

76. Horst Böhme und Walter Krause: Über Dialkyl-phenacyl-sulfoniumsalze und ihre Spaltung mit wäßrigen Laugen (I. Mitteil. über Sulfoniumsalze).

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.]
(Eingegangen am 30. Mai 1949.)

Die aus ω -Brom-acetophenon und Dialkylsulfiden darstellbaren Dialkyl-phenacyl-sulfoniumsalze zerfallen beim Erhitzen in wäßriger Lösung mit 10 Äquivalenten Kaliumhydroxyd in Benzoesäure und Methyl-dialkyl-sulfoniumhydroxyd. Mit 1 Äquivalent Kaliumhydroxyd beobachtet man hingegen unter Wanderung eines Alkylrestes eine intramolekulare Umlagerung zu Alkyl- $[\alpha$ -alkyl-phenacyl]-sulfiden.

Aus der großen Zahl der bisher im Schrifttum beschriebenen tertiären Sulfoniumsalze interessierten im Zusammenhang mit anderen Arbeiten die Eigenschaften der Dialkyl-phenacyl-sulfoniumsalze, die erstmals von S. Smiles dargestellt worden sind¹⁾. Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt nach unseren Erfahrungen am besten, wenn man Thioäther und ω -Brom-acetophenon in Acetonlösung bei Zimmertemperatur aufeinander wirken läßt, wobei das Sulfoniumsalz bald auszukristallisieren beginnt und die Umsetzung nach einigen Stunden vollständig ist²⁾. Wir haben auf diesem Wege Dimethyl-, Diäthyl-, Methyl-äthyl- sowie schließlich Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid dargestellt, das später als die erstgenannten von Th. Thomson und Th. Stevens-Stevens³⁾ beschrieben worden ist.

Tafel I. Schmelzpunkte und Analysendaten von Sulfoniumsalzen.

Sulfonium-Ion	Bromid			Zersp.	Reineckat.			
	Schmp.	Br Ber.	Br Gef.		Cr Ber.	Cr Gef.	SCN Ber.	SCN Gef.
Trimethyl-	200°	50.89	50.97	294	13.15	13.11	58.72	58.52
Dimethyl-äthyl-	—	—	—	160	12.67	12.73	56.59	56.53
Methyl-diäthyl-	—	—	—	235	12.28	12.01	54.85	55.03
Dimethyl-benzyl-	—	—	—	135	11.03	10.86	49.26	48.83
Dimethyl-phenacyl-	145°	30.61	30.59	146	10.41	9.81	46.50	46.31
Methyl-äthyl-phenacyl-	flüss.	—	—	127	10.13	10.13	45.23	45.45
Diäthyl-phenacyl-	85°	27.63	27.55	131	9.86	9.88	44.03	43.73
Methyl-benzyl-phenacyl-	118°	23.71	23.79	141	9.04	8.91	40.36	40.28
Dimethyl- <i>p</i> -brom-phenacyl-	126°	23.51	23.23	238	8.99	8.98	40.16	40.20
Methyl-äthyl- <i>p</i> -brom-phenacyl-	119°	22.57	22.58	201	8.78	8.77	39.21	39.20
Diäthyl- <i>p</i> -brom-phenacyl-	114°	21.71	21.36	214	8.58	8.72	38.30	38.82

Die Dialkyl-phenacyl-sulfoniumsalze krystallisieren gut und sind beständige Stoffe, deren Reinheit durch argentometrische Titration leicht festzustellen

¹⁾ In Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie ist das zunächst dargestellte Methyl-äthyl-phenacylsalz (Journ. chem. Soc. London 1900, 1176) aufgeführt; nicht angegeben sind die später beschriebenen Dimethyl- und Diäthyl-Verbindungen (Proceed. chem. Soc. London 21, 93 [1905]; vergl. C. 1905 I, 1217).

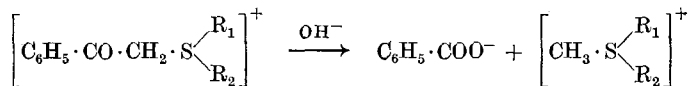
²⁾ Etwas langsamer verläuft die Reaktion, wenn man von ω -Chlor-acetophenon ausgeht.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 69.

ist; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und praktisch unlöslich in Äther. Die Identifizierung von Sulfoniumsalzen, die schlecht kristallisieren, hygroskopisch oder zersetzlich sind, haben wir durch Umwandlung in die schwer löslichen Reineckate durchgeführt, deren Analyse durch gravimetrische Bestimmung des Chrom- und argentometrische Titration des Rhodangehaltes praktisch sehr einfach ist. Da auch die Reineckate der einfachsten Sulfoniumhydroxyde bisher anscheinend nicht beschrieben wurden, sind in der Tafel I die Schmelzpunkte und Analysendaten der erstmals dargestellten Salze wiedergegeben.

Die schnell und praktisch vollständig verlaufende Umsetzung zwischen ω -Brom-acetophenon und Thioäthern schien auch zur Charakterisierung der letztgenannten Verbindungen geeignet zu sein. Um nun zu Derivaten mit noch stärkerer Krystallisationsneigung zu kommen, haben wir weiter die gleichfalls in der Tafel I aufgeführten Sulfoniumsalze mit *p*-Brom-phenacyl-Resten dargestellt. Zur Charakterisierung der Thioäther sind diese aber insofern nur mit Einschränkung geeignet, als die Schmelzpunkte der verschiedenen Salze ziemlich dicht beieinander liegen und die Misch-Schmelzpunkte keine charakteristische Erniedrigung zeigen. Schließlich weisen auch die Analysendaten der Reineckate untereinander keine beträchtlichen Unterschiede auf.

Die Phenacyl-sulfoniumsalze sind ähnlich wie die Phenacyl-ammoniumsalze durch die Gegenwart einer aktiven Methylengruppe charakterisiert. Wir haben infolgedessen den Einfluß von Alkali auf die Phenacyl-sulfoniumsalze untersucht. Es war dabei eine Spaltung in Benzoesäure und Methyl-dialkyl-sulfoniumsalz zu erwarten, wie sie analog bei den Trialkyl-phenacyl-ammoniumsalzen erstmals von E. Schmidt und H. Rompel⁴⁾ gefunden und in neuerer Zeit ausführlich von F. Kröhnke⁵⁾ untersucht worden ist⁶⁾:



Der Nachweis, daß die Spaltung der Phenacyl-sulfoniumsalze in Alkali tatsächlich in der angegebenen Weise verläuft, wurde zunächst am Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid erbracht*), das mit 10 Äquiv. Kaliumhydroxyd in einer Lösung, die 5 *n* bezogen auf Alkali war, eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad behandelt wurde. Als Reaktionsprodukte wurden isoliert Benzoesäure und in Form des Reineckats und der in Wasser schwer löslichen Additionsverbindung mit Kupfer(II)-bromid das Trimethyl-sulfoniumhydroxyd. Anschließend wurde die Geschwindigkeit dieser Alkalispaltung untersucht, indem aliquote Teile einer wie oben angesetzten Lösung verschieden lange Zeiten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wurden und jeweils die Menge der mit Äther extrahierten Benzoesäure bestimmt wurde. In der Abbild., Kurve II, ist der zeitliche Verlauf der Spaltung wiedergegeben⁷⁾.

⁴⁾ Arch. Pharmaz. **237**, 222 [1899].

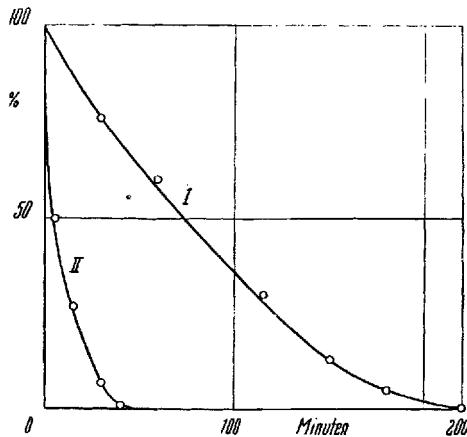
⁵⁾ B. **66**, 604 [1933].

⁶⁾ An die Seite zu stellen ist dieser Reaktion ferner die Säurespaltung der β -Keto-carbonsäuren sowie die Spaltung der Phenacyl-sulfonyl-methane nach Th. Thomson u. Th. Stevens-Stevens, Journ. chem. Soc. London **1932**, 69.

^{*)} Zusatz bei der Korrektur am 5. 8. 1949: In der Zwischenzeit wurde die gleiche Spaltung bei einem cyclischen Phenacyl-sulfoniumsalz von F. Krollpfeiffer, H. Hartmann u. F. Schmidt, A. **563**, 15 [1949], beschrieben.

⁷⁾ In derselben Weise wurde die Zersetzung der übrigen Dialkyl-phenacyl-sulfoniumsalze im alkal. Medium untersucht und in allen Fällen die erwartete Spaltung in Benzoesäure und Methyl-dialkyl-sulfoniumhydroxyd festgestellt.

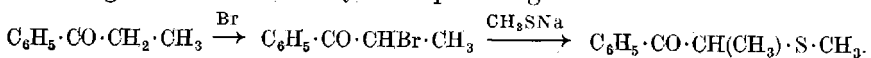
Zur Prüfung der Frage, ob diese Spaltung auch eintritt, wenn auf 1 Mol. Sulfoniumsalz nur 1 Mol. Alkalihydroxyd zugefügt wird, wurde durch Umsetzung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd Dimethyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd vom Schmp. 58–59° dargestellt. Wurde die wäßrige Lösung dieser starken Base auf dem Wasserbad längere Zeit erhitzt, so schied sich ein gelbes, unangenehm riechendes Öl ab und es war in der wäßrigen Phase weder Benzoesäure nachweisbar, noch Sulfoniumsalz als Reineckat ausfällbar. Charakteristisch war ferner, daß die titrierbare Alkalität immer geringer wurde und schließlich eine neutrale Lösung vorlag. Auf Grund der letztgenannten Beobachtungen ließ sich die Geschwindigkeit der hier ablaufenden Reaktion leicht messen, wie die Abbildung zeigt. Aliquote Teile einer wäßrigen Lösung des Sulfoniumhydroxyds wurden verschieden lange auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und jeweils die noch vorhandenen Hydroxyl-Ionen gegen Methylrot als Indicator titriert. Die Abbildung, Kurve I, zeigt, daß nach etwa 200 Min. vollständige Umsetzung eingetreten ist.



Abbild. Zersetzung von Dimethyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd bei 100°. I in wäßr. Lösung; II desgl. b. Ggw. von 9 Äquiv. KOH.

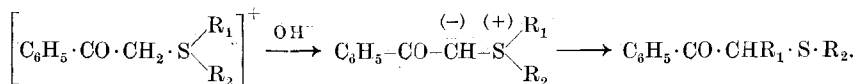
Um einen Einblick in die Zersetzung des Dimethyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyds in wäßriger Lösung zu gewinnen, wurden in einem präparativen Versuch das Sulfoniumbromid in Wasser mit der äquiv. Menge n KOH mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das abgeschiedene, gelbe Öl von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}OS$ ließ sich mit Phthalmonopersäure zu einem krystallisierten Sulfon $C_{10}H_{12}O_3S$ oxydieren. Die Annahme lag nahe, daß bei der Zersetzung des Sulfoniumhydroxyds durch Wasserabspaltung und intramolekulare Umlagerung Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfid entstanden war.

Zum Beweise dieser Vermutung haben wir diese bisher nicht beschriebene Verbindung aus Äthyl-phenyl-ke-ton durch Bromierung und anschließende Umsetzung mit Natrium-methylmercaptid dargestellt:



Das auf diese Weise dargestellte Sulfid entsprach in allen Eigenschaften der bei der Zersetzung des Sulfoniumhydroxyds entstandenen Verbindung und ließ sich durch Oxydation mit Phthalmonopersäure in das gleiche Sulfon überführen; im Misch-Schmelzpunkt zeigten beide Sulfone keine Erniedrigung.

Zur Erhärtung dieses Befundes haben wir weiter die entsprechende Umsetzung beim Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd untersucht, wobei gleichzeitig festgestellt werden sollte, ob in diesem Falle die Methyl- oder die Benzyl-Gruppe vom Schwefel an den Kohlenstoff wandert. Wieder wurde das bei der Zersetzung auftretende Öl nach der Destillation im Hochvakuum zum Sulfon oxydiert, das sich durch Analyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisch erwies mit Methyl-[α -benzyl-phenacyl]-sulfon, das andererseits aus [α -Brom-äthyl]-phenyl-keton mit Benzylmercaptan und Oxydation des gewonnenen Sulfids dargestellt worden war. Diese Umlagerung wurde, wie wir feststellen mußten, bereits früher von Th. Stevens-Stevens und Th. Thomson⁸⁾ beim Erhitzen von Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid mit Natriummethylat-Lösung beobachtet. Auch bei den entsprechenden Ammoniumverbindungen hat man ähnliche Reaktionen festgestellt, für die G. Wittig⁸⁾ kürzlich den Namen „Ylidumlagerung“ geprägt hat und bei denen als Zwischenstufe die Bildung innerer Oniumsalze anzunehmen ist. Durch die negativierende Wirkung der beiden an der Methylengruppe befindlichen Substituenten wird ein Proton abgespalten. Das entstehende Zwitter-Ion isomerisiert sich sodann durch Wanderung eines Restes zum tertiären Amin bzw. Thioäther:



Die sehr glatt verlaufende Anlagerung von ω -Brom-acetophenon an Thioäther regte weiter zu Versuchen mit anderen Schwefelverbindungen an. Mit Mercaptanen als Ausgangsmaterial konnte man mit der Bildung sekundärer Sulfoniumsalze rechnen, die bisher noch nicht beschrieben wurden. Gibt man Äthylmercaptan mit ω -Brom-acetophenon unter Eiskühlung zusammen, so tritt Lösung ein. Läßt man das Gemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, so beobachtet man unter Ausstoßen von Bromwasserstoff-Dämpfen bald lebhaftere Reaktion. Der braune Rückstand wurde nach der Destillation im Hochvakuum mit Phthalmonopersäure zum Sulfon oxydiert, das sich als Äthyl-phenacyl-sulfon erwies. Es entsteht also bei der Umsetzung von ω -Brom-acetophenon und Äthylmercaptan Äthyl-phenacyl-sulfid, das andererseits auch aus ω -Brom-acetophenon mit Natrium-äthyl-mercaptid in methanolischer Lösung gewonnen werden kann.

Von Interesse ist schließlich die Umsetzung des ω -Brom-acetophenons mit Mercaptalen, über die im Rahmen der folgenden Abhandlung berichtet wird.

Beschreibung der Versuche⁹⁾.

Darstellung der Thioäther.

Dimethylsulfid: Eine Lösung von 100 g kristallisiertem Natriumsulfid in 100 ccm Wasser wird in einem 500 ccm fassenden Fraktionierkolben mit Intensivkühler und einer in Eis-Kochsalz-Mischung stehenden Vorlage zum Sieden erhitzt. Sodann läßt man unter beständigem Weitererhitzen mit kleiner Flamme 60 g Dimethylsulfat so schnell zutropfen, daß die Reaktion sehr lebhaft vor sich geht. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und das Öl abgetrennt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird fraktioniert: Sdp. 38°; Ausb. 18–19 g (70% d.Th.).

⁸⁾ A. 560, 116 [1948]. ⁹⁾ Einzelheiten vergl. W. Krause, Dissertat., Marburg 1949.

Methyl-äthyl-sulfid; 33 g Äthylmercaptan wurden in 200 g 10-proz. Natronlauge gelöst und die Lösung in einer Druckflasche mit 50 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen versetzt, wobei nach jedem Zusatz gut umgeschüttelt wurde. Unter Erwärmen schied sich ein farbloses Öl ab, welches abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert wurde. Sdp. 68–70°; Ausb. 30 g (75% d.Th.).

Methyl-benzyl-sulfid; In die eisgekühlte Lösung von 12 g Natrium in 300 ccm Methanol wurden 25 g Methylmercaptan¹⁰⁾ gegeben und 63 g Benzylchlorid zugefügt. Die Mischung wurde 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, das Methanol i. Vak. bei 40° abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der äther. Lösung über Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert; Sdp.₁₂ 97–98°; Ausb. 61 g (85% d.Th.).

Darstellung der Sulfoniumsalze.

Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid; 9 g *o*-Brom-acetophenon wurden in 30 g einer Mischung von 1 Vol. Wasser und 20 Vol. Aceton gelöst und zu dieser Lösung 3 g Dimethylsulfid gegeben. Nach etwa 1/2-stdg. Stehenlassen schied sich das Sulfoniumsalz in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 145° ab; Ausb. 10.2 g (85% d.Th.).

Reineckat: Die wäßr. Lösung von 1 g Dimethyl-phenacyl-sulfonium-bromid wurde mit verd. Schwefelsäure gerade angesäuert und mit einer schwach essigsäuren Lösung von Reineckesalz versetzt. Die ausgefallenen, rötlichen Krystalle wurden abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet; Schmp. 146° (Zers.).

Dimethyl-phenacyl-sulfoniumchlorid; 15 g Chloracetophenon und 6 g Dimethylsulfid wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und mehrere Wochen stehen gelassen, bis die anfangs zähe Flüssigkeit zu Krystallen erstarrt war. Diese wurden wiederholt aus wenig Methanol mit Äther umgefällt. Schmp. 139°; Ausb. 18.5 g (84% d.Th.).

$C_{10}H_{13}OCIS$ (216.6) Ber. Cl 16.37. Gef. Cl 16.34 (Volhard).

Reineckat: Schmp. 146° (Zers.).

Methyl-äthyl-phenacyl-sulfoniumbromid; 7.5 g Methyl-äthyl-sulfid und 19 g Bromacetophenon wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde auf Eis gestellt, wobei sich Krystalle bildeten, die sich bei Zimmertemperatur zu einem zäh-viscosen Öl verflüssigten.

Reineckat: Schmp. 127° (Zers.).

Diäthyl-phenacyl-sulfoniumbromid; Aus 9 g Diäthylsulfid und 19 g Bromacetophenon in 40 ccm Aceton. Schmp. 85° (aus Aceton); Ausb. 22.4 g (80% d.Th.).

Reineckat: Schmp. 131° (Zers.).

Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid; 10 g Bromacetophenon und 7 g Methyl-benzyl-sulfid wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Das Gemisch erstarrte nach etwa 15 Min. unter Erwärmung zu farblosen Krystallen. Schmp. 118° (aus Methanol-Isopropanol); Ausb. 15 g (89% d.Th.).

Reineckat: Schmp. 141° (Zers.).

Dimethyl-*p*-brom-phenacyl-sulfoniumbromid; Aus 6.2 g Dimethylsulfid und 28 g *p*-Brom-phenacylbromid¹¹⁾ in 50 ccm Aceton. Schmp. 126° (aus Aceton); Ausb. 28 g (82% d.Th.).

Reineckat: Schmp. 238° (Zers.).

Methyl-äthyl-*p*-brom-phenacyl-sulfoniumbromid; Aus 3.8 g Methyl-äthyl-sulfid und 14 g *p*-Brom-phenacylbromid in 25 ccm Aceton. Schmp. 119–120° (aus Aceton); Ausb. 15 g (83% d.Th.).

Reineckat: Schmp. 201° (Zers.).

Diäthyl-*p*-brom-phenacyl-sulfoniumbromid; Aus 4.5 g Diäthylsulfid und 14 g *p*-Brom-phenacylbromid in 25 ccm Aceton. Schmp. 114° (aus Aceton); Ausb. 14.5 g (78% d.Th.).

Reineckat: Schmp. 214° (Zers.).

¹⁰⁾ F. Arndt, B. 54, 2236 [1921]. ¹¹⁾ W. D. Langley, Org. Syntheses, 9, 20 [1929].

Spaltung von Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid mit starker Lauge¹²⁾.

1 g Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid wurde mit 10 Äquiv. 10 *n* KOH 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und sodann mit Schwefelsäure angesäuert (Phenolphthalein). Die entstandene Benzoesäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und 2mal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. u. Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat 121°.

Das in der wäßr. Lösung enthaltene Trimethyl-sulfoniumbromid wurde als Reineckat vom Schmp. 294°, sowie als Additionsverbindung mit Kupfer(II)-bromid¹³⁾ vom Schmp. 184° isoliert.

$C_3H_9Br_3SCu$ (380.5) Ber. Br 63.02 Gef. Br 62.4.

Dimethyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd.

2.904 g Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter mechanischem Rühren tropfenweise zu der in Wasser aufgeschlämmten, berechneten Menge Silberoxyd gegeben. Nach dem Absaugen des Niederschlages wurde die wäßr. Lösung i. Vak. bei 40° eingengt und i. evak. Exsiccator über Schwefelsäure trocken gedunstet. Das auskrystallisierte Hydroxyd wurde 2mal aus Aceton umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 58–59°, die sich beim Aufbewahren, auch über Diphosphorpentoxyd, innerhalb einiger Stunden unter Verfärbung zersetzen.

Spaltung von Dimethyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd.

10 g Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 39 ccm *n* KOH versetzt und 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Hierbei schied sich ein in Wasser unlösliches gelbes Öl (Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfid) ab, das in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert wurde; Sdp._{0.3} 102–105°.

$C_{10}H_{12}OS$ (180.2) Ber. S 17.80 Gef. S 18.70.

Oxydation zum Sulfon: 3 g des Sulfids wurden mit einer Lösung von 9 g Phthalmonopersäure¹⁴⁾ in 150 ccm Äther versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit heißem Chloroform extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbliebene Sulfon aus Wasser umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 57°; der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege dargestelltem Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfon zeigte keine Erniedrigung.

$C_{10}H_{12}O_3S$ (212.2) Ber. C 56.56 H 5.70 Gef. C 56.60 H 5.84.

Spaltung von Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd.

3 g Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid wurden in wäßr. Lösung mit 10 ccm *n* KOH versetzt und 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein gelbes Öl (Methyl- $[\alpha$ -benzyl-phenacyl]-sulfid) ab, das in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen des Äthers über Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers i. Hochvak. destilliert wurde; Sdp._{0.3} 150°.

$C_{16}H_{16}OS$ (256.2) Ber. S 12.40 Gef. S 12.08.

Oxydation zum Sulfon: Aus 1.5 g des Sulfids und 3.5 g Phthalmonopersäure¹⁴⁾ in 70 ccm Äther. Farblose Krystalle aus Wasser vom Schmp. und Misch-Schmp. mit Methyl- $[\alpha$ -benzyl-phenacyl]-sulfon 129°.

$C_{16}H_{16}O_3S$ (288.2) Ber. C 66.63 H 5.59 Gef. C 66.30 H 5.87.

Darstellung von Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfid und Methyl- $[\alpha$ -benzyl-phenacyl]-sulfid.

$[\alpha$ -Brom-äthyl]-phenyl-keton: Da die Darstellungsvorschrift nach O. Pampel und G. Schmidt¹⁵⁾ kein reines Produkt ergab, wurde folgender Weg eingeschlagen: 25 g Äthyl-phenyl-keton wurden in einem 200 ccm fassenden, 3-fach tubulierten Kolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr in 75 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit 29 g Brom versetzt. Während dieser Zeit wurde ein langsamer

¹²⁾ In analoger Weise wurde die Spaltung bei Methyl-äthyl-, Diäthyl- und Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid durchgeführt.

¹³⁾ Vergl. H. Blättler, Monatsh. Chem. 40, 425 [1919].

¹⁴⁾ H. Böhme, B. 70, 379 [1937]; hier finden sich auch Angaben über das Verfahren, nach dem der Schwefelgehalt der Sulfide maßanalytisch bestimmt wurde.

¹⁵⁾ B. 19, 2896 [1886].

Kohlendioxyd-Strom durch die Lösung geleitet. Es entwickelte sich Bromwasserstoff, welcher durch Einleiten in Wasser absorbiert wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser gegossen. Das α -Brom-äthyl-phenylketon schied sich als gelbes Öl ab. Es wurde in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mehrmals mit einer kalt gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt und nach dem Trocknen über Calciumchlorid der Äther abdestilliert. Sdp.₁₄ 137°; Ausb. 28 g (71% d.Th.).

Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfid: 3 g Natrium wurden in 30 cem eisgekühltem Methanol gelöst und mit 5.7 g Methylmercaptan⁹⁾ versetzt. Hierzu wurden 25 g $[\alpha$ -Brom-äthyl-phenyl]-keton gegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Methanol wurde sodann abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal mit je 50 cem Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine ölige Flüssigkeit vom Sdp._{0.3} 103–104°; Ausb. 15 g (72% d.Th.).

$C_{10}H_{12}OS$ (180.2) Ber. S 17.80 Gef. S 17.36.

Oxydation zum Sulfon: Aus 3 g Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfid und 9 g Phthalmonopersäure¹⁴⁾ in 170 cem Äther. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 57° (aus Wasser).

$C_{10}H_{12}O_3S$ (212.2) Ber. C 56.56 H 5.70 Gef. C 56.53 H 5.73.

Methyl- $[\alpha$ -benzyl-phenacyl]-sulfid: 2.3 g Natrium wurden in 30 cem eisgekühlten Methanols gelöst und dann mit 12.4 g Benzylmercaptan versetzt. Hierzu wurden 21.3 g $[\alpha$ -Brom-äthyl]-phenylketon gegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Sodann wurde das Methanol i. Vak. bei 40° abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der äther. Lösung über Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Farbloses, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp._{0.4} 152°; Ausb. 21 g (83.5% d.Th.).

$C_{16}H_{16}OS$ (256.2) Ber. S 12.40 Gef. S 12.51.

Oxydation zum Sulfon: Aus 3 g $[\alpha$ -Benzyl-phenacyl]-methyl-sulfid und 7 g Phthalmonopersäure¹⁴⁾ in 120 cem Äther. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 129° (aus Wasser).

$C_{16}H_{16}O_3S$ (288.2) Ber. C 66.63 H 5.59 Gef. C 66.65 H 5.90.

Umsetzung von ω -Brom-acetophenon mit Äthylmercaptan.

5 g ω -Brom-acetophenon wurden in einem mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen Kölbchen unter Eiskühlung mit 1.5 g Äthylmercaptan versetzt. An dem von Eiswasser durchflossenen Kühler wurde ein Gasableitungsrohr angebracht, welches mit einem mit Kalilauge gefüllten Peligot-Rohr verbunden war. Nun wurde Stickstoff durch das Gaseinleitungsrohr des Kölbchens geleitet und das Reaktionsgemisch allmählich auf Zimmertemperatur gebracht. Nach etwa 2 Min. entwickelte sich unter Dunkelfärbung Bromwasserstoff, der durch Stickstoff in die vorgelegte Lauge getrieben wurde. Das zurückgebliebene Öl (Äthyl-phenacyl-sulfid) wurde i. Hochvak. fraktioniert: Sdp._{0.9} 128–133°; Ausb. 3 g (68% d.Th.).

$C_{10}H_{12}OS$ (180.2) Ber. S 17.80 Gef. S 17.64.

Oxydation zum Sulfon: Aus 2 g Sulfid und 6 g Phthalmonopersäure¹⁴⁾ in 30 cem Äther. Farblose, lange Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 110°; Ausb. 2 g (85% d.Th.).

$C_{10}H_{12}O_3S$ (212.2) Ber. C 56.56 H 5.70 Gef. C 56.36 H 5.99.