

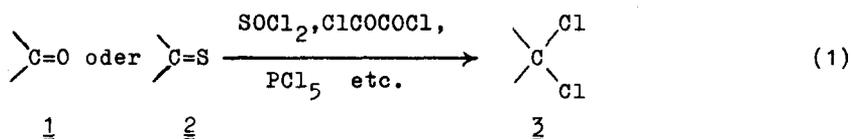
ÜBER EINE AUSTAUSCHREAKTION ZWISCHEN GEM. DICHLORIDEN UND NICHT ENOLISIERBAREN THIOKETONEN

A.Schönberg und E.Frese

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 19 October 1967)

Diaryl- oder heterocyclische Ketone 1 werden mit Halogenierungsmitteln gemäss Schema (1) in die gem. Dichloride 3 überführt, eine Reaktion, die die Thioketone 2 wesentlich leichter eingehen.



Die Hydrolyse der gem. Dichloride 3 führt zu den Ausgangsketonen 1, während die Umsetzungen mit organischen Schwefelverbindungen wie Thiocarbonylsäuren^{1,2)} oder Kaliumxanthogenat^{3,4)} die Thioketone 2 liefern.

Wir haben nunmehr untersucht, ob und unter welchen Bedingungen sich gem. Dichloride als Halogenierungsmittel eignen und mit Ketonen oder Thioketonen Austauschreaktionen eingehen.

Wir haben festgestellt, dass bei den Einwirkungen von 9.9-Dichlorxanthen 3d auf 4.4'-Dimethoxybenzophenon 1b und von Bis-(4-methoxyphenyl)-dichlormethan 3b auf Benzophenon 1a keine Reaktionen eintreten.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen die den zuvor genannten Ketonen analogen Thioketone. In siedendem Benzol gelingt unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluss die Austauschreaktion gemäss (2) glatt in guten Ausbeuten. So entstehen zum Beispiel Xanthion 2d und Bis-(4-methoxyphenyl)-dichlormethan 3b bei der Umsetzung von 9.9-Dichlorxanthen 3d mit 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon.

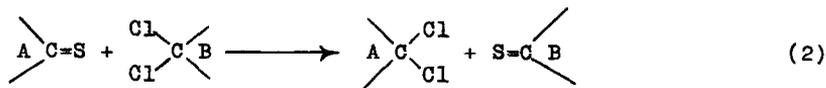
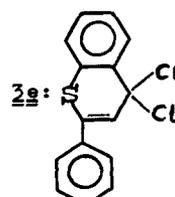
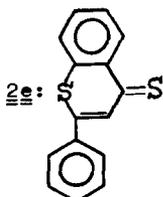
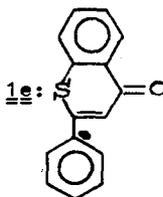
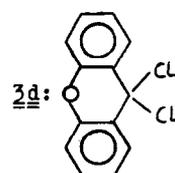
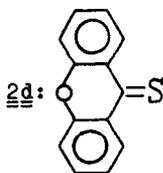
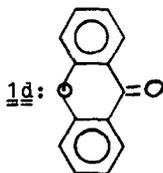
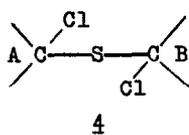


Tabelle der Ausgangs- und Reaktionsprodukte

Ketone <u>1</u>	Thioketone <u>2</u>	gem. Dichloride <u>3</u>
$(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{O}$	$(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{S}$	$(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$
<u>1a</u> : R = H	<u>2a</u> : R = H	<u>3a</u> : R = H
<u>1b</u> : R = CH ₃ O	<u>2b</u> : R = CH ₃ O	<u>3b</u> : R = CH ₃ O
<u>1c</u> : R = (CH ₃) ₂ N	<u>2c</u> : R = (CH ₃) ₂ N	<u>3c</u> : R = (CH ₃) ₂ N ⁵⁾



Es ist anzunehmen, dass die Austauschreaktion nach (2) über die Zwischen =



verbindung 4 verläuft, die jedoch in keinem Beispiel isoliert oder nachgewiesen werden konnte.

Versuchsdurchführung: Die Umsetzungen wurden in siedendem, absol. Benzol oder absol. Benzin (90-100°) bei Feuchtigkeitsausschluss und unter Rein = stickstoff durchgeführt. Die Einwirkungszeiten betragen eine bis drei Stunden, wonach das Reaktionsgemisch mit ca. 80 prozentigem Äthanol behandelt wurde. Hierbei wurden die gem. Dichloride zu den entsprechenden Ketonen hydrolysiert. Der Rückstand aus dem zur Trockne gebrachten Reaktionsgemisch wurde zur Trennung der Thioketone von den Ketonen der Säulenchromatographie - neutrales Aluminiumoxyd Aktivitätsstufe I - unterworfen. Bis-(4-dimethylaminophenyl)-dichlormethan 3c⁵⁾ konnte auch als solches isoliert werden.

Versuchsergebnisse

Versuche, bei denen keine Austauschreaktion nach (2) erfolgte: Die Einwirkungen von Diphenyl-dichlormethan 3a auf Xanthion 2d sowie von Bis-(4-methoxyphenyl)-dichlormethan 3b auf Xanthion 2d und auf 1.4-Dithiofla = von 2e verliefen völlig negativ.

Versuche, bei denen mit guten Ausbeuten Austauschreaktion nach (2) erfolgte: Bei den Umsetzungen von 9.9-Dichlorxanthen 3d jeweils mit Thiobenzophenon 2a, 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon 2b und 4.4'-Bis-dimethylamino = -thiobenzophenon 2c wurde Xanthion 2d mit ca. 90 proz. Ausbeute gewonnen. Die Ausbeuten der bei diesem Austausch als Folgeprodukte isolierten Ketone Benzophenon 1a, 4.4'-Dimethoxybenzophenon 1b und 4.4'-Bis-dimethylamino = -benzophenon 1c betragen ebenfalls ca. 90%. Die Einwirkung von 4.4-Dichlor =

-2-phenyl-(1-thiochromen) 3e auf 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon 2b lieferte mit ca. 90% Ausbeute 1.4-Dithioflavon 2e und 4.4'-Dimethoxybenzophenon 1b.

Versuche, bei denen die Reaktion nicht vollständig verlief und zu Gemischen

führte: Bei der Einwirkung von 4.4-Dichlor-2-phenyl-(1-thiochromen) 3e auf Xanthion 2d traten 50% der eingesetzten Mengen in Reaktion. Entsprechend waren die Ausbeuten der isolierten Verbindungen 1-Thioflavon 1e, 1.4-Dithioflavon 2e, Xanthon 1d und Xanthion 2d. Wurde 9.9-Dichlorxanthen 3d mit 1.4-Dithioflavon 2e umgesetzt, so entstand ebenfalls das zuvor beschriebene Gemisch. Dieses wies jedoch mengenmässig eine andere Zusammensetzung auf, da nur 10% der eingesetzten Verbindungen in Reaktion getreten waren.

Über die Theorie dieser Austauschreaktion, Einzelheiten und weitere Resultate soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

-
- 1) A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1375 (1928)
 - 2) A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. im Druck
 - 3) A. Schönberg und E. Frese, Angew. Chem. 76, 98 (1964)
 - 4) A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. im Druck
 - 5) 3c wurde als blauschwarzes Salz erhalten, das nach H. Szaudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3970 (1909) in der chinoiden Form vorliegt, während R. W. zinger, Angew. Chem. 40, 942 (1927) 3c als Carboniumsalz auffasst.