

2-Desoxy-*l*-fucose (VII).

1,5 g *l*-Fucal (VI) wurden bei 0° in 15 cm³ n. Schwefelsäure gelöst und 8 Stunden bei 0° stehen gelassen, wobei die übliche Grünfärbung und Abscheidung von grüngelben Öltropfen beobachtet wurde. Es wurde wie bei der Desoxy-*l*-rhamnose¹⁾ aufgearbeitet. Das Rohprodukt, ein leicht gelblicher Syrup, krystallisierte nach Anfeuchten mit wenig Aceton und eintägigem Stehen im Exsikkator über CaCl₂. Umkrystallisieren aus ca. 50 Teilen Aceton durch Einengen auf ca. 10 Teile und Impfen lieferte 1,2 g (= 70%) farblose, feine Nadeln vom Smp. 103—106°. Der Zucker liess sich im Molekularkolben bei 0,05 mm und 120° Badtemperatur unzersetzt sublimieren, doch wurde der Smp. dadurch nicht schärfer. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = -136,2^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,653$ in Aceton) und $[\alpha]_D^{14} = -90,4^\circ \pm 2^\circ$ (nach 5 Minuten) bzw. $-61,6^\circ \pm 2^\circ$ (konstant nach 90 Minuten; $c = 1,039$ in Wasser).

16,340 mg Subst. zu 2,501 cm³ Aceton; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -0,89^\circ \pm 0,02^\circ$

25,992 mg Subst. zu 2,501 cm³ Wasser; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -0,94^\circ \pm 0,02^\circ$

(5 Minuten); $-0,64^\circ \pm 0,02^\circ$ (konstant nach 90 Minuten).

Zur Analyse wurde 2 Stunden im Hochvakuum bei 60° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,986 mg Subst. gaben 7,121 mg CO₂ und 2,927 mg H₂O

C₆H₁₂O₄ (148,16) Ber. C 48,64 H 8,16%

Gef. „ 48,75 „ 8,22%

Der Zucker ist hygroskopisch, jedoch bedeutend weniger als Desoxy-*l*-rhamnose. Bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion liefert er die bekannte Blaufärbung.

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

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

143. Synthese der *d*-Digitoxose.

Desoxyzucker. 4. Mitteilung²⁾

von B. Iselin und T. Reichstein.

(29. VI. 44.)

Digitoxose, der für Digitalisglykoside charakteristische Zucker, wurde als erster Vertreter von 2-Desoxyzuckern zuerst von *Kiliani*³⁾⁴⁾ isoliert und als 2,6-Desoxy-hexose erkannt⁵⁾. Die genaue Struktur

¹⁾ B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944).

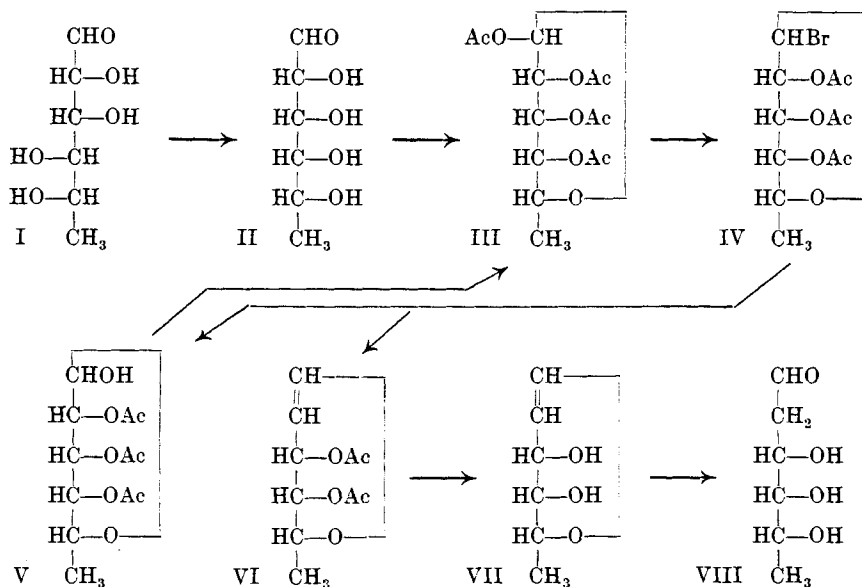
²⁾ 3. Mitteilung vgl. B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1200 (1944).

³⁾ H. Kiliani, B. 25, 2116 (1892).

⁴⁾ H. Kiliani, B. 31, 2454 (1898).

⁵⁾ H. Kiliani, B. 55, 88 (1922) und frühere Literatur daselbst.

entsprechend (VIII) ist von *Michael*¹⁾ bewiesen worden. Im Folgenden beschreiben wir die Synthese dieses Zuckers.



Als Ausgangsmaterial diente *d*-Allomethylose (II), die zuerst aus Digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VII) mit Benzopersäure erhalten wurde²⁾³⁾. Eine bemerkenswerte Synthese aus *l*-Rhamnose (I) durch doppelte *Walden*'sche Umkehrung, die wir zur Bereitung des benötigten Materials benützten, ist von *Levene* und *Compton*⁴⁾ beschrieben. Acetylierung von (II) mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin lieferte ein Gemisch von Tetracetaten (III), aus dem sich eine reichliche Menge einer einheitlichen Form in Krystallen vom Smp. 111° und $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +8,3^\circ$ (Aceton) isolieren liess. Für die weitere Verarbeitung können auch die amorphen Anteile oder das rohe Gemisch verwendet werden. Die Umsetzung von (III) mit HBr-Eisessig und Essigsäure-anhydrid lieferte eine Lösung von Acetobrom-*d*-allomethylose (IV)⁵⁾, die ohne Isolierung dieses Stoffes direkt unter den kürzlich beschriebenen Bedingungen⁶⁾ mit verkupfertem Zinkstaub reduziert wurde. Es entstand dabei ein Gemisch von wenig Diacetyl-*d*-digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VI) und viel Triacetyl-*d*-allomethylose (V), aus dem sich (VI) durch Destillation im Hochvakuum leicht abtrennen lässt.

¹⁾ *F. Michael*, B. **63**, 347 (1930).

²⁾ *A. Windaus, G. Schwarte*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **1926**, 1, mathem.-phys. Klasse. ³⁾ *F. Michael*, B. **63**, 347 (1930).

⁴⁾ *P. A. Levene, J. Compton*, J. Biol. Chem. **116**, 169 (1936).

⁵⁾ Möglicherweise Gemisch von α - und β -Form.

⁶⁾ *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

Vermeidet man Überhitzung, so kann das als Kolbenrückstand verbleibende (V) durch Acetylierung wieder weitgehend in (III) übergeführt und dieses nach Behandlung mit HBr einer erneuten Reduktion unterworfen werden. Durch mehrfache Wiederholung dieser Reaktionsfolge konnte trotz der schlechten Ausbeute eine genügende Menge (VI) für die weiteren Stufen gewonnen werden. Das so erhaltene Diacetyl-*d*-digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VI) krystallisierte aus Äther-Petroläther in farblosen Rhomboedern vom Smp. 51—52° und zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +388^\circ \pm 2^\circ$ (Chloroform). Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen von *Micheel*¹⁾ für ein Präparat von (VI), das er durch Acetylierung einer durch thermische Spaltung von Digitoxin, also aus natürlicher Digitoxose, bereiteten Probe von *d*-Digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VII) gewonnen hatte. Die Verseifung von (VI) mit methylalkoholischem Ba(OH)₂ lieferte das freie *d*-Digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VII), das bei 117—120° schmolz und eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +315^\circ \pm 2^\circ$ (Wasser) zeigte; auch diese Werte stimmen befriedigend überein mit denjenigen von *Micheel*²⁾ für ein Präparat aus Digitoxin³⁾ 4).

Die Hydrolyse eines natürlichen Präparates von *d*-Digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VII) mit 0,1-n. Schwefelsäure bei Raumtemperatur, wobei *d*-Digitoxose entstand, ist bereits von *Micheel*⁵⁾ beschrieben. Wir hydrolysierten unser synthetisches Material mit n. Schwefelsäure bei 0° und erhielten neben öligen Stoffen ein Gemisch von 2 Krystallarten, die sich beide im Hochvakuum (Molekularkolben) unzersetzt sublimieren liessen und nur durch mühsame fraktionierte Krystallisation (teilweise sogar durch mechanisches Aussuchen) getrennt werden konnten. Der in grösserer Menge erhaltene Stoff krystallisierte aus Methyläthylketon oder Aceton-Äther in kompakten Aggregaten vom Smp. 108—110°, zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = +37,1^\circ \pm 2^\circ$ (Methanol) und besass die Formel C₆H₁₂O₄. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen für natürliche *d*-Digitoxose⁶⁾ 7) 8). Wir fanden für natürliche *d*-Digitoxose (VIII) einen Smp. von 108—110°, und die Mischprobe gab keine Schmelzpunkterniedrigung. Der Zucker zeigte die bekannte Blaufärbung bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion. Das in kleinerer Menge erhaltene Nebenprodukt krystallisierte in Nadeln vom Smp. 143—144°, und die Analyse stimmte ebenfalls auf eine Formel C₆H₁₂O₄. Möglicherweise liegt

¹⁾ *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930) fand Smp. 47—50° und $[\alpha]_D^{19} = +387^\circ$ (Chloroform).

²⁾ *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930) fand Smp. 118—119,5° und $[\alpha]_D^{19} = +323^\circ$ (Wasser).

³⁾ *M. Cloetta*, Ar. Pth. **88**, 113 (1920).

⁴⁾ *A. Windaus, G. Schwarte*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1926**, 1, Mathem.-phys. Klasse.
⁵⁾ *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930).

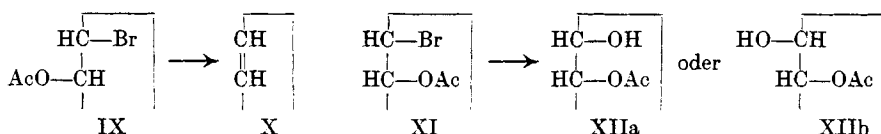
⁶⁾ *H. Kiliani*, Arch. Pharm. **234**, 486 (1896) fand Smp. 101°.

⁷⁾ *M. Cloetta*, Ar. Pth. **112**, 261 (1926) fand Smp. 110° und $[\alpha]_D^{20} = +46,38^\circ$.

⁸⁾ *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930) fand Smp. 105—107° und $[\alpha]_D^{20} = +38,1^\circ$ (Methanol).

α , β -Isomerie vor, doch erlaubte die kleine Menge bisher keine eindeutige Entscheidung.

Vergleicht man die Ausbeuten an Diacetyl-digitoxoseen-(1,2) (VI) (18,6%), Diacetyl-fucal (30%)¹⁾ und Diacetyl-rhamnal (80%)²⁾, die aus den entsprechenden Zuckeracetaten unter genau gleichen Bedingungen gewonnen wurden, so ist der grosse Unterschied dabei auffallend, da die Ausgangsmaterialien sich lediglich durch den räumlichen Bau voneinander unterscheiden. Nimmt man an, dass die reduktive Eliminierung des Bromatons und der 2-ständigen Acetylgruppe sich dann leicht vollzieht, wenn diese Gruppen trans-ständig³⁾ angeordnet sind (Teilformel (IX)), während der Ersatz des Bromatoms durch Hydroxyl unter Bildung des Triacetats (XIIa oder XIIb)



bevorzugt stattfindet, wenn cis-Stellung (Teilformel (XI)) vorliegt, so ist zu folgern, dass die rohen Acetobromverbindungen der *l*-Rhamnose, *l*-Fucose und *d*-Allo-methylose zur Hauptsache durchwegs α -Form enthalten, wobei der Acetobrom-*l*-fucose relativ am meisten β -Form beigemischt wäre. Denn definitionsmässig entspricht die Konfiguration der α -Acetobrom-*l*-rhamnose dem Spiegelbild von (IX), α -Acetobrom-*l*-fucose dem Spiegelbild von (XI) und α -Acetobrom-*d*-allomethylose der Teilformel (XI).

Wir danken der *J. R. Geigy A.G.* Basel für die Überlassung von Rhamnose.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$).

d-Allomethylose aus *l*-Rhamnose⁴⁾.

Die zur Bereitung von *d*-Allomethylose benötigte 2,3-Monoaceton-*l*-rhamnose-(1,4)⁵⁾ wurde in geringer Variation der Vorschrift von *Levene* und *Muskat*⁶⁾ aus reiner, wasserfreier Rhamnose⁵⁾ folgendermassen gewonnen. 35 g *l*-Rhamnose-monohydrat wurden gepulvert und im Vakuum 3 Stunden allmählich von 70° auf 100° erhitzt. Durch öfteres Umschütteln, besonders am Anfang, soll ein vorzeitiges Verbacken möglichst vermieden werden. Nachdem Gewichtskonstanz erreicht war, wurde die kompakte Masse fein gepulvert, in 2 Liter Aceton heiss gelöst und die Lösung auf 700 cm³ eingengt.

¹⁾ *B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1200 (1944).*

²⁾ *B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944).*

³⁾ Zur theoretischen Erklärung der öfters beobachteten bevorzugten Eliminierung trans-ständiger ortho-Substituenten vgl. *W. Hüchel, Z. angew. Ch. 53, 49 (1940).*

⁴⁾ *P. A. Levene, J. Compton, J. Biol. Chem. 116, 169 (1936).*

⁵⁾ *E. Fischer, B. 28, 1162 (1895).*

⁶⁾ *P. A. Levene, I. E. Muskat, J. Biol. Chem. 106, 761 (1934).*

Die beim Stehen (Impfen) in Nadeln auskrystallisierte, wasserfreie Rhamnose (I) schmolz bei 124—126°. Aus der Mutterlauge liess sich durch Einengen noch eine weitere Menge, total 28,5 g (vakuumtrocken) erhalten. Diese 28,5 g reine, wasserfreie *l*-Rhamnose¹⁾ wurden mit 600 cm³ trockenem Aceton, 0,6 cm³ konz. Schwefelsäure und 40 g wasserfreiem CuSO₄ 40 Stunden bei 17° geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung durch 2-stündiges Schütteln mit 30 g gepulvertem CaO neutralisiert und wieder filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft, der gelbliche Syrup in absolutem Äther gelöst und die leicht trübe Lösung über wenig Kohle filtriert. Die nunmehr klare Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in 3 Portionen im Hochvakuum destilliert, wobei total 32 g farbloses Destillat vom Sdp. 117—119° bei 0,2 mm erhalten wurden. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther durch Impfen²⁾ gab 24,8 g krystallisierte Monoaceton-rhamnose vom Smp. 92—94°. Die weitere Verarbeitung der 24,8 g krystallisierten Monoaceton-rhamnose nach *Levene* und *Compton*³⁾ lieferte 4,8 g *d*-Allomethylose (II) vom Smp. 150—152°. Auch die öligen Mutterlaugen der Aceton-rhamnose sowie die Mutterlaugen der Tosylverbindung können weiter verarbeitet werden, doch ist die Ausbeute aus diesen Anteilen noch schlechter.

d-Allomethylose-tetracetat (III).

4 g *d*-Allomethylose wurden in 20 cm³ absolutem Pyridin unter leichtem Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 2 Tage bei 17° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit Eis versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, KHCO₃-Lösung und Wasser gewaschenen und über CaCl₂ getrockneten Chloroformauszüge hinterliessen beim Eindampfen im Vakuum 8,6 g gelblichen Syrup, der aus Äther-Petroläther 6,5 g Krystalle vom Smp. 108—111° lieferte. Eine Probe wurde im Molekularkolben bei 0,1 mm und 110—115° Badtemperatur sublimiert, aus Äther-Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Sie schmolz bei 111—112° und zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{19} = +8,3^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,028$ in Aceton).

20,268 mg Subst. zu 0,999 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,17^\circ \pm 0,02^\circ$

3,748 mg Subst. gaben 6,955 mg CO₂ und 2,022 mg H₂O

C₁₄H₂₀O₉ (332,30) Ber. C 50,61 H 6,06%

Gef. „ 50,64 „ 6,04%

Auch die Mutterlaugen der krystallisierten Form können vorteilhaft für die Bereitung von (VI) verwendet werden.

Diacetyl-*d*-digitoxosen-<1,2> (VI) aus (III).

7,5 g krystallisiertes *d*-Allomethylose-tetracetat (III) wurden in 5 cm³ einer Mischung gleicher Teile Eisessig und Essigsäure-anhydrid gelöst, bei 0° mit 15 cm³ einer auf 0° gekühlten 30-proz. HBr-Eisessig-Lösung versetzt und 2 Stunden bei 18° stehen gelassen. Die anschliessende Reduktion mit Zink-Kupfer wurde genau unter den kürzlich beschriebenen Bedingungen⁴⁾ durchgeführt, wobei die Temperatur anfangs auf -8°, am Schluss auf -5° gehalten wurde. Die Aufarbeitung lieferte 6,55 g leicht gelblichen Syrup, aus dem sich im Hochvakuum bei 0,1 mm und einer Badtemperatur bis zu 110° nur 0,9 g

¹⁾ Acetonierung des rohen, entwässerten Kuchens gibt schlechte Resultate.

²⁾ Die ersten Impfkrystalle wurden durch mehrtägiges Stehen einer Probe des mit wenig absolutem Äther verflüssigten Syrups bei -10° unter Feuchtigkeitsausschluss erhalten. Gewissen Autoren wie *Th. Purdie* und *C. R. Young*, Soc. **89**, 1194 (1906) gelang es überhaupt nicht, die Substanz zu krystallisieren.

³⁾ *P. A. Levene, J. Compton*, J. Biol. Chem. **116**, 169 (1936).

⁴⁾ *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

(= 18,6%) Diacetyl-*d*-digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VI) als farbloses Öl vom Sdp. 69—72° herausdestillieren liessen, das bald krystallisierte. Der Kolbenrückstand (5,5 g rohes Triacetat Vr wurde wieder acetyliert und das rohe Acetat (7,4 g) einer neuen Umsetzung mit HB) und anschliessender Reduktion unterworfen. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Prozesses konnten aus 6 g Allomethylose total 2,17 g Diacetyl-*d*-digitoxoseen (VI) gewonnen werden. Zum Umkrystallisieren wurde das Produkt vorsichtig geschmolzen, die Schmelze in Pentan gelöst und die erhaltene Lösung angeimpft, wobei Abscheidung von rhombisch begrenzten Platten eintrat, die bei 51—52° schmolzen. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 20° betrug die spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +388^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,033$ in Chloroform)¹⁾.

10,328 mg Subst. zu 0,999 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +4,01^\circ \pm 0,02^\circ$

3,742 mg Subst. gaben 7,682 mg CO₂ und 2,220 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₅ (214,21) Ber. C 56,07 H 6,59%

Gef. „ 56,08 „ 6,64%

d-Digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VII).

2 g Diacetyl-*d*-digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VI) wurden, genau wie beim Rhamnal beschrieben²⁾, verseift. Das im Hochvakuum bei 0,05 mm und 75° Badtemperatur sublimierte Produkt (1,04 g) krystallisierte aus Methyläthylketon-Äther (1:1) in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 117—120°¹⁾, Ausbeute 0,85 g = 70%. Zur Analyse und Drehung wurde frisch im Hochvakuum sublimiert. $[\alpha]_D^{20} = +315^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,065$ in Wasser)¹⁾.

10,645 mg Subst. zu 0,999 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +3,36^\circ \pm 0,02^\circ$

3,735 mg Subst. gaben 7,565 mg CO₂ und 2,607 mg H₂O

C₆H₁₀O₃ (130,14) Ber. C 55,37 H 7,75%

Gef. „ 55,27 „ 7,81%

d-Digitoxose (VIII) und Nebenprodukt aus (VII).

0,4 g reines *d*-Digitoxoseen-⟨1,2⟩ (VII) wurden in 5 cm³ n. Schwefelsäure von 0° durch Schütteln gelöst und 8 Stunden bei 0° stehen gelassen, worauf sich reichlich grüne Öltropfen abschieden. Die wie bei der Desoxy-rhamnose²⁾ beschriebene Aufarbeitung lieferte 154 mg leicht gelblichen Syrup, der in wenig Methyläthylketon gelöst wurde. Nach Impfen mit einer Spur natürlicher *d*-Digitoxose krystallisierten rasch kompakte Körner oder feine Stäbchen vom Smp. 104—110°. Die Mutterlauge lieferte nach Zusatz von Äther und längerem Stehen neben weiteren Mengen Digitoxose noch zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Smp. ca. 140°. Eine Trennung gelang nur durch mühsame fraktionierte Krystallisation, bei groben Krystallen gelegentlich auch durch mechanisches Aussuchen.

Die als Hauptprodukt (76 mg) erhaltenen Krystalle schmolzen nach völliger Reinigung bei 108—110°, natürliche Digitoxose sowie die Mischprobe ebenso. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +37,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,024$ in Methanol)³⁾.

10,235 mg Subst. zu 0,999 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,38^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen von F. Micheel für das aus Digitoxin erhaltene Produkt (vgl. theoretischer Teil).

²⁾ B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944).

³⁾ F. Micheel, B. 63, 347 (1930) fand für natürliche *d*-Digitoxose $[\alpha]_D^{20} = +38,1^\circ$ ($c = 0,74$ in Methanol).

Zur Analyse wurde zunächst im Hochvakuum bei 50° getrocknet, unmittelbar vor der Verbrennung noch 10 Stunden bei 20° über P₂O₅ nachgetrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,656 mg Subst. gaben 6,510 mg CO₂ und 2,676 mg H₂O

C ₆ H 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 CO₂ und 2,80 mg H₂O

C ₆ H 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.

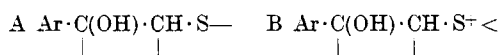
Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

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 her¹⁾, die als Schwefelanaloga der pharmakologisch wichtigen und eingehend untersuchten β-Oxy-β-aryl-äthylamine betrachtet werden können.



Als Ausgangsmaterial für diese Synthesen dienten verschiedene ω-Halogen-acetophenone, deren Umsetzung mit Natriumalkyl-mercaptiden zu den in der Tabelle 1 angeführten, bisher nicht beschriebenen²⁾ 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.