

ratur abfällt und die Reaktionsflüssigkeit farblos wird; die Umsetzung verläuft quantitativ. Das Reaktionsprodukt wird i. Vak. destilliert: farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.₁₀ 77°, Sdp.₇₆₀ 193°; d₂₀ 1.3553; mischbar mit vielen organischen Lösungsmitteln, praktisch unlöslich in Wasser.

C₃H₆Cl₂S (145.1) Ber. C 24.83 H 4.18 S 22.11 Cl 48.91

Gef. C 24.96 H 3.93 S 22.15 Cl 49.01.

S-Acetyl-[β-chlor-äthyl]-mercaptan (V): 15.2 g Thioessigsäure werden in 100 ccm Äthylalkohol mit 11.2 g Kaliumhydroxyd neutralisiert. Diese Lösung erwärmt man mit 29 g α-Chlor-β-brom-äthan 3 Std. auf dem Wasserbad, wobei sich Kaliumbromid ausscheidet. Nach dem Erkalten der Lösung fällt man das entstandene *S*-Acetyl-[β-chlor-äthyl]-mercaptan durch Zugeben etwa der dreifachen Menge Wasser als farbloses Öl aus, das nach dem Abtrennen mit Natriumsulfat getrocknet und durch Vakuum-Destillation gereinigt wird. Farbloses, lauchartig riechendes Öl. Sdp.₄ 51°; d₂₀ 1.204. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Methanol, Äthanol u.a.

C₄H₇OCIS (126.6) Ber. C 34.67 H 5.09 Cl 25.60 Gef. C 34.72 H 5.02 Cl 26.46.

Trichlormethylrhodanid (VI): Zu einer Lösung von 18.5 g Perchlormethylmercaptan, das wir durch Chlorieren von Thiophosgen erhielten, in 20 ccm Chloroform gibt man teilweise unter Rühren 20 g Kaliumcyanid, wobei Erwärmung eintritt. Erfolgt bei Zugabe des Kaliumcyanids die Erwärmung nicht von selbst, so kommt die Reaktion nach Zufügen von 1–5 Tropfen Wasser gut in Gang. Man erwärmt 20 Min. bis zum leichten Sieden des Chloroforms. Der erhebliche Kaliumcyanid-Überschuß ist notwendig, um eine quantitative Umsetzung herbeizuführen, die nötig ist, weil sonst die Trennung etwa noch vorhandenen Perchlormethylmercaptans vom entstandenen Trichlormethylrhodanid durch fraktionierte Destillation Schwierigkeiten bereitet. Kaliumcyanid und Kaliumchlorid werden abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser gut ausgeschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich i. Vak. destilliert. Bläugelbes Öl von lauchartigem, bei hoher Verdünnung thiophosgenähnlichem Geruch. Sdp.₁₆ 55°, Sdp.₅₀ 79°, d₂₀ 1.585; unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chlorbenzol, Dioxan, Chloroform u.a.

C₂NCl₃S (176.5) Ber. C 13.60 N 7.94 S 18.18 Cl 60.28

Gef. C 13.46 N 8.18 S 18.26 Cl 59.77.

16. Friedrich Krollpfeiffer und Helmut Hartmann: Über Spaltungen und Umlagerungen von Phenacyl-sulfoniumsalzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Hochschule (ehem. Universität) Gießen.]
(Eingegangen am 30. September 1949.)

Es wurden die Spaltungen und Umlagerungen untersucht, die Dimethyl-, Methyl-phenyl-, Methyl-allyl- und Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumsalze bei der Kupplung mit Phenyl diazoniumsulfat, beim Behandeln mit Natronlauge und durch Wärme erleiden.

In unserer am 5. Mai d. Js. erschienenen Arbeit „Über Sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei Synthesen von Thionaphthen-Derivaten¹⁾“ berichteten wir unter anderem über die Spaltung eines cyclischen Phenacyl-sulfoniumsalzes durch siedende verd. Natronlauge und über die thermische Spaltung des Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromids. Wir schrieben damals: „Auch in einfachen Aalkyl-sulfoniumsalzen wird nach unseren Beobachtungen die Acylgruppe unter dem Einfluß von Alkali leicht abgespalten. Über diese Untersuchungen soll aber erst später berichtet werden. Die Sulfonium-Gruppe hat

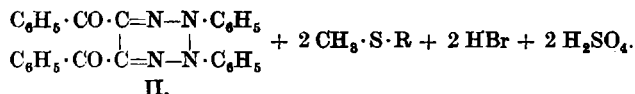
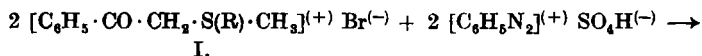
¹⁾ A. 563, 15 [1949].

also in diesen Verbindungen die analoge Wirkung wie die Ammoniumgruppe in den Aalkyl-ammoniumsalzen, wie sie in ganz besonderem Maße in der leichten Spaltbarkeit der Aalkyl-pyridiniumsalze zum Ausdruck kommt“.

Die im August-Heft dieser „Berichte“ erschienene Arbeit von H. Böhme und W. Krause²⁾ „Über Dialkyl-phenacyl-sulfoniumsalze und ihre Spaltung mit wäßrigen Laugen“ veranlaßt uns schon heute zur Veröffentlichung unserer Arbeitsergebnisse, die in anderem Zusammenhang erst später erfolgen sollte.

Bezüglich der Spaltung des Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromids durch verd. Natronlauge in Benzoesäure und Trimethyl-sulfoniumhydroxyd haben wir den Untersuchungsbefunden der genannten Autoren nur hinzuzufügen, daß sie wesentlich leichter erfolgt als die analoge Spaltung des Trimethyl-phenacyl-ammoniumbromids³⁾. Intensiv farbige „Enolbetaine“, wie sie in reinem Zustand zum ersten Male bei der Spaltung des [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromids isoliert wurden⁴⁾, entstehen aus Aalkyl-sulfoniumsalzen wegen der koordinativen Absättigung des S-Atoms nicht. Alle durch Alkali bei Raumtemperatur aus den Lösungen der von uns untersuchten Sulfoniumsalze gefällten festen Produkte waren farblose Sulfoniumhydroxyde.

Bei Kupplungsversuchen mit Phenyldiazoniumsulfat spalteten das Dimethyl-, das Methyl-allyl- und das Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid (I: R = CH₃, R = CH₂:CH·CH₃, R = C₆H₅·CH₂) die entsprechenden Sulfide CH₃·S·R und Bromwasserstoff unter Bildung von 2.3-Diphenyl-5.6-dibenzoyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydrid-(2.3) (II) ab.



Die primären Kupplungsprodukte sind also im Gegensatz zu den von F. Krollpfeiffer und E. Braun⁵⁾ beschriebenen Arylazo-phenacyl- und Arylazo-acetonyl-pyridinium-Verbindungen in diesem Falle nicht beständig.

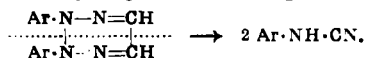
Bei der Kupplung von Aryldiazonium-Verbindungen mit Alkyl-aryl-phenacyl-sulfoniumsalzen kommt es unter Bildung von Arylazo-ω-

²⁾ B. 82, 426 [1949].

³⁾ E. Braun, Dissertat. Gießen 1937.

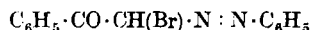
⁴⁾ F. Krollpfeiffer u. A. Müller, B. 66, 740 [1933]; F. Kröhnke, B. 68, 1177 [1935].

⁵⁾ B. 70, 90 [1937]. Über die Konstitution dieser und anderer 2.3-Diaryl-5.6-diacyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydride-(2.3) s. Dissertat. E. Braun, Gießen 1937. Bezüglich der Einwirkung von Alkali auf diese Produkte sei heute schon ergänzend zu den B. 70, 95 [1937] veröffentlichten Versuchen mitgeteilt, daß die durch Entacylierung erhaltenen 2.3-Diaryl-1.2.3.4-tetrazin-dihydride-(2.3) bei längerer Einwirkung siedender Lösungen von Natriumäthylat glatt in die entsprechenden Aryl-cyanamide übergehen:

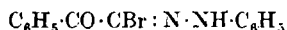


Hierüber soll aber erst später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

brom-acetophenonen nur zur Abspaltung von Alkyl-aryl-thioäthern. In diesem Fall bleibt also die durch die gleichzeitige Abspaltung von Bromwasserstoff bedingte Bildung von Dihydotetrazin-Derivaten des Typs II aus. So erhielten wir aus Phenyl-diazoniumsulfat und Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromid (I, $R = C_6H_5$) mit guter Ausbeute das sonst nicht zugängliche ω -Phenylazo- ω -brom-acetophenon (III), das wohl in seiner tautomeren Form als α -Brom- β -phenyl-glyoxal- α -phenylhydrazon (IV) vorliegt. Mit Pyridin geht es glatt in das von Krollpfeiffer und Braun⁶⁾



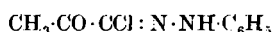
III.



IV.



V.

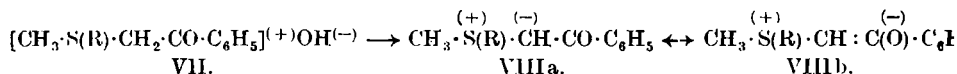


VI.

beschriebene Phenylazo-phenacyl-pyridiniumbromid (V, $R = C_6H_5$) über. Dieser Umsatz entspricht der von P. W. Neber und H. Wörner⁷⁾ beobachteten Bildung des Phenylazo-acetonyl-pyridiniumchlorids (V, $R = CH_3$) aus Pyridin und α -Chlor-brenztraubensäurealdehyd- α -phenylhydrazon (VI).

Beim Erwärmen mit Anilin wird im Kupplungsprodukt IV das Brom durch den Phenylaminoest ersetzt. Die lehmgelben Krystalle dieser Phenylamino-Verbindung färben sich im diffusen Tageslicht allmählich, im Sonnenlicht innerhalb weniger Minuten karminrot; die Färbung verschwindet beim Aufbewahren im Dunkeln wieder. Die Aufklärung der Konstitution dieser Phenylamino-Verbindung wie auch die ihres Belichtungsproduktes bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

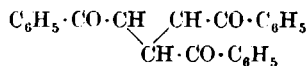
Die große Neigung der Alkyl-aryl-phenacyl-sulfonium-Verbindungen, sich unter Abspaltung von Alkyl-aryl-thioäthern zu stabilisieren, wie sie auch bei der thermischen Zersetzung der in siedendem Benzol suspendierten Bromide⁸⁾ zum Ausdruck kommt, bedingt auch die Sonderstellung des Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromids bezüglich der Spaltung durch siedende Natronlauge. Hierbei kommt es nicht zur Abspaltung von Benzoesäure. Neben 75 % d. Th. Thioanisol und wenig Phenyl-phenacyl-sulfid konnten 48 % d. Th. *cis*-Tribenzoyl-cyclotrimethylen (IX), wie es C. Paal und H. Schulze⁹⁾ aus ω -Jod-acetophenon und Natriumäthylat erhalten haben, isoliert werden.



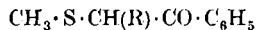
VII.

VIIIa.

VIIIb.



IX.



X.

Durch Abspaltung eines Protons aus der durch die Nachbarschaft der Carbonyl- und Sulfoniumgruppe aktivierten Methylengruppe des Sulfoniumhydroxyds VII ($R = C_6H_5$) erfolgt Bildung des mesomeren Zwitter-Ions (VIIIa \leftrightarrow VIIIb), dessen Stabilisierung unter Abspaltung von Thioanisol und Trimerisierung des restlichen Molekültorsos zum *cis*-Tribenzoyl-cyclotrimethylen (IX) nach der Grenzformel VIIIa ($R = C_6H_5$) durchaus verständlich ist.

⁶⁾ Vergl. Fußn. 5).

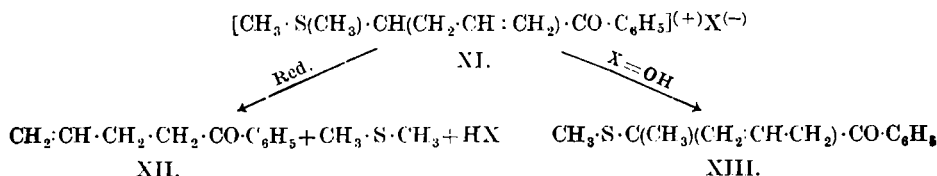
⁷⁾ A. 526, 173 [1936].

⁸⁾ F. Krollpfeiffer u. Mitarbb., A. 563, 21 [1949].

⁹⁾ B. 36, 2429 [1903].

Ganz anders verläuft aber nach Untersuchungen von Th. St. Stevens und Th. Thomson¹⁰⁾ die Stabilisierung des Methyl-benzyl-phenacyl-sulfonium-hydroxyds (VII, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$). In diesem Fall findet weder Abspaltung des entsprechenden Thioäthers, noch wie bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali auf Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid Abspaltung von Benzoesäure statt. Die Stabilisierung des nicht beständigen mesomeren Zwitter-Ions (VIIIa \leftrightarrow VIII b, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$) erfolgt lediglich durch Wanderung des Benzylrestes an das benachbarte Kohlenstoffatom der Phenacylgruppe unter Bildung des Methyl- $[\alpha$ -benzyl-phenacyl]-sulfids (X, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$).

Die analoge Umlagerung tritt unverhältnismäßig viel leichter beim Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd (VII, $R = CH_2 : CH \cdot CH_2$)¹¹⁾ ein. Hier erfolgt sie schon beim Versetzen wäßriger Lösungen des Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromids mit verd. Natronlauge. Die Ausbeute an gebildetem ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenon (X, $R = CH_2 : CH \cdot CH_2$) ist quantitativ. Letzteres bildet sich sogar schon beim Stehen wäßriger Lösungen des Sulfoniumbromids bei Raumtemperatur. Die Konstitution des ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenons konnte durch Überführung in das Methylsulfat XI ($X = CH_3SO_4$) und durch Reduktion desselben in schwefelsaurer Lösung mit Zinkstaub sichergestellt werden. Hierbei entstand unter Abspaltung von Dimethylsulfid das bereits von Perkin¹²⁾ aus dem Allyl-benzoyl-essigester gewonnene ω -Allyl-acetophenon (XII). Das durch Fällen wäßriger Lösungen



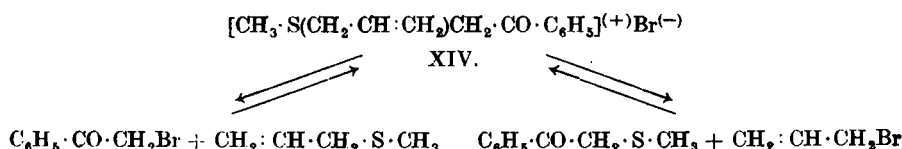
des Methylsulfats XI ($X = CH_3SO_4$) mit verd. Natronlauge erhaltene kristallisierte Hydrat des Sulfoniumhydroxyds XI ($X = OH$) geht beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in ein farbloses Öl von der Zusammensetzung des ω -Methyl- ω -allyl- ω -methylmercapto-acetophenons (XIII) über.

Das Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid (XIV) wurde durch Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf Methyl-allyl-sulfid bei Raumtemperatur gewonnen. Auch Methyl-phenacyl-sulfid und Allylbromid reagieren unter Bildung dieses Sulfoniumsalzes. Beim Sieden seiner Suspension in Benzol geht es im Verlauf einer halben Stunde unter Zerfall in beiden Richtungen des nachstehenden Schemas in Lösung.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 69.

¹¹⁾ Auch für das Dimethyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd (VII, $R = CH_3$), das unter der Einwirkung von überschüssigem Alkali in Benzoesäure und Trimethyl-sulfoniumhydroxyd gespalten wird, haben Böhme und Krause²⁾ gezeigt, daß es bei längerem Erhitzen seiner wäßrigen Lösung unter Wasserabspaltung und Wanderung einer Methylgruppe in Methyl- $[\alpha$ -methyl-phenacyl]-sulfid (X, $R = CH_3$) übergeht.

¹²⁾ B. 16, 2132 [1883].



Bei Versuchen zur Darstellung des Dibenzyl-phenacyl-sulfoniumbromids aus Dibenzylsulfid und ω -Brom-acetophenon entstand stets unter Abspaltung von Benzylbromid Benzyl-phenacyl-sulfid, das auf diese Weise mit einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten werden konnte¹³⁾. Hieraus gewannen wir durch Anlagerung von Dimethylsulfat das dem Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd (VII, R = C₆H₅·CH₂) entsprechende Methylsulfat. Das Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid geht beim Kochen seiner Suspension in Benzol unter Zerfall in Methyl-benzyl-sulfid und ω -Brom-acetophenon wie auch unter Zerfall in Benzylbromid und Methyl-phenacyl-sulfid in Lösung.

Durch Umsatz von Dimethylsulfat mit ω -Benzyl- ω -methylmercapto-acetophenon (X, R = C₆H₅·CH₂), das bei der Stevensschen Umlagerung des Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyds (VII, R = C₆H₅·CH₂) gebildet wird, konnte kein einheitliches, wohlcharakterisiertes Sulfoniumsalz gewonnen werden. Es scheinen hierbei, wie aus der Isolierung von Acetophenon, Dimethylsulfid und Nebenprodukten ungeklärter Konstitution hervorgeht, schon tiefgehende sekundäre Umsetzungen stattzufinden. Nach Einwirkung verd. Natronlauge auf das aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällte ölige Sulfoniummethylsulfat konnte die Bildung von Benzal-acetophenon, Trimethyl-sulfoniumhydroxyd und wenig Benzoesäure nachgewiesen werden¹⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Sulfoniumsalze und ihre thermische Spaltung.

Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid: Das in methylalkohol. Lösung aus ω -Brom-acetophenon und Dimethylsulfid gewonnene Bromid schmolz unter Abspaltung von Dimethylsulfid und besaß den von S. Smiles¹⁵⁾ angegebenen Zersp. 148°.

Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid: Das erforderliche Methyl-allyl-sulfid wurde durch Methylierung der alkal. Lösung des nach J. v. Braun¹⁶⁾ durch Verseifung des Allyl-dithiourethans gewonnenen rohen Allyl-mercaptans mit Dimethylsulfat dargestellt; Sdp. 92–92.5°. Es neigt im Gegensatz zum Allyl-mercaptan nicht zur Polymerisation.

Äquimolekulare Mischungen mit ω -Brom-acetophenon setzen sich bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages zum Sulfoniumbromid um. Ein reineres Produkt scheidet sich im Laufe einer Woche bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel (250 ccm pro Mol) ab. Aus Alkohol + Äther farblose Prismen vom Schmp. 90–91°. Unter Bildung des gleichen Produktes erstarren nach dreitägigem Stehen äquimolekulare Mischungen von Allylbromid und Methyl-phenacyl-sulfid.

[C₁₂H₁₆OS]·Br (287.1) Ber. Br 27.84 S 11.17 Gef. Br 27.74 S 11.13.

Die konz. wäßr. Lösung trübt sich beim Verdünnen infolge Bildung von ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenon.

¹³⁾ Abspaltung von Benzyljodid aus Dibenzylsulfid beobachtete Schöller (B. 7, 1274 [1874]) bei Einwirkung von Methyljodid.

¹⁴⁾ Versuchs-Einzelheiten s. H. Hartmann, Dissertat. Gießen 1941.

¹⁵⁾ Proceed. chem. Soc. London 21, 93 [1905].

¹⁶⁾ B. 59, 1207 [1926].

Der ölige Rückstand der durch halbstdg. Sieden einer Suspension von 2.8 g Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid in 25 ccm Benzol erhaltenen Lösung wurde beim Stehen immer viscoser und war nach 14 Tagen teilweise erstarrt. Beim Verreiben mit Alkohol hinterblieben 0.65 g (48% d.Th.) Diphenacyl-sulfid, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit einem nach E. Fromm¹⁷⁾ hergestellten Vergleichspräparat identisch war; Schmp. 76–77°. Es ist durch Umsatz der primär gebildeten Spaltprodukte, ω -Brom-acetophenon und Methyl-phenacyl-sulfid, entstanden. Läßt man eine Lösung von 0.5 g ω -Brom-acetophenon in 0.4 g Methyl-phenacyl-sulfid auf ein. m Uhrglas stehen, so erstarrt sie innerhalb fünf Tagen vollständig unter Bildung von 0.48 g (71% d.Th.) Diphenacyl-sulfid.

Zur Isolierung der primären Spaltprodukte wurde das von einer durch Kochen in Lösung gebrachten Suspension von 5.6 g Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid in 25 ccm Benzol abdestillierte Lösungsmittel mit 2 ccm Pyridin versetzt. Innerhalb von 2 Tagen hatte sich ein zunächst öliges Pyridiniumsalz abgeschieden. Die daraus durch mehrmaliges Umfällen aus Alkohol + Äther erhaltenen farblosen Krystalle konnten durch Überführung in das Pikrat als Allyl-pyridiniumpikrat vom Schmp. 68.5–69.5°¹⁸⁾ identifiziert werden. Der in 15 ccm Benzol gelöste, mit 2 ccm Pyridin versetzte Destillationsrückstand hatte nach zweitägigem Stehen durch Reaktion des durch Abspaltung von Allyl-methyl-sulfid gebildeten Phenacylbromids 2.2 g Phenacyl-pyridiniumbromid (Schmp. 198°) ausgeschieden.

Zur Abtrennung des durch Abspaltung von Allylbromid gebildeten Methyl-phenacyl-sulfids wurde die nach halbstündigem Sieden erhaltene Lösung von 5.6 g Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid in 25 ccm Benzol mit 4 ccm Pyridin versetzt. Nach Abgießen vom im Verlauf von drei Tagen abgeschiedenen Pyridiniumsalz entfernte man das überschüss. Pyridin durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure. Aus dem nach Verdampfen des Benzols hinterbliebenen Öl (1.7 g) erhielt man durch Behandeln mit Semicarbazid das Semicarbazon des Methyl-phenacyl-sulfids. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Alkohol 155–156°.

$C_{10}H_{13}ON_2S$ (223.2) Ber. N 18.83 S 14.37 Gef. N 18.94 S 14.36.

Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid wurde aus der wäßr. Lösung des durch Vereinigung äquimol. Mengen Benzyl-phenacyl-sulfid¹⁹⁾ und Dimethylsulfat erhaltenen Methylsulfats durch Umsatz mit gesättigter Kaliumbromid-Lösung dargestellt. Aus Alkohol verfilzte Nadelchen vom Schmp. 107–108°. Den gleichen Schmelzpunkt besaß ein aus Methyl-benzyl-sulfid und ω -Brom-acetophenon gewonnenes Präparat. Der von Stevens und Thomson angegebene Zersp.¹⁰⁾ 113–115° wird nur bei schnellem Erhitzen erreicht.

Eine durch 1½-stdg. Sieden gelöste Suspension von 1.7 g Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid in 10 ccm Benzol hinterließ nach Verdampfung des Lösungsmittels ein bereits nach 3 Stdn. unter Rückbildung des Ausgangssalzes (76% d.Th.) erstarrendes Öl.

Zur Isolierung der bei der thermischen Spaltung gebildeten Produkte wurden 15.2 g Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid mit 50 ccm Benzol bis zur völligen Lösung gekocht und der Ansatz sodann mit 10 ccm Pyridin versetzt. Die nach dreitägigem Stehenlassen ausgeschiedenen Pyridiniumsalze lieferten bei fraktionierter Krystallisation aus Alkohol bzw. Alkohol + Äther 3.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 198° schmolz. Aus den Mutterlaugen hiervon fielte Äther öliges Pyridiniumsalz, aus dem mit methylalkohol. Pikrinsäure das bei 117–118° schmelzende Benzyl-pyridiniumpikrat²⁰⁾ isoliert werden konnte.

¹⁷⁾ A. 894, 310 [1912].

¹⁸⁾ F. Kröhnke (B. 68, 1356 [1935]): Schmp. 69.5–70.5°.

¹⁹⁾ L. Wahl, B. 55, 1454 [1922]; Benzyl-phenacyl-sulfid erhielten wir auch stets bei Versuchen zur Herstellung von Dibenzyl-phenacyl-sulfoniumbromid. In einer Ausbeute von 75% entsteht es bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von 10.6 g Dibenzyl-sulfid und 10 g ω -Brom-acetophenon in 20 ccm Alkohol; Schmp. 88–89°.

²⁰⁾ O. Magison u. G. Menschikoff, B. 59, 1210 [1926].

Das von den Pyridiniumsalzen abgeessene Benzol hinterließ nach Entfernen des überschüss. Pyridins mit verd. Salzsäure beim Verdampfen 5.7 g Öl, aus dem 4.3 g Semicarbazon des Methyl-phenacyl-sulfids (Schmp. 155–156°) erhalten wurden. Bei der Wasserdampfdestillation der Mutterlaugen vom abgeschiedenen Semicarbazon ging schließlich ein farbloses Öl über. Durch Oxydation zum Methyl-benzyl-sulfon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 125–126° schmolz, nach der Vorschrift von B. Holmberg²¹⁾ in acetonischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd konnte es als Methyl-benzyl-sulfid identifiziert werden.

Bei der thermischen Spaltung von 67 g Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid in 50 ccm Benzol wurden nach dem angegebenen Verfahren 21 g Semicarbazon (47% d.Th.) des Methyl-phenacyl-sulfids erhalten und hieraus durch 1-stdg. Kochen mit 500 ccm 2 *n* H₂SO₄ das Methyl-phenacyl-sulfid regeneriert. Farb- und geruchloses Öl vom Sdp.₁₁ 136.3–136.8°.

C₉H₁₀OS (166.2) Ber. C 65.00 H 6.07 S 19.31 Gef. C 65.18 H 6.15 S 19.33.

Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromid: Bildung und thermische Spaltung sind von uns bereits an anderer Stelle beschrieben²²⁾.

Kupplungsversuche mit Phenyldiazoniumsulfat.

Eine Lösung von 0.01 Mol der Sulfoniumbromide in 25 ccm Wasser wurde in der Regel mit einer Lösung von 8 g krystallisiertem Natriumacetat in 10 ccm Wasser und mit 25 ccm einer in der üblichen Weise bereiteten Phenyldiazoniumsulfat-Lösung (0.01 Mol) versetzt.

Dimethyl-phenacyl-sulfoniumbromid: Nach Stehen über Nacht hatten sich 1.5 g braunes Kupplungsprodukt abgeschieden. Nach Auskochen mit dem doppelten Volumen Methylalkohol erhielt man beim Umkrystallisieren aus Eisessig die rotbraunen Nadelchen des 2.3-Diphenyl-5.6-dibenzoyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydrids-(2.3) (II) vom Schmp. 200–201°. Aus dem Filtrat vom rohen Kupplungsprodukt trieb man mit Wasserdampf das abgespaltene Dimethylsulfid in vorgelegte Quecksilberchlorid-Lösung ab. Auf diese Weise erhielt man 2 g der Quecksilberchlorid-Verbindung des Dimethylsulfids vom Schmp. 153–154° (Phillips²³⁾: 150–151°).

Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid: In diesem Fall wurde wegen der Unbeständigkeit verd. Lösungen des Sulfoniumsalzes die Lösung von 2.9 g Sulfoniumbromid in 5 ccm Wasser zu der mit Natriumacetat versetzten Diazoniumlösung gegeben. Nach 3-stdg. Stehenlassen wurde das ausgeschiedene schmierige Kupplungsprodukt nach Abgießen der wäßr. Lösung in Alkohol aufgenommen. Nach mehrmaligem Auskochen der nach Abdampfen des Alkohols zurückgebliebenen halbfesten Masse (2.4 g) mit wenig Alkohol hinterblieben 1.2 g rohes 2.3-Diphenyl-5.6-dibenzoyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydrid-(2.3) (II).

Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid: Eine Lösung von 3.4 g Sulfoniumbromid und 8 g krystallisiertem Natriumacetat in 140 ccm Wasser blieb nach Versetzen mit 25 ccm Phenyldiazoniumsulfat (0.01 Mol) über Nacht stehen. Das halbfeste Kupplungsprodukt wurde sodann mit Äther verrieben. Rückstand: 1.7 g (77% d.Th.) rohes 2.3-Diphenyl-5.6-dibenzoyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydrid-(2.3) (II). Die vom halbfesten Kupplungsprodukt abgeessene wäßr. Lösung wurde mit Äther gewaschen und der Ätherauszug mit dem zum Verreiben des halbfesten Kupplungsproduktes benutzten Äther vereinigt. Nach Waschen mit verd. Natronlauge und Verdampfen des Äthers hinterblieben 0.8 g eines dünnflüssigen, braunen Öles, das bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Methyl-benzyl-sulfon vom Schmp. 125–126° überging²¹⁾.

Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromid: Eine Lösung von 22.7 g (0.07 Mol) Sulfoniumbromid und 56 g krystallisiertem Natriumacetat in 350 ccm 50-proz. Methylalkohol schied nach Versetzen mit 140 ccm 1/2 *m* Phenyldiazoniumsulfat innerhalb 15 Min.

²¹⁾ Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 12, A 11, S. 17 [1937].

²²⁾ A. 586, 21 [1949].

²³⁾ Amer. chem. Journ. 23, 250 [1901].

ein rotbraunes krümeliges Kupplungsprodukt ab, das mit wenig gut gekühltem Alkohol gewaschen wurde. Rückstand: 14 g rohes α -Brom- β -phenyl-glyoxal- α -phenylhydrazon (IV); aus Alkohol gelbe Nadeln, die nach Sintern bei 113–114° schmelzen.

$C_{14}H_{11}ON_2Br$ (303.0) Ber. N 9.25 Br 26.37 Gef. N 9.33 Br 26.35.

Durch Erwärmen mit Pyridin geht es in Phenylazo-phenacyl-pyridiniumbromid (V, $R = C_6H_5$)²⁴ über; aus Alkohol gelbe Blättchen vom Zersp. 215°. Bei der Wasserdampfdestillation des Filtrats vom rohen Kupplungsprodukt einschließlich des Waschalkohols gingen 8 g Öl über, woraus durch Vak.-Destillation 6.5 g Thioanisol (Sdp.₁₃ 78–79°) isoliert werden konnten. Daß der Verlauf der Kupplung in diesem Fall nicht durch die Art des Lösungsmittels bedingt ist, zeigte ein Kupplungsversuch mit Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid in 50-proz. Methylalkohol. Auch unter diesen Bedingungen kam es hierbei nur zu Bildung von II.

Nach 1-stdg. Sieden eines Ansatzes von 3 g α -Brom- β -phenyl-glyoxal- α -phenylhydrazon, 4 g Anilin und 10 ccm Ligroin wurde das erhaltene, erstarrte Reaktionsprodukt scharf abgeseugt. Nach dem Waschen mit Alkohol, verd. Salzsäure und Wasser erhielt man 2.6 g lehmgelbe Krystalle von α -Phenylamino- β -phenyl-glyoxal- α -phenylhydrazon; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 158–159°.

$C_{20}H_{17}ON_3$ (315.2) Ber. N 13.33 Gef. N 13.27.

Spaltungen und Umlagerungen der Sulfoniumhydroxyde.

Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd (VII, $R = C_6H_5$): 5 g Sulfoniumbromid wurden i. Ggw. von Chloroform mit 50 ccm verd. Natronlauge versetzt und der Ansatz sodann kräftig durchgeschüttelt. Aus dem über Natriumsulfat getrockneten Chloroform fällte Petroläther 2.8 g des zunächst öligen, später erstarrenden Sulfoniumhydroxyds. Aus Aceton + Petroläther farblose Tetraeder vom Schmp. 110–111°.

$[C_{15}H_{15}OS]^+ \cdot OH^-$ (260.2) Ber. S 12.33 Gef. S 12.28.

Aus der wäbr. wie auch aus der Lösung in Chloroform konnte nach längerem Sieden *cis*-Tribenzoyl-cyclotrimethylen (IX) neben Methyl-phenyl-sulfid isoliert werden. In kürzerer Zeit erfolgt die Spaltung unter dem Einfluß siedender Natronlauge. Nach 15 Min. Kochen eines Ansatzes von 19.5 g Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromid und 90 ccm 2*n* NaOH wurde das nach dem Erkalten erhaltene halb feste Reaktionsprodukt durch Behandeln mit Äther von anhaftendem Öl befreit; Ausb. 4.5 g rohes *cis*-Tribenzoyl-cyclotrimethylen. Aus Chloroform + Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 214.5–215.5°; nach dem Schmp. einer Mischprobe identisch mit einem nach Paal und Schulze⁹) aus ω -Jod-acetophenon hergestellten Vergleichspräparat. Aus den erhaltenen 10.3 g öligen Anteilen konnten durch Vak.-Destillation 5.7 g Thiophenol-methyläther und 1 g Phenyl-phenacyl-sulfid isoliert werden.

Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd (VII, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$): Da Stevens und Thomson¹⁰) für die Umlagerung des Sulfoniumhydroxyds keine detaillierte Vorschrift angeben, Böhme und Krause²⁵) das von ihnen bei Anwendung wäbr. 10*n* KOH erhaltene Methyl-[α -benzyl-phenacyl]-sulfid (X, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$) als Öl beschreiben, geben wir unsere Arbeitsweise hier wieder: Nach Versetzen einer aus 8 g Natrium und 580 ccm Methylalkohol bereiteten Methylat-Lösung mit 40 g Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid wurde auf dem Wasserbad 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abblasen des Methylalkohols mit Wasserdampf nahm man das zurückgebliebene hellgelbe Öl in Äther auf. Beim Verdampfen hinterließ die über Calciumchlorid getrocknete äther. Lösung 25 g (81% d.Th.) beim Anreiben sofort erstarrendes Methyl-[α -benzyl-phenacyl]-sulfid (X, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$). Das auf Ton abgepreßte Sulfid besaß nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Stevens und Thomson¹⁰) angegebenen Schmp. 55–56°.

Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd (VII, $R = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$): Man übergießt in einem Scheidetrichter 17.2 g Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid mit 150 ccm 2*n* NaOH. Beim kräftigen Durchschütteln scheiden sich unter Erwärmung 12.1 g (ber.

²⁴) F. Krollpfeiffer u. E. Braun, B. 70, 92 [1937].

²⁵) B. 82, 431 [1949].

12.3) ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenon ($X, R = CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$) ab, die ohne wesentlichen Vor- und Nachlauf bei der Destillation unter 11 Torr als farb- und geruchloses Öl von 154.5–155° übergehen.

$C_{12}H_{14}OS$ (206.2) Ber. C 69.84 H 6.84 S 15.55 Gef. C 69.71 H 6.87 S 15.71.

Das gleiche Produkt entsteht bereits durch Hydrolyse verd. Lösungen des Sulfoniumbromids (VII, $R = CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$) beim Stehen bei Raumtemperatur. Bei der Wasserdampfdestillation verd. Sulfoniumbromid-Lösungen geht das ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenon direkt über.

Umwandlungsprodukte des ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenons.

Dimethyl- $[\omega$ -allyl-phenacyl]-sulfoniumhydroxyd (XI, $X = OH$): Das aus 6.2 g ω -Allyl- ω -methylmercapto-acetophenon und 3.8 g Dimethylsulfat durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen im siedenden Wasserbad erhaltene gallertartige bräunliche Methylsulfat (XI, $X = CH_3SO_3$) wurde durch zweimaliges Umfällen aus Alkohol + Äther gereinigt und sodann unter Kühlung mit 5 ccm 5*n* NaOH verrieben. Die hierbei gebildeten bräunlichen Krystalle wurden mit wenig Wasser bis zum fast völligen Verschwinden der bräunlichen Färbung gewaschen; Ausb. 5.6 g. Bei unzureichender Kühlung tritt leicht intensive Braunfärbung als Folge stärkerer Zersetzung auf. Zur Reinigung für präparative Zwecke wird das Sulfoniumhydroxyd (XI, $X = OH$) in Chloroform gelöst und mit niedrigsiedendem Petroläther wieder gefällt. Für die Analyse wurde zweimal aus viel absol. Äther umkrySTALLISIERT. Das so erhaltene Hydrat des Dimethyl- $[\omega$ -allyl-phenacyl]-sulfoniumhydroxyds bildet farblose Prismen vom Schmp. 70–71°.

$C_{13}H_{16}O_2S + H_2O$ (256.2) Ber. C 60.88 H 7.87 S 12.52 Gef. C 60.96 H 7.82 S 12.49.

Das Pikrat wurde sowohl aus dem Hydrat des Sulfoniumhydroxyds als auch durch Fällung der Lösung des Methylsulfats (XI, $X = CH_3SO_3$) mit wäbr. Pikrinsäure dargestellt. Das Dimethyl- $[\omega$ -allyl-phenacyl]-sulfoniumpikrat schmilzt nach dem UmkrySTALLISIEREN aus Alkohol bei 113–114°.

$C_{13}H_{16}OS \cdot C_6H_5O_7N_3$ (449.2) Ber. N 9.35 S 7.13 Gef. N 9.49 S 6.98.

Nach 1-stdg. Kochen einer Suspension von 15.4 g Sulfoniumhydroxyd XI ($X = OH$) in der zehnfachen Menge Wasser hatten sich 11 g eines gelben Öles gebildet, aus dem durch fraktionierte Destillation i. Vak. 3 g eines fast farblosen Öles von der Zusammensetzung des ω -Methyl- ω -allyl- ω -methylmercapto-acetophenons (XIII) (Sdp.₉ 153 bis 154°) erhalten wurden.

$C_{13}H_{16}OS$ (220.2) Ber. C 70.85 H 7.32 S 14.56 Gef. C 70.89 H 7.37 S 14.40.

ω -Allyl-acetophenon (XII): Eine Lösung von 10 g zweimal umgefälltem Dimethyl- $[\omega$ -allyl-phenacyl]-sulfonium-methylsulfat (XI, $X = CH_3SO_3$) in 125 ccm verd. Schwefelsäure wurde mit überschüss. Zinkstaub 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und das dabei gebildete Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid erhielt man 3 g ω -Allyl-acetophenon vom Sdp.₁₀ 124–125° (Perkin²⁶); Sdp.₂₄ 135–136°.

$C_{11}H_{12}O$ (160.1) Ber. C 82.45 H 7.56 Gef. C 82.57 H 7.73.

Semicarbazon: Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 157.5–158.5° (B. Helferrich²⁷); Schmp. 156–157°.

$C_{12}H_{16}ON_3$ (217.1) Ber. N 19.35 Gef. N 19.24.

Das bei der Reduktion des Sulfonium-methylsulfats XI ($X = CH_3SO_3$) abgespaltene Dimethylsulfid konnte in dem vom ω -Allyl-acetophenon abdestillierten Äther durch Zusatz von ω -Brom-acetophenon nach zweitägigem Stehenlassen in Form des Dimethylphenacyl-sulfoniumbromids abgeschieden werden.

²⁶) B. 16, 2132 [1883].

²⁷) B. 54, 930 [1921].