löste man mit 150 cm^3 Benzol das Dicyanostilben (III) heraus, entfernte das Lösungsmittel und kristallisierte mehrmals bei Gegenwart von Aktivkohle aus Äthanol um. Ausbeute 3,5 bis 4 g III (etwa 10% d. Th. bezogen auf 10 g Schwefel). Längeres Kochen oder Vergrößerung der Schwefelmenge führten zu völliger Verharzung. Schmp. $160\text{—}161^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (230,2): ber.: C 83,48; H 4,34; N 12,17;
gef.: C 83,06; H 4,34; N 12,13.

Mol.-Gew. (Kryoskop. in Benzol): gef. 222

Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde aus wenig Chloroform umkristallisiert und lieferte IV in weißen Nadeln vom Schmp. $238\text{—}239^\circ$. Ausbeute jeweils etwa 0,3 g (1% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (232,2): ber.: C 82,73; H 5,20; N 12,06;
gef.: C 83,08; H 5,31; N 12,17.

Mol.-Gew. (Kryoskop. in Benzol): gef. 228.

Einwirkung von Schwefel auf Benzylcyanid bei 190°

Im Ölbad erhitzte man jeweils 100 g Benzylcyanid und 10 g Schwefel 55 Stunden auf 190° und leitete den freiwerdenden Schwefelwasserstoff mit trockenem Stickstoff in eine Bleiacetatlösung zur quantitativen Bestimmung ein. Ausbeute 79 g PbS (entsprechend 50% des eingesetzten Schwefels). Das im Kühlschrank zäh gewordene Reaktionsgemisch ergab nach Zusatz von 100 cm³ Benzol und Filtration 4,5 g eines dunkelroten Produktes. Die Reinigung erfolgte durch Extraktion mit Benzol. Der Schmelzbereich der so behandelten Substanz lag zwischen 344 und 350°. Eine aus viel Chloroform umkristallisierte Probe schmolz bei 354 bis 357°. Durch Hochvakuumsublimation ($5 \cdot 10^{-14}$ Torr, 330°) entstanden dunkelrubinrote Nadeln vom Schmp. 360—365°.

Die schwefelfreie Substanz enthielt je nach Reinigungsverfahren 7—8% Stickstoff, 5,65—5,82% Wasserstoff und 85—87% Kohlenstoff. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes war wegen der geringen Löslichkeit nicht möglich. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Polymerisat. Spektren in I. c. 2).

Thiobenzoylcyanid (I)

a) 12 g des nachstehend beschriebenen Thiobenzoylchlorids (II) und 6 g CuCN wurden in 50 cm³ Benzol 7 Stunden unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum verblieb ein rohes, Dicyanostilben (III) enthaltendes Thiobenzoylcyanid (I), aus dem die Hauptmenge von III nach etwa 24 Stunden bei 0° auskristallisierte (0,1—0,3 g).

b) Zu einer Lösung von 10 g KCN in 15 cm³ Aceton und 25 cm³ Wasser wurden unter Rühren bei aufgesetztem Rückflußkühler 12 g Thiobenzoylchlorid (II) getropft. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war (etwa nach 30 Minuten), versetzte man mit 20 cm³ Äther und trennte von der wäßrigen Schicht. Nach Abfristen des in der Kälte ausfallenden unten näher beschriebenen Dimeren IX und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verblieben jeweils 5 g Monomeres I (entsprechend 44% d. Th., bezogen auf II).

Charakterisierung von I durch Folgereaktionen. Die Analysenwerte des leicht zersetzlichen I schwankten je nach Aufbewahrungsdauer und Vorbehandlung.

$C_8H_5N_2S$ (147,2) ber.: C 65,30; H 3,41; N 9,52; S 21,78;
z. B. gef.: C 63,70; H 3,64; N 7,48; S 17,60.

Die Analyse wurde von einer Probe durchgeführt, bei der das Reaktionsgemisch nach Abklingen der Reaktion noch eine halbe Stunde unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt worden war (deutlicher HCN-Geruch).

Der Versuch, I bei 0,3 Torr zu destillieren brachte Zersetzung und Druckenstieg. Im Kühler kristallisierte III. Nach mehrwöchigem Stehen von 3 g I im Kühlschrank unter Stickstoff hatten sich 2 g weinrote, glitzernde Kristalle abgeschieden, die nach Auflösen in Dioxan und Ausfällen mit Methanol scharf bei 177° schmolzen.

$C_{22}H_{15}NS_3$ (389,5) ber.: C 67,82; H 3,88; N 3,59; S 24,69;
gef.: C 67,96; H 3,87; N 3,58; S 24,15.

Mol.-Gew. (in Campher): gef. $401 \pm 7\%$.

Dimeres Thiobenzoylcyanid (1,4-Diphenyl-1,4-dicyano-dithiacyclobutan (IX a))

Bei der Herstellung von I unter b) als Nebenprodukt. Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkristallisation aus Äthanol oder Eisessig. Ausbeute 4,0—4,5 g (35—39%

d. Th., bezogen auf II). Weiße Rhomben oder Fächer vom Schmp. 128—128,3°, die in Benzol, Chloroform, Essigester und Azeton löslich, in Äther schwer löslich sind.

$C_{16}H_{10}N_2S_2$ (294,4) ber.: C 65,30; H 3,41; N 9,52; S 21,78.

gef.: C 65,68; H 3,72; N 9,48; S 22,21.

Mol.-Gew. (isotherme Dest.): gef. 300.

Thiobenzoylchlorid (II)

In Anlehnung an die Literatur⁴⁾ mit jeweils 106 g Dithiobenzoesäure und 160 g Thionylchlorid p. A.

Vor der Destillation an der Ölpumpe muß das Reaktionsgemisch eine genügende Zeit zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum auf dem Wasserbad erwärmt werden. Da sich die entstandene Anlagerungsverbindung aus Thiobenzoylchlorid und S_2Cl_2 erst bei stärkerem Erhitzen im Feinvakuum in die beiden Komponente zersetzt, muß durch Einbau einer genügend langen Kolonne für eine gute Trennung bereits bei der ersten Destillation gesorgt werden. Alle Arbeiten werden unter Stickstoff durchgeführt. Keinesfalls darf der Druck über 2 Torr steigen. Sdp. 60—65° bei 0,1 Torr. Reinigung durch mehrfache Destillation; Aufbewahrung unter Inertgas. Ausbeute: 70—85 g (65—80% d. Th., bezogen auf Dithiobenzoesäure).

Thiobenzamide (VI) aus II und Aminen

Jeweils 6,24 g Thiobenzoylchlorid (II) wurden in 30 cm³ Äther gelöst und unter Außenkühlung und Rühren mit 0,08 Mol des Amins versetzt. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei 0° stehen blieb, filtrierte man vom Aminhydrochlorid ab und arbeitete die ätherische Lösung wie üblich auf.

N,N-Dimethyl-thiobenzamid (VIa)

Mit verflüssigtem Dimethylamin. VIa erstarrte erst nach der Destillation im Vakuum. Zur weiteren Reinigung wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 4,6 g (69% d. Th.). Schmp. 67°; Sdp. 180—186° bei 18 Torr. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem Material. UV-Spektrum (in Cyclohexan, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$)¹⁸⁾: 230 (4,07), 249 (3,94), 258 (3,90), 396 (2,47).

N-n-Butyl-thiobenzamid (VIb)

Mit n-Butylamin. Reinigung durch sorgfältige Destillation. Ausbeute 6,5 g (85% d. Th.). Gelbes Öl vom Sdp. 155—164°/0,6—0,7 Torr. UV-Spektrum (in Methanol): 233 (3,97), 284 (3,66).

$C_{11}H_{15}NS$ (193,3) ber.: N 7,24; S 16,58;
gef.: N 7,00; S 16,62.

N,N-(Di-n-butyl)-thiobenzamid (VIc)

Mit Dibutylamin. Ausbeute 8,2 g (82% d. Th.). Oranges Öl vom Sdp. 139—148° bei 0,2 Torr. UV-Spektrum (in Methanol): 282 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,87).

$C_{15}H_{23}NS$ (249,4) ber.: C 72,23; H 9,29; N 5,61; S 12,85;
gef.: C 71,68; H 9,12; N 5,77; S 12,19.

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): gef. 241.

¹⁸⁾ Vgl. J. SANDSTRÖM, Acta chim. Scand. **16**, 1616 (1962).

Thiobenzpiperidid (VI d)

Mit Piperidin. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 63—64° (aus Äther-Petroläther). Ausbeute 6,4 g (78% d. Th.). Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem Material. UV-Spektrum (in Cyclohexan, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 232 (4,02), 253 sh (3,91), 259 (3,88), 293 (3,94), 398 (2,46).

Thiobenzanilid (VI e)

Mit Anilin. Ausbeute 4,95 g (58% d. Th.). Dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 101—102° (aus 80 proz. Essigsäure). Mit authentischem Material übereinstimmend. UV-Spektrum (in Cyclohexan, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 242 (4,20), 321 (3,95), 439 (2,42).

Thiobenzoessäureäthylester (VII a)

6,24 g (0,04 Mol) II wurden langsam zu einer Lösung von 0,92 g Natrium in 15 cm³ absolutem Alkohol getropft und das Gemisch dabei mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion und Abziehen des Alkohols wurde über eine Kolonne destilliert. Gelbes Öl vom Sdp. 57—65° bei 0,8 Torr. Ausbeute 5,8 g (87% d. Th.). Der Ester kann auch durch Erhitzen von II mit absolutem Alkohol erhalten werden. Es muß aber sorgfältig unter Stickstoff gearbeitet werden, da sich VII a bei Berührung mit Luft zu Benzoessäureäthylester oxydiert.

Charakteristische Absorption im IR-Spektrum [cm^{-1}]: 1278 (s), 1240 (s), 1080 (m), 1055 (m), 1032 (m).

Thiobenzoessäurephenylester (VII b)

6,24 g (0,04 Mol) II wurden zu einer Lösung von 3,76 g (0,04 Mol) Phenol in 20 cm³ frisch destilliertem Pyridin getropft und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Im Kühlschrank kristallisierte Pyridinhydrochlorid aus. Nach dem Filtrieren entfernte man das Pyridin im Vakuum, nahm den Rückstand in Äther auf, reinigte die Lösung nacheinander mit verdünnter HCl, NaOH und Wasser und trocknete mit CaCl_2 . Reinigung durch Fraktionieren im Feinvakuum unter Stickstoff. Gelbes Öl vom Sdp. 92°/0,1 Torr bzw. 127°/23 Torr. Ausbeute 6,6 g (77% d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}$ (214,3) ber.: C 72,87; H 4,70; S 14,96;
gef.: C 72,23; H 4,78; S 15,49.

Charakteristische Absorptionen im IR-Spektrum [cm^{-1}]: 1279 (s), 1200 (s), 1076 (m) 1030 (m), 1017 (m).

UV-Spektrum (in Cyclohexan, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 219 (4,07), 237 (3,92), 288 (4,03), 441 (1,96).

Dithiobenzoessäurephenylester (VII c)

Analog VII b aus 6,24 g II und 4,4 g Thiophenol. Blutrotes Öl vom Sdp. 145—150°/1 Torr unter Zersetzung. Ausbeute 6,9 g (75% d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_2$ (230,4) ber.: S 27,84;
gef.: S 27,71.

Charakteristische Absorptionen im IR-Spektrum [cm^{-1}]: 1080 (m), 1052 (m), 1030 (m).

Thiobenzophenon (VIII)

Zu einer Lösung von 4,5 g Thiobenzoylchlorid (II) in 20 cm³ thiophenfreiem Benzol wurden langsam 8 g trockenes AlCl₃-Pulver gegeben und ein langsamer Stickstoffstrom zunächst bei 60° durch den Reaktionskolben geleitet. Nach etwa 2 Stunden erhitzte man noch eine halbe Stunde unter Rückfluß und ließ das Gemisch einige Stunden stehen. Die zähe, dunkelrote Flüssigkeit zersetzte man mit Eis und extrahierte die blaue organische Phase mit Äther. Das Thiobenzophenon wurde dann im Ölpumpenvakuum über eine Kolonne fraktioniert und durch Umkristallisation aus Petroläther (Schmp. 53—54°) gereinigt. Kp._{0,06-0,07} 129—133°. Ausbeute 3,1 g (54% d. Th.). Auf bekannte Art war aus VIII und 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter H₂S-Entwicklung das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzophenons vom Schmp. 237° erhältlich.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1963.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 166/63