

Dass *Treadwell* und *Koch* das Sublimat bloss beim Arbeiten unter starkem Minderdruck erhielten, lässt sich wohl durch das Eindringen feuchter Luft erklären (an ihrem Apparat befanden sich, wie aus der Figur ersichtlich, Gummiligaturen).

Für schwer zersetzbare Fluoride eignet sich diese Methode nicht. In einem aus wässriger Flussäure und Bleikarbonat hergestellten, geschmolzenen *Bleifluorid* wurde mit der beschriebenen Methode ein Gehalt von bloss 65%  $\text{PbF}_2$  gefunden, trotz feiner Pulverisierung und mehrfachem Aufkochen bei der Zersetzung. Wurde dagegen das Fluorid durch achtstündiges Erhitzen in einer Platinschale mit 2-n. Natronlauge gelöst, hierauf verdünnt und in der Hitze langsam unter Rühren mit Schwefelsäure neutralisiert, so fällt Bleisulfat aus, und im eingedampften Filtrat findet sich das Fluor an Natrium gebunden. Der wasserfreie Rückstand ergab einen Fluorgehalt entsprechend 89,6%  $\text{PbF}_2$ .

Herrn Prof. *Fichter* bin ich für die Anregung zu diesen Versuchen sehr zu Dank verpflichtet.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

---

## Ueber Thiobenzoylchlorid

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart.<sup>1)</sup>

(16. X. 20.)

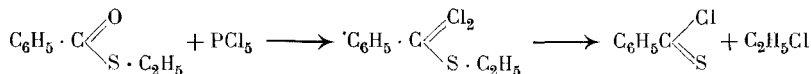
Thiosäurechloride hatten für uns Interesse, weil wir hofften, sie zur Darstellung von Thioketenen verwenden zu können. Ausser Thiophosgen sind bisher keine weiteren Vertreter dieser Körperklasse bekannt<sup>2)</sup>. Bei den ersten Versuchen zu ihrer Darstellung wurden Thiol-ester mit Phosphorpentachlorid behandelt; man sollte so aus dem Dithiol-oxalester das Dithio-oxalylchlorid erhalten,

---

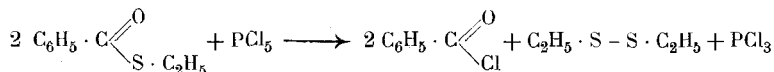
<sup>1)</sup> Vergl. *J. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

<sup>2)</sup> Vergl. das Produkt aus  $\text{C}_2\text{S}_3$  und Brom, *Stock* und *Praetorius*, B. 45, 3569 (1912).

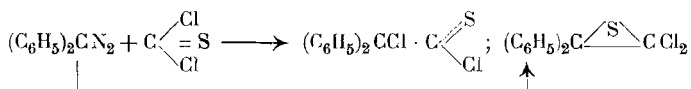
den Ausgangskörper für das interessante  $S = C = C = S$ ; der Thiolbenzoësäure-ester sollte das Thiobenzoylchlorid liefern:



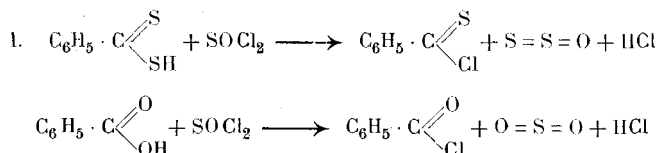
Auf diese Weise bilden sich aber keine Thiosäurechloride; die Umsetzung verläuft beim Thiolbenzoësäure-ester vielmehr nach folgender Gleichung:



Wir hofften weiter, aus Thiophosgen und Diazokörpern zu Thiosäurechloriden zu kommen. Statt dessen erhielten wir Äthylensulfidderivate, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt ist <sup>1)</sup>:



Um letztere Reaktion aufklären zu können, war es nötig, einfache Thiosäurechloride kennen zu lernen. So wandten wir uns der Darstellung des Thiobenzoylchlorids zu. Aus der bekannten Phenyl-carbithiosäure (Dithiobenzoësäure) <sup>2)</sup> und Phosphorpentachlorid lässt es sich nicht gewinnen. In schlechter Ausbeute entsteht es aus dieser Säure mit Oxalylchlorid. Leicht und in guter Ausbeute wird es dagegen mit Thionylchlorid erhalten. Formuliert man die Reaktion analog der Umsetzung der Benzoësäure mit Thionylchlorid, so sollte man  $S = S = O$  entsprechend  $O = S = O$  erhalten.



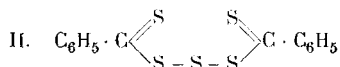
Dieses  $S_2O$  entsteht nicht. Die Umsetzung verläuft ziemlich kompliziert über eine Reihe von Zwischenprodukten, durch deren Zersetzung bei höherer Temperatur sich das Thiobenzoylchlorid bildet <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. nachstehende Mitteilung.

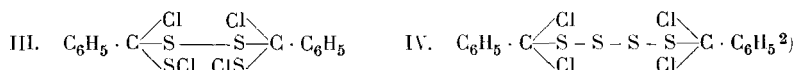
<sup>2)</sup> Houben, B. **39**, 3224 (1906).

<sup>3)</sup> M. M. Richter, B. **49**, 1026 (1916), hat aus Xanthogenaten +  $SOCl_2$  gemischte Anhydride erhalten; derartige Körper dürften auch hier primär entstehen.

Das S<sub>2</sub>O — respektive die Zwischenprodukte — zerfällt dabei in SO<sub>2</sub> und Schwefel, der im Destillationsrückstand nachgewiesen wurde. Dieser Schwefel (oder auch das S<sub>2</sub>O selbst) kann zu einer Reihe von Nebenreaktionen Anlass geben. So konnten wir beim Arbeiten in der Kälte ein Sulfid folgender Zusammensetzung isolieren:



Der Schwefel (ev. S<sub>2</sub>O) setzt sich weiter mit Thionylchlorid unter Bildung von Schwefelchlorür um; dieses reagiert mit Thiobenzoylchlorid. Es konnte ein festes farbloses Anlagerungsprodukt aus 2 Mol. Thiobenzoylchlorid und 1 Mol. Schwefelchlorür hergestellt werden, dem man eine von folgenden Formeln III oder IV zuschreiben kann <sup>1)</sup>:

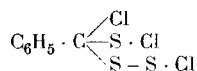


Bei höherem Erhitzen zersetzt sich dasselbe in seine Komponenten. Die Reindarstellung des Thiobenzoylchlorids ist erschwert, weil beide Körper sich beim Abkühlen wieder rasch vereinigen.

Für die Darstellung des Thiobenzoylchlorids ist weiter zu beachten, dass es sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Schwefelchlorür zersetzt, das sich mit unverändertem Thiobenzoylchlorid zu dem genannten Anlagerungsprodukt vereinigt.

Das Thiobenzoylchlorid, eine blautichig-rote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, zeigt die normalen Reaktionen eines Säurechlorids. Mit Anilin entsteht in heftiger Reaktion das gelbe Thio-benzanilid, mit Alkohol der tiefgelbe Thion-benzoësäure-ester, mit Merkaptan der hellrote Dithio-benzoësäure-ester (Phenyl-carbi-

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich entsteht auch ein flüssiges Anlagerungsprodukt aus 1 Mol. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1 Mol. Thiobenzoylchlorid, dem man folgende Formel geben kann:



<sup>2)</sup> Diese Formel ist weniger wahrscheinlich als Formel III.

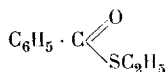
thio-ester) <sup>1)</sup>. Diese beiden Ester haben einen sehr unangenehmen Geruch.

Es ist interessant, die Farbe der verschiedenen Thio-carbonylverbindungen zu vergleichen. Der Einfluss des Substituenten auf die Farbe tritt hier bei der stark chromophoren Gruppe besonders deutlich auf. Zum Vergleiche sind die entsprechenden  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Nitrosoverbindungen in folgende Tabelle aufgenommen.

$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ blau	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{O} \end{array}$ gelb	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{O}$ grün
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ blautichig rot	$\begin{array}{l} \text{Br} - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{Br} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ gelb	$\text{Cl} - \text{N} = \text{O}$ rot
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ hellrot	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ hellgelb	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} - \text{N} = \text{O}$ rot <sup>2)</sup>
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ tiefgelb	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \end{array}$ farblos	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{N} = \text{O}$ farblos
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ gelb	$\begin{array}{l} \text{NH}_2 - \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{NH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array}$ farblos	$\text{R}_2\text{N} - \text{N} = \text{O}$ farblos

*Kauffmann* <sup>3)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Amido- und Hydroxylgruppe, die auxochromen Gruppen, in direkter Bindung mit Chromophoren, die Farbe erhöhen. Nach dieser Zusammenstellung üben die SH-Gruppe, resp. die S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe und das Halogenatom eine viel schwächer farberhöhende Wirkung aus. Die Wirkung der chromophoren Gruppe tritt also hier stärker

<sup>1)</sup> Der Thiol-benzoësäureester, der aus Benzoylchlorid und Merkaptan nach der *Schotten-Baumann*'schen Reaktion sehr leicht hergestellt werden kann, ist, entgegen den Literaturangaben, als Benzoylderivat völlig farblos.



vergl. *J. Obermeyer*, B. **20**, 2922 (1887); *Seifert*, J. pr. [2] **31**, 471 (1885).

<sup>2)</sup> Vergl. *S. Tasker* und *O. Jones*, C. **1910**, I. 610.

<sup>3)</sup> *H. Kauffmann*, Farbe und Konstitution, S. 27. Verl. *Enke*, Stuttgart (1904).

hervor. So sind auch Thiophosgen und die Tri-thiokohlensäureester stärker farbig als Thion-kohlensäure-ester und Thioharnstoff<sup>1)</sup>.

Der eine von uns hat weiter darauf aufmerksam gemacht, dass mit der Erhöhung der Farbe eine Verringerung der Reaktionsfähigkeit Hand in Hand geht<sup>2)</sup>. In den Säurehaloïden resp. Thiosäurehaloïden sollte demnach die C=O resp. C=S-Gruppe reaktionsfähiger sein, als in den sonstigen Säurederivaten; dies könnte die grössere Reaktionsfähigkeit der Säurehaloïde im Vergleich zu den Estern und Säureamiden erklären. Entsprechend beobachtet man weiter, dass Thiobenzoylchlorid durch Autoxydation leicht in Benzoylchlorid übergeht, während der Thionbenzoësäure-ester unter den gleichen Bedingungen nicht autoxydiert wird.

Über die Umsetzung mit Thiobenzoylchlorid mit Diazokörpern wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

Es sei noch erwähnt, dass aus der p-Tolyl-carbithiosäure das Thiotoluylsäurechlorid auf analoge Weise erhalten wurde.

### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung von Thiobenzoylchlorid.*

Als Ausgangsmaterial diente Phenyl-carbithiosäure (Dithiobenzoësäure), die nach den Angaben von *Houben* dargestellt wurde<sup>3)</sup>.

Wir erhielten die Säure in der Regel in einer Ausbeute von 45—50%, während *Houben* 70% angibt. Die Säure wurde meist nicht weiter gereinigt, sondern die konzentrierte ätherische Lösung mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt. Bei einer grossen Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass es zur Gewinnung von guten Ausbeuten am günstigsten ist, die Reaktion nicht etwa möglichst gelind in der Kälte vorzunehmen, sondern

---

<sup>1)</sup> Auch bei Chloriden, resp. Bromiden ungesättigter Säuren macht man die gleiche Beobachtung. Das Zimmtsäurebromid ist gelb im Gegensatz zu den farblosen Zimmtsäureestern oder Amidien. Vergl. *H. Hirzel*, Diss 1916, S. 30. Cinnameryl-malonsäurechlorid ist nach den Beobachtungen von *H. Schneider* im hiesigen Laboratorium tief gelb, die Ester der Säure dagegen nur schwach gelb.

<sup>2)</sup> *H. Standinger*: Die Ketene (Verl. *Enke*, Stuttgart) S. 106 und B. **42**, 4249 (1909).

<sup>3)</sup> *Houben*, B. **39**, 3224 (1906).

mit recht konzentrierter Lösung in der Wärme zu arbeiten<sup>1)</sup>. 53 gr Phenyl-carbithiosäure in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, wurde unter Durchleitung von trockenem Kohlendioxyd<sup>2)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur mit 80 gr Thionylchlorid (ber. 39,9 gr) versetzt<sup>3)</sup>; es tritt sofort lebhafte Reaktion unter Salzsäure- und Schwefeldioxydbildung ein<sup>4)</sup>. Dann wurde ca. sieben Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und dabei zuletzt Äther und überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Die Farbe des Reaktionsproduktes, die am Anfang der Reaktion von rotviolett in hellrot übergang, war schliesslich braunrot.

Die dicke ölige Flüssigkeit wurde dann noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 50° im absoluten Vakuum erhitzt; dabei werden Thionylchlorid und ganz geringe Mengen von Schwefelchlorür entfernt. Die Ölbadtemperatur wird auf 150° gesteigert, unter lebhaftem Schäumen tritt eine starke Zersetzung des Reaktionsproduktes ein, und Thiobenzoylchlorid, mit Schwefelchlorür gemischt, destilliert über. Das im absoluten Vakuum flüchtige Schwefelchlorür wird grösstenteils in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert, während das Thiobenzoylchlorid in der ersten, nicht gekühlten Vorlage sich ansammelt. Durch allmähliches Steigern der Ölbadtemperatur bis 240° wurden 41,3 gr des Rohproduktes erhalten, das bei 1 mm Druck zwischen 80—120° siedet, Ausbeute ca. 75%; doch enthält dieses Rohprodukt noch ziemlich reichlich die nachher beschriebene Verbindung von Schwefelchlorür und Thiobenzoylchlorid gelöst. In der auf -80° gekühlten Vorlage haben sich ca. 3—4 cm<sup>3</sup> Schwefelchlorür kondensiert. Im Kolben bleibt ein beträchtlicher Rückstand, aus dem durch höheres Erhitzen Schwefel abdestilliert.

Zur Reinigung muss das rohe Thiobenzoylchlorid mehrmals (ca. vier bis fünf Mal) im absoluten Vakuum destilliert werden; zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da es sich bei höherer Temperatur unter Schwefelchlorürbildung zersetzt. Bei diesen wieder-

---

1) Genauere Angaben über die verschiedenen Versuche finden sich in der Diss. von *J. Siegwart*, Zürich 1917, auf die wegen der Einzelheiten hingewiesen werden muss.

2) Das Thiobenzoylchlorid ist autoxydabel.

3) Der grosse Ueberschuss von Thionylchlorid ist notwendig, weil dasselbe vermutlich mit dem S<sub>2</sub>O unter Bildung von Schwefelchlorür reagiert.

4) Die entweichenden Gase wurden bei verschiedenen Versuchen genau geprüft, in keinem Fall konnte die Bildung von S<sub>2</sub>O nachgewiesen werden.

holten Destillationen sammelt sich das Schwefelchlorür in der auf  $-80^{\circ}$  gekühlten Vorlage an.

Das reine Thiobenzoylchlorid destilliert bei 0,2 mm zwischen  $60-65^{\circ}$ . Es ist eine tiefrotviolette, leicht bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich in zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Röhrcchen einige Monate ohne Zersetzung aufbewahren lässt. Bei jahrelangem Stehen wird die Flüssigkeit dickflüssig und rotbraun; die Zersetzungsprodukte sind aber noch nicht untersucht.

I.	0,1569 gr Subst. gaben	0,3099 gr $\text{CO}_2$ und	0,0456 gr $\text{H}_2\text{O}$
II.	0,2138 gr Subst. gaben	0,4174 gr $\text{CO}_2$ und	0,0596 gr $\text{H}_2\text{O}$
III.	0,3846 gr Subst. gaben	0,3571 gr AgCl	
IV.	0,2257 gr Subst. gaben	0,2102 gr AgCl	
V.	0,2639 gr Subst. gaben	0,3807 gr $\text{BaSO}_4$	
$\text{C}_7\text{H}_5\text{SCl}$	Ber. C 53,65	H 3,22	S 20,48 Cl 22,64 %
	Gef. „ 53,87; 53,24	„ 3,25; 3,12	„ 19,82 „ 22,98; 23,03 %

*Thiobenzoyl-trisulfid* (vgl. Formel II).

Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurde eine grosse Reihe von Versuchen unternommen; dabei sollten die Zwischenprodukte bei der Thiobenzoylchloridbildung isoliert werden<sup>1)</sup>. Lässt man Dithio-benzoësäure und Thionylchlorid in ätherischer Lösung langsam miteinander reagieren, so konnte bei einer Reihe von Versuchen (nicht immer) an der Kolbenwand die Ausscheidung von Krusten von violetten Krystallen beobachtet werden, die nach Analyse aus obigem Produkt bestehen. Bei längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit gehen die Krystalle in eine zähflüssige Masse über, die beim Destillieren Thiobenzoylchlorid liefert.

Ebenso wird Thiobenzoylchlorid erhalten, wenn man das reine Thiobenzoyl-trisulfid mit Thionylchlorid erhitzt; möglicherweise stellt deshalb der obige Körper ein Zwischenprodukt bei der Reaktion dar.

I.	0,1231 gr Subst. gaben	0,2231 gr $\text{CO}_2$ und	0,0333 gr $\text{H}_2\text{O}$
II.	0,1322 gr Subst. gaben	0,2399 gr $\text{CO}_2$ und	0,0357 gr $\text{H}_2\text{O}$
III.	0,1171 gr Subst. gaben	0,4066 gr $\text{BaSO}_4$	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_5$	Ber. C 49,64	H 2,98	S 47,40 %
	Gef. „ 49,43; 49,49;	„ 3,03; 3,02	„ 47,68 %

<sup>1)</sup> Ueber diese Versuche soll hier nicht weiter berichtet werden, sie finden sich zum Teil in der Diss. *J. Siegwart* wiedergegeben.

*Thiobenzoylchlorid und Schwefelchlorür* (vgl. Formeln III und IV).

Wie erwähnt, entsteht bei der Umsetzung von Dithio-benzoësäure mit Thionylchlorid als Nebenprodukt in reichlicher Menge Schwefelchlorür. Dieses lagert sich an Thiobenzoylchlorid an; wahrscheinlich bildet sich zuerst aus je einer Molekel der Komponenten ein Anlagerungsprodukt, das flüssig ist und bisher nicht in reinem Zustand isoliert wurde. Weiter entsteht ein festes Produkt aus zwei Molekeln Thiobenzoylchlorid und einer Molekel Schwefelchlorür, dem wahrscheinlich eine der oben erwähnten Formeln zukommt. Diesen Körper kann man durch Vermischen der Komponenten herstellen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Die anfangs tiefrote Farbe der Mischung hellt sich allmählich auf, und nach zweistündigem Stehen erhält man eine feste Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 101—102° schmilzt. Dieses Anlagerungsprodukt wird auch bei der Thiobenzoylchlorid-bildung gewonnen, wenn man, statt im absoluten Vakuum, bei 15—20 mm destilliert. Die Schwefelchlorürdämpfe werden dabei nicht von dem Thiobenzoylchlorid abgetrennt; es findet auch bei der höheren Temperatur ein teilweiser Zerfall des Thiobenzoylchlorids unter Schwefelchlorürbildung statt. Als Destillat erhält man ein rotes, dickflüssiges Öl, das bei längerem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach Abpressen der schwachroten Mutterlauge<sup>1)</sup> werden die Krystalle aus Äther umkrystallisiert, Smp. 101—102°, identisch mit obigem Produkt.

- I. 0,1755 gr Subst. gaben 0,2417 gr CO<sub>2</sub> und 0,0360 gr H<sub>2</sub>O  
 II. 0,2614 gr Subst. gaben 0,5522 gr BaSO<sub>4</sub>  
 III. 0,1750 gr Subst. gaben 0,2218 gr AgCl

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	Ber. C	37,48	H	2,25	S	28,62	Cl	31,65	o/o
	Gef. „	37,56	„	2,30	„	29,02	„	31,55	o/o

Beim Erhitzen zerfällt das Anlagerungsprodukt in die Komponenten, und da diese sich nicht momentan verbinden, ist daraus Thiobenzoylchlorid wieder zu gewinnen. So wurde bei der Destillation von 3 gr des Anlagerungsproduktes im absoluten Vakuum 1 gr Thiobenzoylchlorid erhalten, und in der auf -80° gekühlten Vorlage Schwefelchlorür nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Eventuell ist dieses ölige Nebenprodukt das Anlagerungsprodukt von einer Molekel Schwefelchlorür an eine Molekel Thiobenzoylchlorid.



### Reaktionen des Thiobenzoylchlorids.

Mit Anilin setzt sich Thiobenzoylchlorid in ätherischer Lösung heftig um; die rote Farbe verschwindet. Beim Aufarbeiten wurde Thiobenzanilid, Smp. 92° (statt 94°), erhalten.

Mit Methylalkohol entsteht unter Erwärmen Thionbenzoë-säure-methylester<sup>1)</sup>, der nach der Destillation im Vakuum ein citronengelbes Öl darstellt, vom Sdp. 114—114,5°, bei 13 mm<sup>2)</sup>.

0,0970 gr Subst. gaben 0,2233 gr CO<sub>2</sub> und 0,0481 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> OS	Ber. C 63,1	H 5,3 %
Gef. „	62,8	„ 5,5 %

Mit Methylmerkaptan<sup>3)</sup> reagiert Thio-benzoylchlorid langsamer als mit Äthylalkohol.

Nach mehrstündigem Stehen erhält man Dithio-benzoë-säure-ester, der ein leuchtend rotes Öl von unangenehmem Geruch darstellt. Der Ester wurde nicht in ganz reinem Zustand erhalten und siedet bei 120° bei 13 mm.

0,1348 gr Subst. gaben 0,2886 gr CO<sub>2</sub> und 0,0673 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 59,3	H 5,5 %
Gef. „	58,4	„ 5,6 %

Verhalten gegen Sauerstoff: Leitet man Sauerstoff durch Thiobenzoylchlorid (4 gr) während fünf Stunden bei 100—120°, so wird dasselbe vollständig zersetzt. Aus der schwach rötlichen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln von monoklinem Schwefel aus, Smp. 119—120°. Das Filtrat besteht aus Benzoylchlorid, das zur Identifizierung in Benzanilid, Smp. 160—

<sup>1)</sup> *Motooki Matsui*, C. **1909**, II, 423, erhielt den Thion-benzoë-säure-ester aus Iminbenzoë-äther und Schwefelwasserstoff als gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit.

<sup>2)</sup> Es sei hier bemerkt, dass man den Thiol-benzoë-säure-ester viel einfacher als nach den früheren Angaben (vergl. *Obermeyer*, B. **20**, 2922 (1887), *Seifert*, J. pr. [2] **31**, 471 (1885) nach der *Schotten-Baumann'schen* Reaktion herstellen kann. Man schüttelt unter Eiskühlung eine wässrige Lösung von Merkaptan in Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, der ausgeschiedene Ester siedet bei 210—212° und stellt ein farbloses Oel mit unangenehmem Geruch dar. (Nach Versuchen von Herrn Dr. *R. Endle*†).

<sup>3)</sup> *Ignaz Bloch*, C. **1909**, II, 1780; D. R. P. 214 888 beschreibt den Aethyl-ester als rotes Oel v. Sdp<sub>22</sub> 165—168°. — *Houben*, B. **39**, 3226 (1906) versuchte den Phenyl-carbithioester aus phenyl-carbithiosauerm Natrium und Methylsulfat zu gewinnen, das erhaltene Oel zersetzte sich aber bei der Destillation.

162°, übergeführt wurde. In einer Vorlage mit Natronlauge konnte Schwefeldioxyd nachgewiesen werden.

Die gleichen Versuche wurden mit Thion-benzoësäure-ester und Dithio-benzoësäure-ester ausgeführt; der gelbe Thion-benzoësäure-ester war nach sechsstündigem Behandeln mit Sauerstoff noch gänzlich unverändert; der rote Dithio-benzoësäure-ester war zum geringen Teil von Sauerstoff angegriffen, in der vorgelegten Natronlauge konnte wenig schweflige Säure nachgewiesen werden.

Sonstige Reaktionen: Mit Chlor und Brom reagiert Thio-benzoylchlorid rasch unter Entfärbung, doch wurden die Reaktionen nicht weiter untersucht. Mit Säurechloriden (Oxalylchlorid und Thionylchlorid) tritt in der Kälte keine Veränderung ein; Diphenylketen in ätherischer Lösung wirkt auch bei längerem Stehen nicht ein.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

---

## Einwirkungen von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thioketone<sup>1)</sup>

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart<sup>2)</sup>.

(16. X. 20.)

Nach den Untersuchungen von *F. Schlotterbeck* setzen sich aliphatische Diazokörper, z. B. Diazomethan und Diazoessigester, mit Aldehyden um; man erhält dabei Ketonderivate, die wohl infolge sekundärer Umlagerung aus Aethylenoxydderivaten entstehen<sup>3)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Über aliphatische Diazoverbindungen 17. Mitt.; vorige (16.) Mitt. s. *Helv.* **2**, 619 (1919).

<sup>2)</sup> Vergl. *Jos. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

<sup>3)</sup> *F. Schlotterbeck*, B. **40**, 479 und 3000 (1907); B. **42**, 2559 (1900), vergl. ferner die Umsetzung von Methylacetyl-diazomethan mit Formaldehyd, *Otto Diels* und *Conrad Ilberg*, B. **49**, 158 (1916). Auch Diphenyl-diazomethan setzt sich leicht mit Chloral um, das mit Diazoessigester besonders leicht reagiert, doch wurde die Reaktion bisher nicht weiter studiert.