

SYNTHESE DES 1,3-DIPHENYL-1,3-DITHIO-1,2,3-TRIKETONS AUS

DIBENZYLKETONTETRABROMID UND KALIUMXANTHOGENAT

A.Schönberg und E.Frese

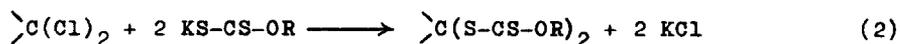
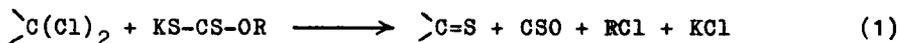
Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

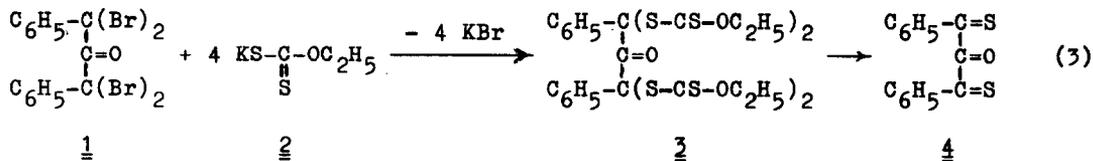
(Received in Germany 27 August 1969; received in UK for publication 2 September 1969)

Über 1,3-Dithio-1,2,3-triketone scheint wenig oder nichts bekannt zu sein. Wir berichten nun über die Synthese einer solchen Verbindung.

Vor einiger Zeit ist die von den Versuchsbedingungen abhängige, entweder nach (1) oder (2) verlaufende Bildung von Thioketonen oder gem. Dixanthogenylmethanen ausführlich beschrieben worden^{1,2}.



Wir haben nunmehr festgestellt, dass die Umsetzung von Dibenzylketon = tetrabromid (1)³ mit Kalium-äthyl-xanthogenat (2) nach (3) über die Zwischenverbindung 3 zum 1,3-Diphenyl-1,3-dithio-1,2,3-triketon (4) führt.



Wird die Reaktion (3) in absol. Äthanol bei ca. 50-60° durchgeführt, kann nach 15 Minuten das entstandene Kaliumbromid mit 90%iger Ausbeute isoliert werden. Aus der filtrierten Lösung wird durch Entfernung des Äthanol i. Vak. ein rotes Öl gewonnen, das in 40-50° warmem Dimethylformamid aufgenommen wird. Nach 20 Minuten wird aus der violetten Lösung das Dithio-triketon 4 mit Wasser ausgefällt, Ausbeute 40%. Die Umsetzung in 1,2-Dimethoxy-äthan bei 20-25° verläuft analog.

Wird die Reaktion jedoch in siedendem 1,2-Dimethoxy-äthan vorgenommen, so tritt

schon nach ca. 2 Minuten die rotviolette Farbe des Dithio-triketons 4 auf, das sich nach weiteren 15 Minuten aufgrund seiner Schwerlöslichkeit (0.01 molarer Ansatz in 100 ccm) kristallin abscheidet.

Überraschend leicht verläuft die Bildung von 4, wenn die Umsetzung in Dimethylformamid - Innentemperatur nicht über 50° - durchgeführt wird.

Aus Dimethylformamid, 1.2-Dimethoxy-äthan oder Benzol wird das Dithio-triketon 4 je nach Kristalldichte in braunen bis schwarzbraunen Kristallen mit metallischem Oberflächenglanz erhalten. Das kristallisationsfreudige 4 ist in den üblichen organ. Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösungsfarbe von 4 in z. B. siedendem Benzol ist tiefviolett. Schmp.: 240° (unscharf, Zersetzung, die Schmelze wird bei ca. 265° zum grossen Teil wieder fest). Das Dithio-triketon 4 unterscheidet sich von z. B. Thiobenzophenon durch seine geringe Reaktionsfreudigkeit gegenüber Sauerstoff und die nur sehr langsam verlaufenden Umsetzungen mit Diaryl-diazomethanen. Im Gegensatz zum 1.2-Diphenyl-1.2.3-triketon bildet das Dithio-triketon 4 kein Hydrat.

Die für 4 vorgeschlagene Konstitution beruht auf der Analyse und dem Massenspektrum⁴). In dem fragmentarmen Spektrum bestätigt der bei m/e 270 liegende Molpeak das für C₁₅H₁₀OS₂ (270) berechnete Molekulargewicht. Der bei m/e 242 auftretende Peak ist dem Fragment M - CO und der bei m/e 121 liegende Basispeak dem Fragment C₆H₅-C≡S⁺ zuzuordnen.

Über weitere Eigenschaften und Reaktionen von 4 berichten wir in einem anderen Zusammenhang ausführlich.

Literaturverzeichnis und Hinweise

- 1) A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 101, 701 (1968)
- 2) A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 101, 716 (1968)
- 3) Dibenzylketontetrabromid ist analog der Vorschrift für das Dibenzoyl-dibrommethan nach Organic Synthesis, Coll. Vol. II, 244 (1943) hergestellt worden.
- 4) Das Massenspektrum ist mit dem Gerät AEI MS 9 aufgenommen worden. Für die Ausführung der Aufnahme sind wir Herrn Dipl. Ing. H. Bethke sehr zu Dank verpflichtet.