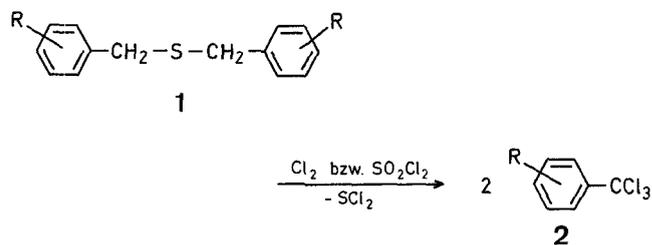
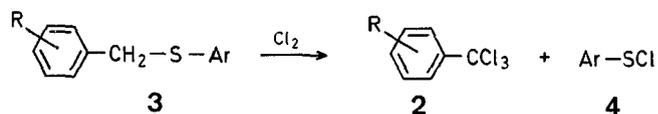


materialien häufig schwierig zugänglich sind, suchten wir eine einfache, allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Benzotrichloriden (**2**). Wir fanden eine derartige Methode in der Chlorierung von Dibenzyl-sulfiden (**1**).



Das als Nebenprodukt entstehende Schwefeldichlorid kann destillativ leicht abgetrennt werden. Die Substituenten der Benzyl-Gruppen wirken offenbar induktiv auf die Stabilität der C—S-Bindung und begünstigen oder erschweren jeweils die Chlorierung der Methylen-Gruppe gegenüber der Chlorolyse. So entstehen als Nebenprodukte durch vorzeitige Spaltung die entsprechenden Benzyl- und Benzyliden-chloride, die nach destillativer Abtrennung erneut in die Reaktionsfolge eingesetzt werden können.

Die Ausdehnung der Methode auf Benzyl-aryl-sulfide (**3**) führt zu Produktgemischen aus Benzotrichloriden (**2**) und Arensulfensäure-chloriden (**4**), wobei die Ausbeute an Benzotrichloriden (**2**) stark vom Substituentenmuster der Benzyl-Gruppe abhängt, während der Aryl-Rest nur geringen Einfluß ausübt.



Die Chlorierung kann in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Tetrachloromethan, Phosphoryl-chlorid, Chlorobenzol) oder im Fall von flüssigen Ausgangsmaterialien auch ohne Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Neben Chlor lassen sich auch andere Chlorierungsmittel wie Sulfurylchlorid vorteilhaft einsetzen. In einem Temperaturbereich von etwa 20–100 °C erfolgt auf diese Weise eine selektive Chlorierung der Methylen-Gruppe, ohne daß eine Chlorierung an den übrigen Substituenten beobachtet wird.

Die als Ausgangsmaterial benötigten Dibenzyl-sulfide (**1**) lassen sich leicht durch Umsetzung von Benzylhalogeniden mit Benzylmercaptanen oder mit Natriumsulfid erhalten<sup>4</sup>. Für die Synthese der Benzylhalogenide gibt es zahlreiche Methoden, unter anderem die Monohalogenierung von Toluolderivaten<sup>5</sup> in der Seitenkette. Diese verläuft in den eingangs genannten Problemfällen im Gegensatz zur Perchlorierung glatt.

#### Benzotrichloride (**2**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch von Dibenzyl-sulfid (**1**; 0,5 mol) und Tetrachloromethan (300 ml) oder Phosphoryl-chlorid (300 ml) wird bei 70–75 °C innerhalb von ~1 h durch Einleiten von Chlor (~300 g) chloriert, wobei gegen Ende der Reaktion überschüssiges Chlor in das Abgas geht. Das Benzotrichlorid (**2**) wird durch fraktionierende Destillation isoliert (50 cm Kolonne mit Wilson-Spiralen aus Glas oder Siebringen aus VA-Stahl), wobei als Vorlauf Schwefeldichlorid, Benzylchlorid und Benzyliden-chlorid abgetrennt werden. Das Benzylchlorid kann erneut in die Reaktionsfolge eingesetzt werden.

### Neue Methode zur Synthese von schwer zugänglichen Benzotrichloriden

A. MARHOLD\*, E. KLAUKE

ZB-FE Bayer AG, D-5090 Leverkusen

Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von Benzotrichloriden (**2**) beruht auf der Seitenketten-Chlorierung von Toluol-Derivaten<sup>1</sup>. Dabei darf das Toluol nur solche Kern-Substituenten enthalten, die gegenüber Chlor inert sind und die außerdem die Perchlorierung der Seitenkette nicht unterbinden. So werden beispielsweise die Substituenten Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> durch Chlor verändert, während —NO<sub>2</sub> und —SO<sub>2</sub>Cl die Reaktion verhindern. Für die Herstellung von Benzotrichloriden mit derartigen Substituenten muß auf spezielle Methoden zurückgegriffen werden wie beispielsweise die Chlorierung von Dithiobenzoesäuren<sup>2</sup> oder den F/Cl-Austausch in Benzotrifluoriden<sup>3</sup>. Da jedoch in beiden Fällen die Ausgangs-

Tabelle. Benzotrichloride (Trichloromethylarene, 2) durch Chlorierung von Dibenzyl-disulfiden (1)

R in 1	Reagenz	Solvens	Reaktions- temperatur [°C]	Produkt 2	Aus- beute <sup>a, b</sup> [%]	F, Kp/torr [°C], n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
						gefunden	berichtet
2-CH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	75°		40	Kp: 115-118°/20 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5665	Kp: 108°/10 <sup>2</sup> n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5659 <sup>2</sup>
3-CH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	—	90°		54	Kp: 108-109°/16 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5545	Kp: 99-100°/8 <sup>2</sup> n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5572 <sup>2</sup>
	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	78°		52		
4-CH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	75°		49	Kp: 104-105°/12 F: 46°	Kp: 104-105°/9 <sup>2</sup> F: 46° <sup>2</sup>
2-Br	Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	75°		35	Kp: 86-88°/1 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.6045	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> BrCl <sub>3</sub> <sup>c</sup> (274.4)
4-NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	POCl <sub>3</sub>	70°		87	Kp: 115-118°/0.1	
	Cl <sub>2</sub>	<i>o</i> -Dichloro- benzol	80°		91	F: 42-44°	F: 47° <sup>6</sup>
2,3-CH=CH-CH=CH	Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	75°		27	Kp: 125-128°/0.2 F: 80°	F: 81° <sup>3</sup>

<sup>a</sup> Reinheit der erhaltenen Produkte 2: >98% (gas-chromatographische Analyse 15% Silikonöl 20 M, 1 m, 100-300 °C).

<sup>b</sup> Die restlichen Mengen sind die entsprechenden Benzylchloride und Benzyliden-chloride, die erneut in den Kreislauf eingesetzt werden können.

<sup>c</sup> ber. C 30.64 H 1.47  
gef. 30.80 1.60  
M.S.: *m/e* = 272 (M<sup>+</sup> (10%), 237/239/241 (100), 158/160 (22), 123/125 (44)).

Herrn Prof. Dr. Otto Bayer in memoriam gewidmet.

Eingang: 26. April 1982  
(ergänzte Fassung: 7. Juni 1982)

\* Korrespondenz-Adresse.

<sup>1</sup> R. Stroh, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band 5/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, p. 735-747.

<sup>2</sup> R. Mayer, S. Scheithauer, *Chem. Ber.* **98**, 829 (1965).

<sup>3</sup> B. V. Kunshenko, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim.* **8**, 830 (1972); *J. Org. Chem. USSR* **8**, 838 (1972).

<sup>4</sup> A. Schöberl, A. Wagner, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, p. 99.

<sup>5</sup> L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4089 (1964).  
D. L. Tuleem, V. C. Marcum, *J. Org. Chem.* **32**, 204 (1967).  
D. L. Tuleem, *J. Org. Chem.* **32**, 4006 (1967).

G. E. Wilson, M. G. Huang, *J. Org. Chem.* **35**, 3002 (1970).  
R. H. Mitchell, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 44, 4395.

<sup>6</sup> A. Burawoy, E. Spinner, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2557.