

Die Umlagerung von 1-Thiophthalid

Von

V. Prey, B. Kerres und H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Wien

(Eingegangen am 29. Februar 1960)

Die Umlagerung von 1-Thiophthalid in Gegenwart von prim., sec. und tertiären Basen mit und ohne Druck wurde studiert und ein Reaktionsschema zur Diskussion gestellt.

Durch physikalische Messungen konnten für die Umlagerung mit tertiären Basen die wichtigsten Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht werden.

Einer von uns¹ hat schon über die Umlagerung von 1-Thiophthalid in 2-Thiophthalid bei Gegenwart von Anilin im Druckrohr berichtet: Diese Umlagerung wurde in Anlehnung an die Thion-Thiolsäuretautomerie zu deuten versucht.

Die von uns zur Umlagerung verwendeten Basen Anilin, N-Methyl- und N,N-Dimethylanilin zeigten dabei verschiedenes Verhalten; schon Anilin ergab bei gleicher Temperatur im offenen oder geschlossenen Gefäß verschiedene Endprodukte.

Die Abspaltung von H_2S durch Anilin im offenen Gefäß erschwerte zuerst die Annahme eines einheitlichen Reaktionsschemas für die Umlagerung durch Anilin. Besonders interessant schien uns daher die Wirkung von tertiären Basen, da hier die Abspaltung von H_2S nur dann möglich wäre, wenn durch eine Nebenreaktion H_2 zur Verfügung stünde, was unter Umständen bei höheren Temperaturen auch eintreten könnte.

Tatsächlich zeigte sich, daß die tertiären Basen im offenen oder geschlossenen Gefäß bei Temperaturen über $100^\circ C$ nur Umlagerung in 2-Thiophthalid ergeben (Tab. 1).

Um mehr Versuchsmaterial über die Reaktion im offenen Gefäß, die mit Anilin zur H_2S -Abspaltung und Phthalimidinbildung führt, zu

¹ V. Prey und P. Kondler, Mh. Chem. **89**, 505 (1958).

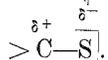
Tabelle 1

Substanz (Versuchs Nr.)	K _B	°C	Reaktionsverlauf ohne Druck H ₂ S-Abspaltung (Phthalimidin- bildung)	Umlagerung in 2-Thiophthalid	°C	Reaktionsverlauf unter Druck H ₂ S-Abspaltung (Phthalimidinbildung)	Umlagerung in 2-Thiophthalid
o-Chloranilin (15, 16, 17)	4,3 · 10 ⁻¹²	100	ja (ja)	nein	100	ja (ja 30%)	nein
p-Chloranilin (18)	8,4 · 10 ⁻¹¹	100	ja	nein	190	ja (ja 86%)	nein
N,N-Dimethylanilin (13)	1,8 · 10 ⁻¹⁰	100	nein	nein	190	ja (ja 96%)	nein
o-Toluidin (19)	2,5 · 10 ⁻¹⁰	100	ja	nein	190	nein (nein)	nein
Chinolin (32)	3,2 · 10 ⁻¹⁰	100	nein	nein	190	nein (nein)	ja
N-Methylanilin (11, 12)	5,0 · 10 ⁻¹⁰	190	ja (ja)	nein	190	ja 0,20 atü	nein
Anilin (1—7)	5,3 · 10 ⁻¹⁰	25	ja (ja)	nein	25	—	ja 85%
		100	ja (ja)	nein	100	{ 1 Std. ja 99%	nein
		190	ja (ja)	nein	190	{ 3 Std. ja 90%	ja 80%
p-Toluidin (20)	1,2 · 10 ⁻⁹	100	ja	nein	190	25facher Überschuß	nein
Pyridin (27—30)	1,7 · 10 ⁻⁹	25	nein (nein)	nein	25	Anilin: ja (ja 92%)	ja 80%
		100/1 Stde.	nein (nein)	ja 10%	190	nein (nein)	nein
		100/3 Stdn.	nein (nein)	ja 70%	190	nein (nein)	ja 70%
N,N-Diäthylanilin (14)	4,5 · 10 ⁻⁸	Rückfluß	ja Phthalid	nein	190	nein (nein)	nein
sym. Collidin (31)	2,0 · 10 ⁻⁷				190	nein (nein)	ja 86%
konz. Ammoniumhydroxyd (23, 24, 25)	1,6 · 10 ⁻⁵				190	ja siehe (23)	ja 55%
n-Butylanilin (21)	~ 10 ⁻⁴	100	ja	nein	240	ja siehe (24)	ja 40%
Triäthylanilin (35)	5,9 · 10 ⁻⁴				190	siehe (21)	ja
					190	nein (nein)	ja 97%

bekommen, versuchten wir noch andere primäre Amine und auch Ammoniak und konnten feststellen, daß alle primären Amine diese Reaktion zeigen, die sehr schwach basischen (o- und p-Chloranilin) auch im Druckrohr bei 190° (Vers. Nr. 15, 18).

Wir möchten auf Grund unseres Versuchsmaterials folgendes Reaktionsschema wahrscheinlich machen:

a) Der erste Schritt, der für die primären, sekundären und tertiären Basen ($\text{N}\equiv$) gleich ist, ist die Polarisierung der $>\text{C}=\text{S}$ -Bindung (I) in (II)



b) Als zweiter Schritt bei über 100° weitere Polarisierung unter Elektronenverschiebung über (III) bis zur Ringöffnung (IV) unter thermischem Einfluß. Ausbildung eines Oniumkomplexes (V), im Reaktionsknäuel Umlagerung über (VI) und Ringschluß unter Bildung von 2-Thiophthalid (VII) als stabilere Form. Dies gilt für primäre und sekundäre Basen im geschlossenen Gefäß; für tertiäre Basen allgemein.

Als Beweis für die Ausbildung eines Oniumkomplexes (Betainstruktur) bei tertiären Basen möchten wir Leitfähigkeitsmessungen von 1-Thiophthalid in Pyridin bei 50°, 70° und 100° bringen, wobei wir bei 100° vorübergehend eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 3—4 Zehnerpotenzen feststellen konnten. Aus der Pyridinlösung konnte dann nur mehr 2-Thiophthalid isoliert werden. Bei 50° und 70° konnte keine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet werden, das 1-Thiophthalid wurde unverändert aus dem Pyridin zurückgewonnen (Tab. 2).

Daß die Form (VII) die stabilere, d. h. energieärmere ist, wurde durch Messung der Verbrennungswärme sichergestellt, die für 1-Thiophthalid um 14 kcal/Mol höher ist als für 2-Thiophthalid (Tab. 3).

Überdies geht aus den aufgenommenen I-Rot-Spektren eindeutig hervor, daß im Ausgangsprodukt 1-Thiophthalid eine Bande bei 1165 cm^{-1} auftritt, die einer $\text{C}=\text{S}$ -Bindung zuzuordnen ist; während im Bereich der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz keine Absorption beobachtet wird. Das nach der Umlagerung isolierte Endprodukt 2-Thiophthalid zeigt erwartungsgemäß eine $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1688 cm^{-1} , während die $\text{C}=\text{S}$ -Bande nicht aufscheint. Die Lage der aufgefundenen $\text{C}=\text{O}$ -Bande deckt sich auch mit der entsprechenden Absorptionsfrequenz des Phthalids (1765 cm^{-1}) (Tab. 4).

Damit ist die Struktur der beiden Thiophthalide gesichert.

Für primäre und sekundäre Amine gibt es über 150° im Druckrohr noch einen Nebenweg, der über (VIII) und (IX) nach (X) und (XI) führt.

Der Pfeil in Formel (IV) soll lediglich die Annäherung der Base sinnbildlichen, der bei (V) und (VI) zunächst im Reaktionsknäuel eine lose Bindung folgt, in der der Stickstoff einen mehr oder weniger

stark positiven Charakter trägt*. Für tertiäre Amine bedeutet dies die Ausbildung einer quartären Stickstoffbindung, in der die Kohlenstoff-Stickstoffbindung durch den anschließenden Ringschluß wieder gelöst wird. Bei primären und sekundären Aminen kann einerseits durch den Ringschluß die Base ebenfalls aus dem Reaktionsknäuel unter Bildung

Tabelle 2

Bestimmung der Leitfähigkeit von 1-Thiophthalid
in Pyridin bei 50°, 70° und 100° C.

Messung von reinem wasserfreiem Pyridin:

$$R = 7,0 \cdot 10^6 \Omega$$

$$\kappa = 5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Messung von einer Lösung von 1 g 1-Thiophthalid in 200 ccm Pyridin:
bei 50° und 70° C: $R = 1 \cdot 10^6 \Omega$ konstant durch 2 Stdn.

bei 100°C	1. Versuch κ		2. Versuch κ	
	R	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	R	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Anfang	$1 \cdot 10^6 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^6 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
nach 30 min.	$8 \cdot 10^5 \Omega$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^5 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
„ 60 „	$2 \cdot 10^5 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^4 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
„ 75 „	$3 \cdot 10^4 \Omega$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^3 \Omega$	$9 \cdot 10^{-4}$
„ 90 „	$4 \cdot 10^3 \Omega$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^3 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
„ 105 „	$8 \cdot 10^2 \Omega$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^2 \Omega$	$7 \cdot 10^{-3}$
„ 120 „	$9 \cdot 10^2 \Omega$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^2 \Omega$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
„ 135 „	$1 \cdot 10^3 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^3 \Omega$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
„ 150 „	$2 \cdot 10^4 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^3 \Omega$	$7 \cdot 10^{-4}$
„ 165 „	$2 \cdot 10^4 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^4 \Omega$	$9 \cdot 10^{-4}$
„ 180 „	$4 \cdot 10^4 \Omega$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^5 \Omega$	$7 \cdot 10^{-6}$
„ 210 „	$9 \cdot 10^4 \Omega (20^\circ \text{C})$	$4 \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 3

Bestimmung der Verbrennungswärme von 1- und 2-Thiophthalid.

1. 1-Thiophthalid.

1. Bestimmung: $H_1 = 7158,3 \text{ cal/g}$, 2. Bestimmung: $H_2 = 7154,5 \text{ cal/g}$;
daraus Mittelwert der Verbrennungswärme von 1-Thiophthalid:

$$7158,3 \text{ cal/g} = 1073 \text{ kcal/Mol}$$

2. 2-Thiophthalid.

1. Bestimmung: $H_1 = 7068,5 \text{ cal/g}$, 2. Bestimmung: $H_2 = 7061,1 \text{ cal/g}$;
daraus Mittelwert der Verbrennungswärme von 2-Thiophthalid:

$$7064,8 \text{ cal/g} = 1059,7 \text{ kcal/Mol}$$

Differenz der Verbrennungswärme von 1- und 2-Thiophthalid:

$$14,0 \text{ kcal/Mol.}$$

Differenz der Verbrennungswärme von Maleinsäure (326 kcal/Mol) und Fumarsäure (320 kcal/Mol): $6,0 \text{ kcal/Mol}^2$

* Im Reaktionsschema durch (+) über C—N angedeutet.

² W. Hückel, Org. Chemie, 1941, S. 197.

von (VII) entfernt werden, andererseits jedoch auch eine feste Kohlenstoff-Stickstoffbindung hergestellt werden. Dieses Produkt (VIII) ist als inneres Salz eines sekundären, bzw. tertiärenamins aufzufassen, in dem je nach Basizität des Stickstoffs ein Proton mehr oder weniger leicht an das Thioisäure-anion abgegeben werden kann und so zu (IX) führt. Mit fallender Basizität wird also die Ausbildung von (IX) begünstigt. Da für primäre und sekundäre Amine beide hier beschriebene Reaktionswege möglich sind, wird man deshalb in diesen Fällen auch stets das Auftreten von H_2S zu erwarten haben, was mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung steht. Dadurch wird es unmöglich, auch für primäre und sekundäre Amine aus einer Leitfähigkeitsmessung Aussagen über das Auf-

Tabelle 4. Infrarotspektren

Substanz	C=O-Bande cm^{-1}		C=S-Bande cm^{-1}	
	gefunden	Literatur	gefunden	Literatur
Phthalid	1765	1733	—	—
1-Thiophthalid ..	—	—	1165	—
2-Thiophthalid ..	1688	—	—	—
2-Thiocumarin ..	—	—	1200	1206 ³

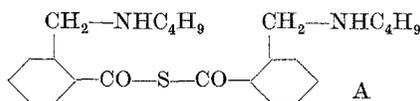
Außerdem wurde für die drei Phthalide, die durch die CH_2 -Gruppe hervorgerufenen C—H-Valenzschwingungen bei ungefähr 2900 cm^{-1} aufgefunden.

treten eines Oniumkomplexes (V) zu machen, da auch das Produkt (VIII) und eine Lösung von H_2S im angewendeten Amin eine Leitfähigkeit zeigen muß.

Der Übergang von (IX) in (XI) kann als Lactambildung aufgefaßt werden, und ist daher nur bei Verwendung von primären Aminen zur Umlagerung möglich. Ein Beweis dafür konnte durch die gefundenen Phthalimidine bei den Versuchen mit o- und p-Chloranilin (Vers. Nr. 15, 18) erbracht werden.

Unabhängig davon kann noch intermolekulare H_2S -Abspaltung aus (IX) zu Diacylsulfiden (Thioanhydriden) führen.

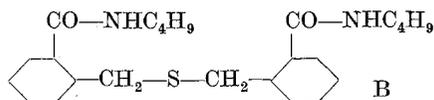
Im Falle des n-Butylamins (Vers. Nr. 21) konnten wir eine Verbindung isolieren, die als o,o'-n-Butylaminomethyl-thiobenzoylsulfid (A)



identifiziert wurde.

³ R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. **10 b**, 367 (1955).

Aus Versuch Nr. 22 geht hervor, daß es sich dabei nicht um das damit isomere Di-n-butylamid der Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure handeln kann (B).



c) Die H_2S -Abspaltung durch primäre Basen beginnt ebenfalls mit einer Polarisierung (II), die über (XII), (XIII) und das Zwischenprodukt Z (XIV) zu (XI), Phthalimidin, führt.

Hier sind die Zwischenstufen nicht so wahrscheinlich wie bei a).

Ob beim Übergang von (II) über (XII) und (XIII) Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen könnten, ist nicht untersucht worden⁴.

Da dieser Reaktionsweg durch H_2S -Druck abgestoppt werden kann, (er wurde bei Zimmertemp. mit 160 mmHg bestimmt) (Vers. Nr. 6) und Phthalimidin (XI) durch Anilin und H_2S nicht in 1-Thiophthalid übergeführt werden kann¹, haben wir für Z die Formulierung (XIV), (wie sie ähnlich schon für Cumarin beschrieben wurde⁵) angenommen. Hier wäre ein Gleichgewicht mit (XIII) denkbar, das durch H_2S -Druck beeinflusst werden kann.

Die Umlagerung einer solchen Verbindung mit einer Iminoäthergruppierung (XIV) zu (XI) in Gegenwart von Mineralsäure wäre ohne weiteres denkbar.

Da über ähnliche Umlagerungen bei den Phthaliden nur in der älteren Literatur⁶ ohne irgendwelche physikalischen Messungen berichtet wurde und wir selbst ebenfalls keine näheren Untersuchungen bisher durchgeführt haben, können wir darauf nicht näher eingehen.

Die H_2S -Abspaltung und Phthalimidinbildung aus 1- und 2-Thiophthalid durch Anilin unter Druck bei 240° C (VII) nach (XI) dürfte durch die Instabilität des 2-Thiophthalidringes in diesem Temperaturbereich bedingt sein¹.

Schließlich bleibt noch der Versuch Nr. 5 zu erklären, bei dem durch 25fachen molaren Überschuß an Anilin aus 1-Thiophthalid im Druckrohr bei 190° Phthalimidin (XI) entsteht. Hier könnte man annehmen, daß durch den großen Anilinüberschuß der frei werdende H_2S gebunden wird, so daß kein H_2S -Überdruck entsteht und damit eigentlich der Fall c) eintritt.

⁴ T. G. Heafield, G. Hopkins und L. Hunter, Nature [London] **149**, 218 (1942).

⁵ S. Gabriel und R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2222, 2233 (1887).

⁶ F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1661 (1886); J. Thiele und O. Günther, Ann. Chem. **347**, 106 (1906); E. Ott, ebda. **392**, 273 (1913); Kazujumi Yagi, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 559 (1953).

In Fortsetzung unserer Untersuchungen wollten wir auch andere Verbindungen mit —C—O— Gruppierung im Ring einer Umlagerung unter-

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$$

ziehen. Dazu war es notwendig, solche Verbindungen herzustellen. Nur in wenigen Fällen gelang uns der direkte Austausch von O gegen S in der C=O-Gruppe mit P_2S_5 .

Alle auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen ließen sich unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht umlagern.

Wir führen daher die Umlagerungsbereitschaft von 1- und 2-Thiophthalid auf besondere strukturelle Eigenschaften in der Phthalidreihe zurück und werden über weitere Untersuchungen berichten.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. *Wessely* für sein freundliches Entgegenkommen und Herrn Dr. *Derkosch* für die Durchführung der Aufnahmen der benötigten U-Rotspektren danken; außerdem für die Diskussion bei der Auswertung der Spektren.

Experimenteller Teil

Versuch Nr. 1: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,0 g (0,054 Mol) Anilin 3 Stdn. im Bombenrohr auf 190°C erhitzt. Man erhält ein flüssiges dunkelbraunes Reaktionsgemisch, das schwach nach H_2S riecht. Beim Eingießen in ca. n/10 HCl scheidet sich ein braunes Öl ab, das nach stärkerer Abkühlung und Impfen zu Kristallen erstarrt. Durch Umkristallisation aus Äthanol, Aktivkohlenbehandlung und anschließende Umkristallisation aus heißem Wasser erhält man 1,65 g (82% d. Th.) 2-Thiophthalid in Form weißer Nadeln. Schmp. $59\text{—}60^\circ\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{OS}$. Ber. S 21,34. Gef. S 20,98.

Versuch Nr. 2: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g 1-Thiophthalid (0,013 Mol) geben auch mit 1,21 g (0,013 Mol) Anilin 2-Thiophthalid (1,80 g = 90% d. Th.). 89% des eingesetzten Anilins wurden zurückgewonnen.

Versuch Nr. 3: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,0 g (0,054 Mol) Anilin 3 Stdn. im Druckrohr auf 100°C erhitzt. Durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Salzsäure erhält man 1 g, d. h. in 85% Ausb. 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 4: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit Anilin im molaren Verhältnis 1:5 1 Stde. im Druckrohr auf 180°C erhitzt. Man erhält nach Aufarbeitung wie oben fast quantitativ sehr reines 2-Thiophthalid (Schmp. 60°).

Versuch Nr. 5: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 30 g (0,32 Mol) Anilin, d. h. in einem 25fach molaren Überschuß von Anilin, im Druckrohr auf 190°C 2 Stdn. erwärmt. Beim Öffnen des Rohres ist starker H_2S -Geruch wahrnehmbar.

Gießt man das flüssige Reaktionsprodukt in verd. HCl, so erhält man Kristalle, die beim Umkristallisieren aus heißem Äthanol als schneeweiße Plättchen ausfallen. Schmp. 168°. Ausb. 2,5 g (N-Phenylphthalimidin, 92% d. Th.).

Versuch Nr. 6: 1-Thiophthalid und Anilin

1,0 g (0,007 Mol) 1-Thiophthalid wird mit 2,5 g (0,027 Mol) Anilin eingeschmolzen und einen Monat ohne Erwärmen im Laboratorium aufgehoben. Das Anilin und die Kristalle des 1-Thiophthalids färben sich allmählich dunkel. Der Kristallbrei wurde nach dem Öffnen mit verd. HCl ausgewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 0,95 g gelbe Kristalle, Schmp. 116—117° C (21,0% S). Es handelt sich also um unverändertes Ausgangsmaterial. Läßt man diesen Versuch in einem mit einem Hg-Manometer abgeschlossenen Gefäß ablaufen, so stellt sich ein konstanter Druck von 160 mm Hg ein.

Versuch Nr. 7: 1-Thiophthalid und Anilin

Beim Zusammengießen von 2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid mit 5,0 g (0,054 Mol) Anilin ist bereits bei Zimmertemp. H₂S-Entwicklung wahrnehmbar und mit Bleiacetatpapier nachweisbar. Nach ca. einer Woche ist die Gasentwicklung beendet. Im Reaktionsgefäß liegt ein Kristallbrei vor, vermengt mit ölicher Flüssigkeit. Durch Waschen mit HCl und Umkristallisation aus Äthanol erhält man weiße Kristalle, die auf Grund des Mischschmelzpunktes (168°) N-Phenylphthalimidin sind.

Versuch Nr. 8 und 9:

1-Thiophthalid verändert sich bei 60stdg. Erhitzen am siedenden Wasserbad nicht, ebenso wenig im Druckrohr (3 Stdn., 190°).

Versuch Nr. 10: 1-Thiophthalid mit UV-Bestrahlung

5 g 1-Thiophthalid werden in 25 ccm Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß bei gleichzeitiger intensiver Bestrahlung durch eine Quecksilberdampf Lampe erwärmt. Man erhält quantitativ 1-Thiophthalid zurück.

Versuch Nr. 11 und 12:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 1,39 g (0,013 Mol) N-Monomethylanilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° bzw. 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Es tritt keine Umlagerung ein.

Versuch Nr. 13:

5,0 g (0,033 Mol) 1-Thiophthalid werden im Bombenrohr mit 7,0 g (0,085 Mol) N,N-Dimethylanilin 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Keine Umlagerung.

Versuch Nr. 14: 1-Thiophthalid und N,N-Diäthylanilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden 9,1 g (0,065 Mol) N,N-Diäthylanilin im Bombenrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man das eingesetzte 1-Thiophthalid unverändert zurück.

Versuch Nr. 15: 1-Thiophthalid und o-Chloranilin

2,0 g 1-Thiophthalid (0,013 Mol) werden mit 8,25 g (0,065 Mol) o-Chloranilin 3 Stdn. im Bombenrohr auf 190° C erhitzt*. Beim Öffnen des abgekühlten Rohres bemerkt man starken Überdruck und intensiven Geruch nach H₂S. Beim Eingießen des flüssigen Reaktionsproduktes in verd. HCl er-

* Bei 100° bleibt das 1-Thiophthalid unverändert (*Versuch 16*).

hält man viel kristallinen Niederschlag, der abfiltriert wird. Bei Behandlung des Niederschlages mit Äther in der Kälte geht wenig in Lösung: Durch Abdampfen des Äthers erhält man 0,2 g graugrüne Kristalle (Schmp. 112 bis 115°, schwefelhaltig, geben in Äther mit einer äther. Lösung von Quecksilber (II)-chlorid einen Niederschlag). Es handelt sich also um unverändert zurückgewonnenes 1-Thiophthalid (ca. 10%). Der in kaltem Äther unlösliche Rückstand wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Man erhält 1,95 g (86% d. Th.) weiße Kristalle, Schmp. 206° (N-o-Chlorphenylphthalimidin).

$C_{14}H_{10}ClNO$. Ber. C 69,00, H 4,12, Cl 14,53, N 5,76.
Gef. C 68,52, H 4,08, Cl 14,50, N 5,71.

Versuch Nr. 17: 1-Thiophthalid und o-Chloranilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid wurden mit 8,25 g (0,065 Mol) o-Chloranilin in einem offenen Kolben am kochenden Wasserbad erwärmt; dabei ist schwache H_2S -Entwicklung zu beobachten. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch in verd. HCl eingegossen und die ausgefallenen Kristalle durch Umkristallisation aus Petroläther gereinigt. Man erhält 1,4 g unverändertes 1-Thiophthalid, d. s. 70% der Ausgangssubstanz. Der Rest sind 0,68 g, d. h. 30% d. Th. an N-o-Chlorphenylphthalimidin.

Versuch Nr. 18: 1-Thiophthalid und p-Chloranilin

2,0 g 1-Thiophthalid (0,013 Mol) werden mit 8,25 g (0,065 Mol) p-Chloranilin 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres ist starker Überdruck und intensiver H_2S -Geruch wahrnehmbar. Durch Eingießen in verd. HCl erhält man viel kristallinen Niederschlag, der, aus heißem Alkohol umkristallisiert, weiße Kristalle gab: Schmp. 182—183° (N-p-Chlorphenylphthalimidin); Ausb. 2,2 g (96% d. Th.).

$C_{14}H_{10}ClNO$. Ber. C 69,00, H 4,12, N 5,76, Cl 14,53.
Gef. C 68,76, H 4,05, N 5,71, Cl 13,93.

Versuch Nr. 19:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 6,95 g (0,065 Mol) o-Toluidin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Es findet keine Umlagerung statt.

Versuch Nr. 20:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 6,95 g (0,065 Mol) p-Toluidin in einem Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Aufarbeitung, wie beschrieben, 2-Thiophthalid (80%).

Versuch Nr. 21: 1-Thiophthalid und n-Butylamin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid wurden mit 3,65 g (0,05 Mol) n-Butylamin, d. h. im molaren Verhältnis von ca. 1:4, in einem Druckrohr übergossen. Das Gemisch erwärmt sich sofort. Nach dem Zuschmelzen wird es 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man eine hellbraune Lösung, aus der sich wenige weiße Kristalle in Form schiefriger Blättchen abgeschieden haben. Schmp. 181—182° C, 0,1 g o,o'-n-Butylaminomethyl-thiobenzoylsulfid (Formel A).

$C_{24}H_{32}N_2O_2S$. Ber. C 70,00, H 7,70, S 7,70, N 6,90.
Gef. C 69,30, H 7,64, S 7,70, N 6,91.

Die Verbindung löst sich beim Erhitzen in verd. wäßriger Lauge. Beim Ansäuern dieser Lösung entsteht ein weißer Niederschlag und es entwickelt sich H_2S .

Das Filtrat nach (A) wird mit konz. HCl versetzt, es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die auf Grund des Schmelzpunktes (55—60°) als 2-Thiophthalid anzusprechen sind.

Versuch Nr. 22: Synthese der Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure

Durch 1stdg. Einleiten von H₂S in eine Lösung von 1,0 g Na (0,043 Mol) in 10 g Äthanol (0,22 Mol) wird eine alkohol. Lösung von ca. 2,4 g Natriumbisulfid NaHS (0,043 Mol) hergestellt und in einem Druckrohr mit 5 g Phthalid (0,038 Mol) vermischt. Die Luft im Rohre wurde durch H₂S verdrängt, dann das abgeschmolzene Rohr 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Man erhält eine rote Lösung, aus der durch Zugabe von konz. HCl ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird: 3,5 g weiße Kristalle, Schmp. 230—233°, in Alkohol leicht löslich, löslich in wäßriger Sodalösung und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Die Bestimmung der Säurezahl durch Titration erweist das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen (Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure).

C₁₆H₁₄O₄S. Ber. C 63,8, H 4,6, S 10,6.

Gef. C 63,48, H 4,94, S 10,29.

Diese Dicarbonsäure wurde in der Kälte mit Thionylchlorid versetzt und anschließend am Wasserbad unter Rückfluß 30 Min. erwärmt. Das überschüssige SOCl₂ wurde abdestilliert und der Rückstand ohne Reinigung mit primärem n-Butylamin versetzt. Es bildeten sich weiße Kristalle (Schmp. 244—246°) des Di-n-butylamids der Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure (B).

C₂₄H₃₂N₂O₂S. Ber. C 70,0, H 7,70, S 7,70, N 6,90.

Gef. C 68,75, H 7,63, S 7,32, N 7,00.

Versuch Nr. 23: 1-Thiophthalid und Ammoniak

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 15 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erwärmt. Nach dem Abkühlen sind braune Kristalle in der Flüssigkeit, die durch Zugabe von HCl vermehrt werden. Sie wurden abfiltriert und mit kaltem Äthanol behandelt, in dem der größte Teil löslich ist.

Der in Äthanol unlösliche Rückstand schmilzt nicht bis 300° (Diphthalyl-diimid).

C₁₆H₁₀N₂O₂. Ber. C 73,5, H 3,82, N 10,6.

Gef. C 73,32, H 3,67, N 10,36.

Die äthanol. Lösung wurde eingedampft und mehrmals aus Tetrahydrofuran unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt. 1,1 g 2-Thiophthalid (weiße Kristalle, Schmp. 54—59°; S gef. 21,7%). Es ist also Umlagerung eingetreten.

Versuch Nr. 24:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 15 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 3 Stdn. im Druckrohr auf 240° erwärmt. Nach Aufarbeitung wie bei Versuch Nr. 23 erhält man in 40% Ausbeute 2-Thiophthalid neben Diphthalyl-diimid.

Versuch Nr. 25:

4,0 g (0,026 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 30 ccm konz. Ammoniaklösung in einem offenen Reaktionskolben 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Beim Ansäuern mit HCl tritt eine milchige Trübung ein und deutlich nachweisbare und wahrnehmbare H₂S-Entwicklung. Nach kurzem Kochen wird stark ab-

gekühlt, wodurch sich weiße Kristalle (Phthalid, Schmp. 68—70°, Literatur: Schmp. 70°) abscheiden. Daneben 50% nicht umgesetzte Ausgangsprodukte.

Versuch Nr. 26:

4,5 g (0,03 Mol) 1-Thiophthalid werden im Druckrohr mit 2,4 g (0,03 Mol) reinem, wasserfreiem Pyridin 3 Stdn. auf 190° erwärmt. 3,1 g (70% d. Th.) 2-Thiophthalid werden erhalten.

Versuch Nr. 27:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,0 g Pyridin (0,065 Mol) in einer Eprouvette eingeschmolzen. Nach 5 Wochen keinerlei Umlagerung.

Versuch Nr. 28:

2,2 g (0,015 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 6,0 g (0,075 Mol) wasserfreiem Pyridin im offenen Reaktionskolben unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. erwärmt. Man erhält 1,9 g, d. s. 83% des Ausgangsproduktes 1-Thiophthalid und 0,2 g, d. s. 10%, 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 29: 1-Thiophthalid und Pyridin

4,5 g (0,03 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 2,4 g (0,03 Mol) wasserfreiem Pyridin 3 Stdn. am Wasserbad erwärmt und wie im Versuch 28 aufgearbeitet; 0,4 g (10%) unverändertes 1-Thiophthalid (Schmp. 108—110°) und 3,1 g (ca. 70%) 2-Thiophthalid (Schmp. 50—55°).

Versuch Nr. 30:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden in einem Rundkolben mit 4,0 g (0,052 Mol) Pyridin 2 Tage am siedenden Wasserbad erwärmt. Umlagerung in 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 31:

3,5 g (0,023 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,6 g (0,046 Mol) 2,4,6-Collidin im Bombenrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Man erhält 3,0 g 2-Thiophthalid (86% d. Th.).

Versuch Nr. 32:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 8,4 g (0,065 Mol) Chinolin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man durch Fällung mit HCl 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 33:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 1,1 g (0,013 Mol) Piperidin 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung: 1,6 g (80% d. Th.) 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 34:

4,5 g (0,03 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 3,0 g (0,03 Mol) Triäthylamin 4 Stdn. im Druckrohr auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man 4,4 g (97% d. Th.) 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 35:

Ein völlig gleiches Ergebnis wird durch 3stdg. Erhitzen von 1-Thiophthalid und Triäthylamin auf dem siedenden Wasserbad erreicht.