Zur Analyse wurde zunächst im Hochvakuum bei 50° getrocknet, unmittelbar vor der Verbrennung noch 10 Stunden bei 20° über P_2O_5 nachgetrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,656 mg Subst. gaben 6,510 mg CO_2 und 2,676 mg H_2O

$C_6H_{12}O_4$ (148,16) Ber. C 48,64 H 8,16%

Gef. „ 48,59 „ 8,19%

Das in kleiner Menge erhaltene Nebenprodukt krystallisierte aus Aceton-Äther in Nadeln vom Smp. 143—144°. Ausbeute 6,6 mg. Es lässt sich wie Digitoxose im Hochvakuum bei ca. 100° sublimieren. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,798 mg Subst. gaben 6,774 mg CO_2 und 2,80 mg H_2O

$C_6H_{12}O_4$ (148,16) Ber. C 48,64 H 8,16%

Gef. „ 48,67 „ 8,25%

Die Mikroanalysen wurden im mikrochemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

144. Über Alkyl-(β-oxy-β-aryl-äthyl)-sulfide und Dialkyl-(β-oxy-β-aryl-äthyl)-sulfonium-salze

von **V. Prelog, V. Hahn, H. Brauchli** und **H. C. Beyerman.**

(5. V. 44.)

Im Rahmen einer Reihe von Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen pharmakologischer Wirkung und chemischer Konstitution stellten wir eine Anzahl von Verbindungen mit den Atomgruppierungen A und B her[1]), die als Schwefelanaloga der pharmakologisch wichtigen und eingehend untersuchten β-Oxy-β-aryl-äthylamine betrachtet werden können.

A $Ar\cdot C(OH)\cdot CH\cdot S-$ B $Ar\cdot C(OH)\cdot CH\cdot S^{-}<$

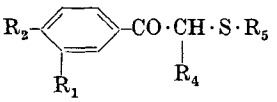
Als Ausgangsmaterial für diese Synthesen dienten verschiedene ω-Halogen-acetophenone, deren Umsetzung mit Natriumalkyl-mercaptiden zu den in der Tabelle 1 angeführten, bisher nicht beschriebenen[2]) Alkyl-phenacyl-sulfiden I—XII führte.

---

[1]) Vgl. *V. Prelog, S. Juhász, A. Režek* und *P. Stern*, Helv. **25**, 907 (1942).

[2]) Auf analoge Weise erhielten *A. Delisle*, B. **22**, 309 (1889), *K. Fries* und Mitarb., A. **527**, 109 (1937) und *E. Vinkler*, J. pr. [2] **159**, 118 (1941), Aryl-phenacyl-sulfide, *C. Wahl*, B. **55**, 1454 (1922), Benzyl-phenacyl-sulfid und *O. Behagel* und *E. Schneider*, B. **68**, 1591 (1935), Phenacyl-thio-glykolsäure.

Tabelle 1.



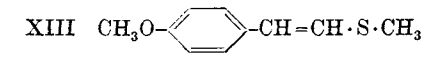
Nr.		R_1	R_2	R_4	R_5
I	Methyl-phenacyl-sulfid	H	H	H	CH_3
II	Äthyl-phenacyl-sulfid	H	H	H	C_2H_5
III	Methyl-(p-methyl-phenacyl)-sulfid . . .	H	CH_3	H	CH_3
IV	Äthyl-(p-methyl-phenacyl)-sulfid . . .	H	CH_3	H	C_2H_5
V	Methyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid . .	H	CH_3O	H	CH_3
VI	Äthyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid . . .	H	CH_3O	H	C_2H_5
VII	Methyl-(m,p-dioxy-phenacyl)-sulfid . .	HO	HO	H	CH_3
VIII	Äthyl-(m,p-dioxy-phenacyl)-sulfid . . .	HO	HO	H	C_2H_5
IX	Methyl-(m,p-dimethoxy-phenacyl)-sulfid	CH_3O	CH_3O	H	CH_3
X	Methyl-(α-benzoyl-äthyl)-sulfid	H	H	CH_3	CH_3
XI	Äthyl-(α-benzoyl-äthyl)-sulfid	H	H	CH_3	C_2H_5
XII	Methyl-β-naphtacyl-sulfid	–CH=CH–CH=CH–		H	CH_3

Die Alkyl-phenacyl-sulfide entstehen auf dem erwähnten Reaktionswege in guter Ausbeute, wenn man einen Überschuss an Alkylmercaptan sowie an Natrium bei der Herstellung der Mercaptide vermeidet. Wie schon von anderer Seite in ähnlichen Fällen[1]) beobachtet wurde, werden nämlich ω-Halogen-acetophenone in saurer Lösung von Mercaptanen, die dabei in Disulfide übergehen, zu den halogenfreien Acetophenonen reduziert, was die Ausbeuten ungünstig beeinflusst. Bei einem Überschuss an Natrium wird zwar diese Reaktion nicht beobachtet, es bilden sich aber nicht weiter untersuchte höher siedende Nebenprodukte, welchen ebenfalls die Ausbeute erniedrigen.

Zur Herstellung der Alkyl-(β-oxy-β-aryl-äthyl)-sulfide wurden die Alkyl-phenacyl-sulfide nach *Meerwein-Ponndorf* mit Aluminium-isopropylat reduziert. Die Reduktion verlief bei Anwendung frisch hergestellter Aluminium-isopropylat-Präparate mit guter Ausbeute. Nur diejenigen Sulfid-ketone, welche phenolische Hydroxyl-Gruppen enthalten, wie die Alkyl-(m,p-dioxy-phenacyl)-sulfide VII und VIII liessen sich, wegen der Bildung unlöslicher Aluminium-phenolate, auf diese Weise nicht reduzieren. Auch eine Veresterung der phenolischen Hydroxyle mit Essigsäure oder Benzoesäure führte in diesen Fällen nicht zum Ziele, da die Ester durch Aluminium-isopropylat leicht verseift werden.

[1]) ω-Brom-acetophenon gibt mit freier Thioglykolsäure Acetophenon und Dithiodiglykolsäure: *B. Holmberg*, Ark. Kem. **12A**, Heft 9 (1936), C. **1936**. I. 4564; *C. Wahl*, B. **55**, 1454 (1922) erhielt durch Einwirkung von überschüssigem Benzyl-mercaptan auf ω-Brom-acetophenon Dibenzyl-disulfid.

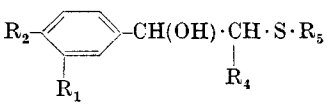
Ältere, etwas zersetzte Aluminium-isopropylat-Präparate gaben bei der Reduktion der Alkyl-phenacyl-sulfide wegen der Bildung von Nebenprodukten schlechtere Ergebnisse. So erhielten wir aus Methyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid mit einem einige Monate alten Aluminium-isopropylat statt des erwarteten Sulfid-alkohols nur die ungesättigte Verbindung XIII, die daraus durch Wasserabspaltung entstanden ist.

XIII 

Die Herstellung der Alkyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfide liess sich auch durch Einwirkung von Natrium-alkyl-mercaptiden auf β-Brom-α-phenyl-äthanol verwirklichen, welches aus ω-Brom-acetophenon durch Reduktion mit Aluminium-isopropylat nach *H. Lund*[1]) zugänglich ist. Leider verläuft die Reduktion anderer ω-Halogen-acetophenone mit Aluminium-isopropylat nicht mit guten Ausbeuten[2]), so dass die Anwendung dieses Verfahrens beschränkt ist.

In der Tabelle 2 sind die von uns hergestellten Alkyl-(β-oxy-β-aryl-äthyl)-sulfide mit sekundärer Hydroxyl-Gruppe XIV—XXII zusammengestellt.

Tabelle 2.



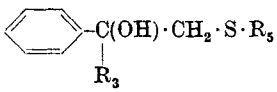
Nr.		R_1	R_2	R_4	R_5
XIV	Methyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfid . .	H	H	H	CH_3
XV	Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfid . .	H	H	H	C_2H_5
XVI	Methyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfid . .	H	CH_3	H	CH_3
XVII	Äthyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfid . . .	H	CH_3	H	C_2H_5
XVIII	Äthyl-[β-oxy-β-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-sulfid	H	CH_3O	H	C_2H_5
XIX	Methyl-[β-oxy-β-(m,p-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-sulfid	CH_3O	CH_3O	H	CH_3
XX	Methyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfid	H	H	CH_3	CH_3
XXI	Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfid	H	H	CH_3	C_3H_5
XXII	Methyl-[β-oxy-β-naphthyl-(2)-äthyl]-sulfid	CH=CH-CH=CH-		H	CH_3

Alkyl-phenacyl-sulfide dienten auch als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Sulfid-alkohole XXIII—XXVI mit einer tertiären Hydroxyl-Gruppe (vgl. Tab. 3), welche in guter Ausbeute bei der Einwirkung von *Grignard*'schen Verbindungen auf die Sulfid-ketone entstehen.

[1]) B. **70**, 1525 (1937).

[2]) Vgl *P. G. Stevens*, Am. Soc. **60**, 3089 (1938); *P. G. Stevens, O. C. W. Allenby* und *A. S. Du Bois*, Am. Soc. **62**, 1424 (1940).

Tabelle 3.



Nr.		R_3	R_5
XXIII	Methyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfid .	CH_3	CH_3
XXIV	Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfid . .	CH_3	C_2H_5
XXV	Methyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfid	C_6H_5	CH_3
XXVI	Äthyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfid	C_6H_5	C_2H_5

Die hergestellten Sulfid-alkohole gaben mit Methyl- bzw. Äthyljodid die entsprechenden Sulfonium-jodide, welche auf bekannte Weise in andere Salze verwandelt werden konnten. In einigen Fällen stellten wir auch durch Addition von Dimethyl-sulfat die entsprechenden Sulfonium-methosulfate her. Während die Jodide, Chloride und Methosulfate der Sulfonium-basen mit zwei Methyl-Resten gut krystallisieren, liessen sich analoge Salze mit zwei Äthyl-Resten gewöhnlich nicht krystallin erhalten. Zur Charakterisierung wurden die gut krystallisierenden Pikrate verwendet.

Aus den Sulfid-ketonen konnten wir im allgemeinen durch Anlagerung von Alkyl-jodiden die entsprechenden Sulfonium-salze nicht erhalten. Als Reaktionsprodukte wurden Trialkyl-sulfonium-jodide isoliert. Solche Disproportionierungen bei der Bildung der Sulfoniumsalze sind schon früher oft beobachtet worden[1]).

Eine Ausnahme in dieser Beziehung machten das Methyl-(m,p-dioxy-phenacyl)-sulfid VII und sein Dimethyl-äther IX, aus welchem sich die Sulfonium-jodide XL und XLI leicht bildeten.

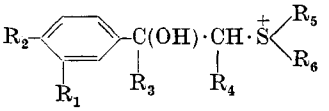
Eine Zusammenstellung derjenigen Sulfonium-basen, deren Salze von uns hergestellt wurden, befindet sich in der Tabelle 4, S. 1213.

Dem Pharmakologischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel verdanken wir folgenden zusammenfassenden Bericht über die pharmakologischen Eigenschaften einiger in dieser Arbeit beschriebenen Sulfonium-salze.

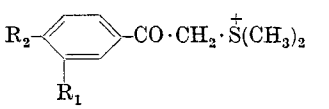
„Pharmakologisch wurden die Verbindungen XXVII, XXXI, XXXII, XXXVI, XXXVII, XXXVIII und XL geprüft. Mit Ausnahme der Verbindung XL wurde der Blutdruck am urethanisierten Kaninchen gesenkt. Lediglich die Verbindung XL steigert den Blutdruck unerheblich, wobei der Wirkungstypus nicht dem der Phenylalkylamine entspricht, sondern eher den Analeptica zuzuordnen ist. Am isolierten Froschherz erwiesen sich die Verbindungen XXVII, XXXI und XXXVI in geringem Ausmass und erst in relativ hohen Konzentrationen als kontraktionsverstärkend (positiv inotrop), worin eine gewisse Ähnlichkeit mit den Phenylalkylaminen besteht. Die andern Verbindungen vermindern die Kontraktionskraft (negativ inotrop). Qualitativ völlig anders geartet als bei den typischen Sympathicomimetica ist die tonisierende Wirkung am Dünndarm, die sowohl am Ganztier wie auch am isolierten Organ gefunden wurde. Eine therapeutische Anwendbarkeit hat sich aus diesen Befunden nicht ergeben."

[1]) Vgl. *F. E. Ray* und *I. Levine*, J. Org. Chem. **2**, 267 (1937).

Tabelle 4.



Nr.		R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
XXVII	Dimethyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfonium	H	H	H	H	CH_3	CH_3
XXVIII	Diäthyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfonium	H	H	H	H	C_2H_5	C_2H_5
XXIX	Dimethyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfonium	H	CH_3	H	H	CH_3	CH_3
XXX	Diäthyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfonium	H	CH_3	H	H	C_2H_5	C_2H_5
XXXI	Methyl-äthyl-[β-oxy-β-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-sulfonium	H	CH_3O	H	H	CH_3	C_2H_5
XXXII	Dimethyl-[β-oxy-β-(m,p-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-sulfonium	CH_3O	CH_3O	H	H	CH_3	CH_3
XXXIII	Dimethyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfonium	H	H	H	CH_3	CH_3	CH_3
XXXIV	Diäthyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfonium	H	H	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_5
XXXV	Dimethyl-[β-oxy-β-naphtyl-(2)-äthyl-]-sulfonium	-CH=CH-CH=CH-		H	H	CH_3	CH_3
XXXVI	Dimethyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfonium	H	H	CH_3	H	CH_3	CH_3
XXXVII	Diäthyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfonium	H	H	CH_3	H	C_2H_5	C_2H_5
XXXVIII	Dimethyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfonium	H	H	C_6H_5	H	CH_3	CH_3
XXXIX	Diäthyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfonium	H	H	C_6H_5	H	C_2H_5	C_2H_5



XL	Dimethyl-(m,p-dioxy-phenacyl)-sulfonium	HO	HO
XLI	Dimethyl-(m,p-dimethoxy-phenacyl)-sulfonium	CH_3O	CH_3O

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung und der *Kaštel A.G.* in Zagreb für die Erlaubnis der Veröffentlichung des in ihrem Laboratorium durchgeführten Teiles der Versuche.

Experimenteller Teil[1]).

A. Herstellung der Sulfid-ketone.

Methyl-phenacyl-sulfid (I).

Zu einer aus 50 cm³ absolutem Methanol und 2,95 g Natrium hergestellten Natriummethylat-Lösung wurden rasch zuerst 8,1 g Methyl-mercaptan in 20 cm³ Methanol und dann 20 g käufliches ω-Chlor-acetophenon zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden zum Sieden erhitzt, über Nacht stehen gelassen und dann vom ausgeschiedenen Natriumchlorid filtriert. Nach dem Abdestillieren des Methanols blieb ein dickflüssiges Öl zurück, welches mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen wurde. Der Äther-Auszug wurde mit verdünnter Natronlauge und anschliessend mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zuletzt im Vakuum destilliert.

Das Methyl-phenacyl-sulfid destillierte in Form eines farblosen Öles vom Sdp.$_{12\,mm}$ 131—137°, welches zur Analyse nochmals im Vakuum fraktioniert wurde; Sdp.$_{0,3\,mm}$ 94—96°, Ausbeute 19,1 g (88% d. Th.).

44,352 mg Subst. gaben 106,3 mg CO_2 und 24,0 mg H_2O

$C_9H_{10}OS$ Ber. C 65,01 H 6,07%
Gef. „ 65,41 „ 6,05%

Phenyl-glyoxal-dimethyl-mercaptal.

Bei der Herstellung von Methyl-phenacyl-sulfid wurden 1,5 g eines Nachlaufs vom Sdp.$_{12\,mm}$ 138—155° erhalten, welcher nach einiger Zeit zum grossen Teil krystallin erstarrte. Nach Umlösen aus Methanol krystallisierte das Produkt in farblosen Nadeln vom Smp. 68° und gab mit dem zum Vergleich hergestellten Phenyl-glyoxal-dimethylmercaptal keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Nebenprodukt entstand offenbar aus ω,ω-Dichlor-acetophenon, welches dem durch Chlorierung von Acetophenon erhaltenen ω-Chlor-acetophenon beigemischt war.

Das Vergleichspräparat wurde erhalten, indem man eine Natrium-mercaptid-Lösung aus 3,1 g Natrium und 15 g Methyl-mercaptan in 100 cm³ Methanol mit einer Lösung von 6 g ω,ω-Dichlor-acetophenon[2]) in 30 cm³ Methanol 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Beim Eindampfen des vom Natriumchlorid abfiltrierten Reaktionsgemisches blieb ein hellgelbes Öl zurück, welches in der Kälte krystallisierte und durch Umlösen aus Methanol oder verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

Zur Analyse trocknete man 8 Stunden bei 30° im Hochvakuum.

3,418 mg Subst. gaben 7,068 mg CO_2 und 1,781 mg H_2O

$C_{10}H_{12}OS_2$ Ber. C 56,57 H 5,70%
Gef. „ 56,44 „ 5,84%

Äthyl-phenacyl-sulfid (II).

In eine aus 2,3 g Natrium, 40 cm³ absolutem Alkohol und 7,4 g Äthyl-mercaptan hergestellte Natrium-mercaptid-Lösung wurde eine Lösung von 20,4 g ω-Brom-acetophenon in 40 cm³ absolutem Alkohol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden am Rückfluss gekocht und auf die früher beschriebene Weise aufgearbeitet. Man erhielt 15,5 g (85% d. Th.) eines farblosen Öls, Sdp.$_{0,3\,mm}$ 104—106°. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wurde daraus das reine Äthyl-phenacyl-sulfid, Sdp.$_{0,2\,mm}$ 96—98°, gewonnen.

32,660 mg Subst. gaben 79,80 mg CO_2 und 19,20 mg H_2O

$C_{10}H_{12}OS$ Ber. C 66,61 H 6,71%
Gef. „ 66,68 „ 6,58%

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.
[2]) *H. Gautier*, Ann. chim. [6] **14**, 345, 347, 385 (1888).

Verschiedene Versuche haben gezeigt, dass ein Überschuss an Mercaptan sowie an Natrium-äthylat die Ausbeute bei der Herstellung von Äthyl-phenacyl-sulfid ungünstig beeinflusst.

Bei einem Überschuss an Mercaptan wurden beträchtliche Mengen niedrig siedender Nebenprodukte erhalten. Durch Destillation dieser Nebenprodukte konnten zwei Fraktionen erhalten werden: ein stark riechendes farbloses Öl vom Sdp.$_{12\,mm}$ 38—41°, welches als Diäthyl-disulfid, und eine krystalline Fraktion, Sdp.$_{12\,mm}$ 78—79°, welche als Acetophenon identifiziert werden konnte.

Bei einem Überschuss an Natrium-äthylat bildeten sich in grösseren Mengen höher siedende Kondensationsprodukte, welche ebenfalls die Ausbeuten herabsetzen.

Methyl-(p-methyl-phenacyl)-sulfid (III).

Auf übliche Weise erhielt man aus 10,65 g ω-Brom-p-methyl-acetophenon[1]) mit Natrium-methyl-mercaptid in absolutem Alkohol 7,1 g (79% d. Th.) eines fast farblosen Öls vom Sdp.$_{0,2\,mm}$ 92—100°. Zur Analyse wurde wiederholt im Hochvakuum fraktioniert, Sdp.$_{0,15\,mm}$ 92—95°.

2,630 mg Subst. verbrauchten 2,948 cm³ 0,01-n. NaOH
$C_{10}H_{12}OS$ Ber. S 17,80 Gef. S 17,97%

Äthyl-(p-methyl-phenacyl)-sulfid (IV).

Das aus ω-Brom-p-methyl-acetophenon[1]) und Natrium-äthyl-mercaptid hergestellte Produkt bildete ein schwach gelbliches Öl vom Sdp.$_{0,15\,mm}$ 103—106°; Ausbeute 53% der Theorie.

3,990 mg Subst. verbrauchten 4,043 cm³ 0,01-n. NaOH
$C_{11}H_{14}OS$ Ber. S 16,52 Gef. S 16,24%

Methyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid (V).

Das aus 6,0 g ω-Chlor-p-methoxy-acetophenon[2]) in 50 cm³ absolutem Methanol und einer Natrium-methyl-mercaptid-Lösung aus 1,1 g Natrium in 50 cm³ Methanol und 2,4 g Methyl-mercaptan hergestellte rohe Produkt erstarrte krystallin und wurde aus Methanol umkrystallisiert. Es bildete flache Nadeln vom Smp. 33°. Ausbeute 6,0 g (94% d. Th.). Zur Analyse wurde 10 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,065 mg Subst. gaben 9,132 mg CO_2 und 2,263 mg H_2O
$C_{10}H_{12}O_2S$ Ber. C 61,20 H 6,16%
Gef. „ 61,30 „ 6,23%

Äthyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid (VI).

Aus 12 g Natrium in 300 cm³ Methanol und 25,7 g Äthyl-mercaptan stellte man eine Natrium-mercaptid-Lösung her, die man zu einer Lösung von 88,0 g ω-Chlor-p-methoxy-acetophenon in 200 cm³ Methanol zulaufen liess. Nach 7-stündigem Sieden wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und der Rückstand wie früher beschrieben aufgearbeitet.

Durch fraktionierte Destillation erhielt man 50,2 g (50% d. Th.) Äthyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid vom Sdp.$_{11\,mm}$ 181° und 14,5 g eines krystallinen Vorlaufs, welcher als p-Methoxy-acetophenon identifiziert wurde.

[1]) *F. Kunckell*, B. **30**, 577 (1897).
[2]) *F. Kunckell* und *F. Johannsen*, B. **30**, 1715 (1897).

Methyl-(3,4-dioxy-phenacyl)-sulfid (VII).

Aus 15,0 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin[1]) und Natrium-methyl-mercaptid (1,85 g Natrium und 5 g Methyl-mercaptan in 100 cm³ absol. Alkohol) wurden 13,5 g (85% d. Th.) eines Produktes erhalten, welches aus Benzol umkrystallisiert bei 110° schmolz.

32,462 mg Subst. gaben 65,0 mg CO_2 und 14,9 mg H_2O

$C_9H_{10}O_3S$ Ber. C 54,51 H 5,09%
Gef. „ 54,64 „ 5,14%

Diacetyl-Derivat. Durch Stehenlassen des Methyl-(3,4-dioxy-phenacyl)-sulfids mit der zweifachen Menge Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure oder durch Einleiten von Keten in eine Suspension des Sulfids in Äther erhielt man das Diacetyl-Derivat, welches aus Alkohol umkrystallisiert bei 97—98° schmolz.

26,330 mg Subst. gaben 53,5 mg CO_2 und 12,1 mg H_2O

$C_{13}H_{14}O_5S$ Ber. C 55,31 H 5,00%
Gef. „ 55,45 „ 5,14%

Äthyl-(3,4-dioxy-phenacyl)-sulfid (VIII).

Auf analoge Weise wie die vorhergehende Verbindung (VII) wurde mit Natrium-äthyl-mercaptid das entsprechende Äthyl-Derivat hergestellt. Aus Benzol umkrystallisiert schmolz es bei 94—94,5°.

24,502 mg Subst. gaben 51,0 mg CO_2 und 12,5 mg H_2O

$C_{10}H_{12}O_3S$ Ber. C 56,57 H 5,70%
Gef. „ 56,80 „ 5,71%

Dibenzoyl-Derivat. Das mit Benzoyl-chlorid in Pyridin erhaltene Dibenzoyl-Derivat krystallisierte in schwach gelblichen Säulen vom Smp. 107,5—108,5°.

27,040 mg Subst. gaben 67,9 mg CO_2 und 11,4 mg H_2O

$C_{24}H_{20}O_5S$ Ber. C 68,54 H 4,80%
Gef. „ 68,53 „ 4,72%

Methyl-(3,4-dimethoxy-phenacyl)-sulfid (IX).

Aus 5,0 g ω-Chlor-3,4-dimethoxy-acetophenon[2]) und Natrium-methyl-mercaptid (1,45 g Methyl-mercaptan und 0,72 g Natrium in 15 cm³ Methanol) wurden nach Umlösen aus Methanol 2,65 g (53% d. Th.) eines farblosen Produktes vom Smp. 53° erhalten.

3,800 mg Subst. gaben 8,137 mg CO_2 und 2,108 mg H_2O

$C_{11}H_{14}O_3S$ Ber. C 58,38 H 6,24%
Gef. „ 58,44 „ 6,21%

Methyl-(α-benzoyl-äthyl)-sulfid (X).

Aus 9,5 g α-Brom-propiophenon[3]) und Natrium-methyl-mercaptid erhielt man 6,55 g (82% d. Th.) eines öligen Produktes vom Sdp.$_{0,2\,mm}$ 86—88°.

Äthyl-(α-benzoyl-äthyl)-sulfid (XI).

Auf analoge Weise wurde aus 9,5 g α-Brom-propiophenon mit Natrium-äthyl-mercaptid 7,5 g (87% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.$_{0,3\,mm}$ 100—102° gewonnen.

26,855 mg Subst. gaben 67,0 mg CO_2 und 17,3 mg H_2O

$C_{11}H_{14}OS$ Ber. C 67,98 H 7,27%
Gef. „ 68,09 „ 7,21%

---

[1]) *H. D. Hoberman*, Am. Soc. **57**, 1382 (1935).
[2]) *H. Stephen* und *C. Weizmann*, Soc. **105**, 1049 (1914).
[3]) *C. Schmidt*, B. **22**, 3251 (1889).

Methyl-β-naphtacyl-sulfid (XII).

Eine Natrium-methyl-mercaptid-Lösung aus 3,4 g Natrium in 60 cm³ absolutem Methanol und 7,1 g Methyl-mercaptan wurde mit 25 g ω-Chlor-β-acetonaphton[1]) in 60 cm³ Methanol 7 Stunden zum Sieden erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Zuletzt wurde das rohe Methyl-β-naphtacyl-sulfid in einem „molecular still" destilliert.

Zwischen 90—97° bei 0,2 mm gingen 15,5 g (59% d. Th.) eines hellgelben Öls über. Das Produkt krystallisierte aus Methanol in feinen Nadeln oder Blättchen vom Smp. 41°. Zur Analyse wurde 8 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

2,124 mg Subst. gaben 5,592 mg CO_2 und 1,099 mg H_2O

$C_{13}H_{12}OS$ Ber. C 72,19 H 5,59%
Gef. „ 71,85 „ 5,79%

Die zwischen 97—140° destillierenden höher siedenden Anteile liessen sich ebenfalls aus Methanol umkrystallisieren, wobei Nadeln vom Smp. 93° erhalten wurden. Zur Analyse wurde 8 Stunden bei 0,01 mm und 40° getrocknet.

3,980 mg Subst. gaben 9,392 mg CO_2 und 1,914 mg H_2O

$C_{14}H_{14}OS_2$ Ber. C 64,08 H 5,38%
Gef. „ 64,40 „ 5,38%

Es handelt sich demnach um das β-Naphtyl-glyoxal-dimethyl-mercaptal[2]).

B. Herstellung der Sulfid-alkohole.

Methyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfid (XIV).

a) Aus Methyl-phenacyl-sulfid.

10 g Methyl-phenacyl-sulfid, 180 cm³ absolutes Benzol und 12 g Aluminium-isopropylat[3]) wurden in einen Kolben mit einem 30 cm hohen *Vigreux*-Aufsatz und anschliessendem absteigendem Kühler zum Sieden erhitzt. Die Apparatur war gegen Feuchtigkeitszutritt durch ein Calciumchlorid-Rohr gesichert. Der Kolben wurde in einem Ölbad soweit erhitzt, dass etwa alle 30 Sekunden ein Tropfen überging. Sobald einige Tropfen des Destillates mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (1 g in ½ Liter 0,5-n. Salzsäure gelöst) keine Trübung mehr gaben (nach 12—16 Stunden), wurde die Hauptmenge des noch vorhandenen Lösungsmittels durch Destillation entfernt. Den Rückstand versetzte man mit Wasser und Salzsäure und schüttelte mit Äther aus. Der Ätherauszug wurde gründlich mit verdünnter Salzsäure, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Die Destillation im Vakuum ergab 8,9 g (88% d. Th.) eines farblosen und fast geruchlosen Öls vom Sdp.$_{12\,mm}$ 141—142°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum fraktioniert destilliert.

17,825 mg Subst. gaben 41,8 mg CO_2 und 11,2 mg H_2O

$C_9H_{12}OS$ Ber. C 64,23 H 7,19%
Gef. „ 64,00 „ 7,03%

b) Aus β-Brom-α-phenyl-äthanol.

Zu einer Natrium-methyl-mercaptid-Lösung aus 1,15 g Natrium, 50 cm³ absolutem Alkohol und 5 g Methyl-mercaptan wurden 10 g β-Brom-α-phenyl-äthanol in 10 cm³ absolutem Alkohol zugetropft und das Gemisch 4 Stunden unter Rückfluss gekocht.

---

[1]) Aus β-Acetonaphton [*T. Immediata* und *A. R. Day*, J. Org. Chem. **5**, 516 (1940)] durch Chlorierung unter Belichtung, Smp. 64°.

[2]) Vgl. S. 1214.

[3]) Vgl. *Th. Bersin* in: Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie I. Berlin 1943, S. 137.

Nach üblichem Aufarbeiten erhielt man 5,9 g (70% d. Th.) Methyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfid, welches dieselben krystallinen Sulfonium-salze gab wie das auf dem ersten Wege hergestellte Produkt.

Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfid (XV).

a) Aus Äthyl-phenacyl-sulfid.

Durch Reduktion von 12 g Äthyl-phenacyl-sulfid in 80 cm³ Isopropylalkohol mit einer molaren Lösung von etwa 4 g Aluminium-isopropylat in Isopropylalkohol wurden 7 g (58% d. Th.) eines farblosen und fast geruchlosen Öls vom Sdp.$_{0,1\,mm}$ 96—101° erhalten.

35,698 mg Subst. gaben 86,6 mg CO_2 und 25,0 mg H_2O
$C_{10}H_{14}OS$ Ber. C 65,89 H 7,75%
Gef. „ 66,20 „ 7,84%

b) Aus β-Brom-α-phenyl-äthanol.

Dasselbe Produkt wurde durch Umsetzung einer Natrium-äthyl-mercaptid-Lösung aus 0,7 g Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol und 2,1 g Äthyl-mercaptan mit 6 g β-Brom-α-phenyl-äthanol hergestellt; Ausbeute 4,4 g (81% d. Th.).

Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfoxyd.

0,5 g des Sulfids wurden in 0,5 g Eisessig gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit 0,37 g 27-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Mischung wurde im Eisschrank über Nacht stehen gelassen und dann nach Zusatz von 5 cm³ Wasser im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand erstarrte bald zu einer Krystallmasse, welche aus viel Äther umgelöst wurde. Die erhaltenen farblosen Prismen schmolzen bei 102,5°.

28,518 mg Subst. gaben 63,3 mg CO_2 und 18,4 mg H_2O
$C_{10}H_{14}O_2S$ Ber. C 60,55 H 7,12%
Gef. „ 60,57 „ 7,22%

Methyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfid (XVI).

Aus 5,1 g (Methyl-phenacyl)-sulfid erhielt man 4,1 g (79% d. Th.) eines farblosen Öls. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum destilliert; Sdp.$_{0,2\,mm}$ 94—95°.

2,557 mg Subst. verbrauchten 2,756 cm³ 0,01-n. NaOH
$C_{10}H_{14}OS$ Ber. S 17,60 Gef. S 17,28%

Äthyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfid (XVII).

Durch Reduktion von Äthyl-(p-methyl-phenacyl)-sulfid mit Aluminium-isopropylat bildete sich ein farbloses Öl vom Sdp.$_{0,2\,mm}$ 98—99°; Ausbeute 77% der Theorie.

1,745 mg Subst. verbrauchten 1,788 cm³ 0,01-n. NaOH
$C_{11}H_{16}OS$ Ber. S 16,34 Gef. S 16,40%

Äthyl-[β-oxy-β-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-sulfid (XVIII).

Auf übliche Weise gaben 20 g Äthyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid 11,4 g (57% d. Th.) eines hellgelben Öles vom Sdp.$_{0,5\,mm}$ 125—126°.

Methyl-[β-oxy-β-(m,p-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-sulfid (XIX).

Durch Reduktion von 3 g Methyl-(m,p-dimethoxy-phenacyl)-sulfid erhielt man 2,83 g (94% d. Th.) eines krystallinen Produktes, welches aus Methanol umkrystallisiert bei 71° schmolz.

3,930 mg Subst. gaben 8,339 mg CO_2 und 2,481 mg H_2O
$C_{11}H_{16}O_3S$ Ber. C 57,87 H 7,06%
Gef. „ 57,91 „ 7,06%

Methyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfid (XX).

Aus 5,5 g Methyl-(α-benzoyl-äthyl)-sulfid wurden 4,75 g (85% d. Th.) eines farblosen öligen Produktes, Sdp.$_{0,3\,mm}$ 85—87° erhalten.

1,640 mg Subst. verbrauchten 1,808 cm³ 0,01-n. NaOH
$C_{10}H_{14}OS$ Ber. S 17,60 Gef. S 17,64%

Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfid (XXI)

Auf übliche Weise gaben 6,0 g Äthyl-(α-benzoyl-äthyl)-sulfid 5,1 g (84% d. Th.) eines farblosen Öls, Sdp.$_{0,1\,mm}$ 86—88°.

28,558 mg Subst. gaben 70,2 mg CO_2 und 21,5 mg H_2O
$C_{11}H_{16}OS$ Ber. C 67,30 H 8,22%
Gef. „ 67,08 „ 8,42%

Methyl-[β-oxy-β-naphtyl-(2)-äthyl]-sulfid (XXII).

Das Reaktionsprodukt aus der Reduktion von 7,5 g Methyl-β-naphtacyl-sulfid wurde in einem „molecular still" fraktioniert destilliert. Da weitere Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden war, wurde die Fraktion Sdp.$_{0,1\,mm}$ 130—170° (3 g) direkt zur Herstellung der Sulfonium-salze verwendet.

ω-(Methyl-thio)-p-methoxy-styrol (XIII).

5,9 g Methyl-(p-methoxy-phenacyl)-sulfid, 100 cm³ Isopropylalkohol und 2,8 g eines einige Monate alten und etwas zersetzten Aluminium-isopropylates wurden wie üblich destilliert, bis im Destillat kein Aceton mehr nachgewiesen werden konnte. Nachdem das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert worden war, wurde das zurückbleibende Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure versetzt und in Äther aufgenommen. Der mit Salzsäure gründlich gewaschene Ätherauszug wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf vom Äther, zuletzt im Vakuum, befreit. Der Rückstand liess sich aus Methanol umkrystallisieren und ergab 4,0 g (74% d. Th.) farblose Krystalle vom Smp. 73°. Zur Analyse wurde bei 40° 8 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 9,023 mg CO_2 und 2,220 mg H_2O
$C_{10}H_{12}OS$ Ber. C 66,63 H 6,71%
Gef. „ 66,55 „ 6,71%

Methyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfid (XXIII).

Das Methyl-magnesium-jodid wurde auf übliche Weise aus 6,7 g Magnesium und 37 g Methyljodid in 150 cm³ Äther hergestellt. Zu dieser Lösung tropfte man unter Umschwenken langsam 15,0 g Methyl-phenacyl-sulfid in 70 cm³ Äther ein und erwärmte das ganze 2 Stunden auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis und konz. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach gründlichem mehrmaligem Waschen des Ätherauszuges mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers destillierte man im Vakuum.

Die Hauptfraktion bildete ein farbloses Öl vom Sdp.$_{12\,mm}$ 138—139°; Ausbeute 12,4 g (75% d. Th.). Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum fraktioniert destilliert.

3,921 mg Subst. gaben 9,479 mg CO_2 und 2,688 mg H_2O
$C_{10}H_{14}OS$ Ber. C 65,89 H 7,74%
Gef. „ 65,97 „ 7,67%

Äthyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfid (XXIV).

Auf analoge Weise erhielt man aus 10 g Äthyl-phenacyl-sulfid und Methyl-magnesium-jodid 8,4 g (77% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.$_{12\,mm}$ 130—150°, welches ohne weitere Reinigung für die Herstellung des Sulfonium-jodids verwendet wurde.

Methyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfid (XXV).

Zu einer aus 4 g Magnesium (mit Jod angeätzt) und 27 g frisch destilliertem Brombenzol in 200 cm³ Äther hergestellten Lösung von Phenyl-magnesium-bromid wurden 9,0 g Methyl-phenacyl-sulfid in 50 cm³ Äther zugetropft und das Ganze 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem das Reaktionsprodukt mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt worden war, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man 15 g eines hellgelben Öles, welches zur Entfernung des als Nebenprodukt entstandenen Diphenyls mit Wasserdampf destilliert wurde. Es blieben 11,0 g (83% d. Th.) eines nichtflüchtigen Öles zurück. Das Rohprodukt zersetzte sich bei der Destillation im Hochvakuum und wurde für die Herstellung der Sulfonium-salze ohne weitere Reinigung verwendet.

Äthyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfid (XXVI).

Das aus 15,0 g Äthyl-phenacyl-sulfid und Phenyl-magnesium-bromid hergestellte und mit Wasserdampf vom Diphenyl befreite Rohprodukt krystallisierte nach einigem Stehen in der Kälte aus. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther konnten 9,2 g (43% d. Th.) feine Nadeln vom Smp. 41,5° erhalten werden. Zur Analyse wurde 12 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,709 mg Subst. gaben 10,157 mg CO_2 und 2,329 mg H_2O

$C_{16}H_{18}OS$ Ber. C 74,45 H 6,99%

Gef. „ 74,73 „ 7,03%

C. Herstellung der Sulfonium-salze.

Die Sulfonium-jodide wurden allgemein durch Umsetzen der Sulfide mit einem Überschuss an Methyl- oder Äthyl-jodid bei Zimmertemperatur und im Dunkeln hergestellt. Das Methyl-jodid wurde mit 1—2 Volumen Aceton verdünnt, während Äthyl-jodid, welches träge reagiert, unverdünnt verwendet wurde. Die gebildeten Sulfonium-salze schieden sich aus den Reaktionsgemischen als braungefärbte Öle oder Krystalle aus. Die Addition von Methyl-jodid war meistens in 1—3 Tagen beendet; die Umsetzungen mit Äthyl-jodid dauerten 2—3 Wochen.

Zur Reinigung versetzte man das Reaktionsgemisch mit Wasser und schüttelte die nicht umgesetzten Reaktionskomponenten mit Äther aus. Die wässerigen Lösungen der Sulfonium-jodide wurden darauf im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene verdampft. Die Rückstände wurden entweder durch Krystallisation gereinigt oder durch Schütteln mit frisch gefälltem und sorgfältig gewaschenem Silberchlorid in die Sulfonium-chloride übergeführt. Nach dem Abfiltrieren der Silberhalogenide erhielt man die Chloride durch Eindampfen im Vakuum.

Die Sulfonium-methosulfate wurden durch Umsetzen der Sulfide in etwa 10-proz. benzolischer Lösung mit äquimolaren Mengen Dimethyl-sulfat bei Zimmertemperatur hergestellt.

Die Sulfonium-pikrate wurden durch Fällen der Halogenide oder Methosulfate mit Natrium-pikrat in wässeriger Lösung gewonnen.

Zur Analyse wurden die Sulfonium-salze gewöhnlich bei 40—80° im Hochvakuum etwa 8 Stunden getrocknet.

Dimethyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfonium-salze (XXVII).

Das Jodid krystallisierte man aus Alkohol um. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 132,5—133,5° (Zers.).

3,800 mg Subst. gaben 5,408 mg CO_2 und 1,673 mg H_2O

$C_{10}H_{15}OSJ$ Ber. C 38,72 H 4,87%

Gef. „ 38,84 „ 4,92%

Das Chlorid bildete aus Alkohol-Aceton oder Methanol-Äther farblose Krystalle vom Smp. 131—132° (Zers.).

3,754 mg Subst. gaben 7,553 mg CO_2 und 2,343 mg H_2O

$C_{19}H_{15}OSCl$ Ber. C 54,90 H 6,91%
Gef. „ 54,91 „ 6,98%

Das Methosulfat wurde aus Methanol umgelöst, Smp. 88°.

3,848 mg Subst. gaben 6,330 mg CO_2 und 2,141 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_5S_2$ Ber. C 44,88 H 6,16%
Gef. „ 44,89 „ 6,23%

Das Pikrat bildete aus Wasser umgelöst gelbe Prismen, Smp. 123—124°.

4,394 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N_2 (21°, 763 mm)

$C_{16}H_{17}O_8N_3S$ Ber. N 10,22 Gef. N 10,40%

Diäthyl-(β-oxy-β-phenyl-äthyl)-sulfonium-salze (XXVIII).

Das Jodid und das Chlorid konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das Pikrat krystallisierte hingegen aus Wasser in schönen gelben Prismen vom Smp. 103,5—104,5°.

3,850 mg Subst. gaben 6,936 mg CO_2 und 1,674 mg H_2O
4,724 mg Subst. gaben 0,403 cm³ N_2 (18°, 742 mm)

$C_{18}H_{21}O_8N_3S$ Ber. C 49,20 H 4,83 N 9,57%
Gef. „ 49,16 „ 4,86 „ 9,77%

Dimethyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfonium-salze (XXIX).

Das Jodid krystallisierte in farblosen Nadeln, Smp. 152—153° (Zers.). Das Chlorid, farblose Pyramiden aus Alkohol-Aceton, schmolz bei 138—139° (Zers.).

26,230 mg Subst. gaben 54,6 mg CO_2 und 17,1 mg H_2O

$C_{11}H_{17}OSCl$ Ber. C 56,74 H 7,36%
Gef. „ 56,81 „ 7,29%

Das Pikrat bildete gelbe Nadeln aus Wasser, Smp. 154—155°.

3,862 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N_2 (19°, 751 mm)

$C_{17}H_{19}O_8N_3S$ Ber. N 9,90 Gef. N 9,93%

Diäthyl-(β-oxy-β-p-tolyl-äthyl)-sulfonium-salze (XXX).

Da das Jodid und das Chlorid nicht krystallisierten, wurde das Pikrat, gelbe Prismen aus Wasser vom Smp. 125°, hergestellt.

4,416 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N_2 (19°, 753 mm)

$C_{19}H_{23}O_8N_3S$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,65%

Methyl-äthyl-[β-oxy-β-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-sulfonium-salze (XXXI).

Das Jodid, welches aus Äthyl-[β-oxy-β-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-sulfid und Methyl-jodid erhalten wurde, krystallisierte aus Methanol-Äther in weissen Krystallen vom Smp. 126,5° (Zers.).

4,460 mg Subst. gaben 6,646 mg CO_2 und 2,135 mg H_2O

$C_{12}H_{19}O_2SJ$ Ber. C 40,68 H 5,41%
Gef. „ 40,67 „ 5,36%

Das Chlorid krystallisierte aus wasserhaltigem Methanol nach Überschichten mit Äther als Monohydrat vom Smp. 80° (Zers.).

3,668 mg Subst. gaben 6,887 mg CO_2 und 2,440 mg H_2O

$C_{12}H_{21}O_3SCl$ Ber. C 51,32 H 7,54%
Gef. „ 51,24 „ 7,44%

Das Methosulfat bildete aus Methanol-Äther weisse Prismen vom Smp. 117°.

3,661 mg Subst. gaben 6,180 mg CO_2 und 2,173 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_6S_2$ Ber. C 46,13 H 6,55%
Gef. „ 46,07 „ 6,64%

Dimethyl-[β-oxy-β-(m,p-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-sulfonium-salze (XXXII).

Das Jodid wurde aus Methanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 139—140°.

3,641 mg Subst. gaben 5,199 mg CO_2 und 1,676 mg H_2O

$C_{12}H_{19}O_3SJ$ Ber. C 38,92 H 5,17%
Gef. „ 38,97 „ 5,15%

Aus dem Jodid wurde auf übliche Weise das hygroskopische Chlorid hergestellt, welches aus Methanol-Aceton umgelöst bei 144° schmolz.

Dimethyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfonium-salze (XXXIII).

Das Jodid und Chlorid bilden Gemische zweier diastereomerer Verbindungen und liessen sich nicht krystallin erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Pikrates aus Wasser erhielt man gelbe Prismen vom Smp. 96,5—97,5°.

3,622 mg Subst. gaben 0,311 cm^3 N_2 (22°, 745 mm)

$C_{17}H_{19}O_8N_3S$ Ber. N 9,88 Gef. N 9,74%

Diäthyl-(β-oxy-β-phenyl-isopropyl)-sulfonium-salze (XXXIV).

Ebenso wie bei der vorhergehenden Sulfonium-base handelt es sich auch hier bei den Halogeniden um nicht krystalline Gemische diastereomerer Verbindungen. Das Pikrat, kleine gelbe Prismen aus Wasser, schmolz bei 74—76°.

5,370 mg Subst. gaben 0,441 cm^3 N_2 (24°, 745 mm)

$C_{19}H_{23}O_8N_3S$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,25%

Dimethyl-[β-oxy-β-naphtyl-(2)-äthyl]-sulfonium-salze (XXXV).

Das zersetzliche Jodid wurde sofort in das beständigere Chlorid übergeführt, welches aus Alkohol-Äther umgelöst in feinen farblosen Nädelchen vom Smp. 150—155° (Zers.) krystallisierte.

3,594 mg Subst. gaben 8,183 mg CO_2 und 2,071 mg H_2O

$C_{14}H_{17}OSCl$ Ber. C 62,55 H 6,38%
Gef. „ 62,14 „ 6,45%

Das Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol-Äther, schmolz bei 169—170°.

2,468 mg Subst. gaben 4,680 mg CO_2 und 0,932 mg H_2O

$C_{20}H_{19}O_8N_3S$ Ber. C 52,05 H 4,15%
Gef. „ 51,75 „ 4,23%

Dimethyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfonium-salze (XXXVI).

Das Jodid schmolz nach Umkrystallisieren aus absolutem Methanol-Äther bei 125—126,5° (Zers.).

3,904 mg Subst. gaben 5,833 mg CO_2 und 1,898 mg H_2O

$C_{11}H_{17}OSJ$ Ber. C 40,75 H 5,29%
Gef. „ 40,77 „ 5,44%

Das Chlorid wurde ebenfalls aus absolutem Methanol durch Überschichten mit Äther umgelöst, Smp. 128° (Zers.).

3,741 mg Subst. gaben 7,731 mg CO_2 und 2,378 mg H_2O

$C_{11}H_{17}OSCl$ Ber. C 56,76 H 7,36%
Gef. „ 56,40 „ 7,11%

Diäthyl-(β-oxy-β-phenyl-propyl)-sulfonium-salze (XXXVII).

Das Jodid wurde aus Methanol-Äther umkrystallisiert Smp. 117°.

3,858 mg Subst. gaben 6,264 mg CO_2 und 2,212 mg H_2O

$C_{13}H_{21}OJS$ Ber. C 44,32 H 6,01%
Gef. „ 44,31 „ 6,42%

Das Pikrat wurde aus Methanol umkrystallisiert, Smp. 96° (Zers.).

3,668 mg Subst. gaben 6,738 mg CO_2 und 1,613 mg H_2O

$C_{19}H_{23}O_8N_3S$ Ber. C 50,32 H 5,11%
Gef. „ 50,13 „ 4,92%

Dimethyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfonium-salze (XXXVIII).

Das Jodid krystallisierte aus Methanol-Äther in feinen Nädelchen vom Smp. 152 bis 153° (Zers.).

3,800 mg Subst. gaben 6,881 mg CO_2 und 1,764 mg H_2O

$C_{16}H_{19}OSJ$ Ber. C 49,75 H 4,96%
Gef. „ 49,42 „ 5,19%

Das Chlorid schmolz, aus Methanol-Äther umgelöst, bei 173° (Zers.).

3,532 mg Subst. gaben 8,412 mg CO_2 und 2,071 mg H_2O

$C_{16}H_{19}OSCl$ Ber. C 65,18 H 6,50%
Gef. „ 65,00 „ 6,56%

Diäthyl-(β-oxy-β,β-diphenyl-äthyl)-sulfonium-salze (XXXIX).

Das Jodid bildete aus Methanol-Äther grosse rhombenförmige Krystalle vom Smp. 158—160° (Zers.).

4,068 mg Subst. gaben 7,77 mg CO_2 und 2,10 mg H_2O

$C_{18}H_{23}OSJ$ Ber. C 52,17 H 5,60%
Gef. „ 52,12 „ 5,78%

Das Chlorid krystallisierte aus Methanol-Äther in farblosen Prismen vom Smp. 167,5 (Zers.).

3,912 mg Subst. gaben 9,590 mg CO_2 und 2,540 mg H_2O

$C_{18}H_{23}OSCl$ Ber. C 66,95 H 7,18%
Gef. „ 66,90 „ 7,27%

Dimethyl-(m,p-dioxy-phenacyl)-sulfonium-salze (XL).

Das Jodid bildete farblose Prismen aus Alkohol, Smp. 130—130,5°.

Das Chlorid krystallisierte aus Alkohol in perlmutterglänzenden Plättchen, Smp. 151,5—152,5°.

20,732 mg Subst. gaben 36,6 mg CO_2 und 10,1 mg H_2O

$C_{10}H_{13}O_3SCl$ Ber. C 48,28 H 5,27%
Gef. „ 48,18 „ 5,45%

Dimethyl-(m,p-dimethoxy-phenacyl)-sulfonium-salze (XLI).

Das Jodid wurde aus Methanol umkrystallisiert, Smp. 107—108°.

3,878 mg Subst. gaben 5,569 mg CO_2 und 1,605 mg H_2O

$C_{12}H_{17}O_3SJ$ Ber. C 39,14 H 4,65%
Gef. „ 39,19 „ 4,63%

Dimethyl-(p-methoxy-styryl)-sulfonium-salze.

Das ω-(Methyl-thio)-p-methoxy-styrol (XIII) gab mit Methyl-jodid in Aceton ein krystallines Jodid, farblose Prismen aus Methanol, Smp. 125—126° (Zers.). Dieses wurde in das Chlorid, farblose Blättchen aus Methanol-Äther, vom Smp. 142—143° (Zers.) umgewandelt.

3,711 mg Subst. gaben 7,785 mg CO_2 und 2,193 mg H_2O
$C_{11}H_{15}OSCl$ Ber. C 57,25 H 6,55%
Gef. „ 57,25 „ 6,61%

Die Analysen wurden von Frau *N. Cerkovnikov* und von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich;
Wissenschaftliches Laboratorium der *Kaštel A.G.*, Zagreb

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Chimie, par *Robert Delacrausaz*, Directeur du Collège de Moudon, 234 pages, 112 ill., Librairie *Payot*, Lausanne, 1944.

Jahresbericht des Schweizerischen Roten Kreuzes und des Schweizerischen Roten Kreuzes, Kinderhilfe, für das Jahr 1943, 338 SS.

Des transpositions intramoléculaires dans le groupe des iminosulfures, étudiées a l'Académie, puis à l'Université de Neuchâtel de 1893 à 1943, par *H. Rivier*. Extrait du Bulletin de la Société neuchâteloise des Sciences naturelles, tome **68**, 27—31 (1943).