

und mit einigen Tropfen Aceton versetzt. Die Mischung wurde in einem mit Calciumchlorid-Rohr versehenen Kolben durch Erhitzen in einem auf 120° geheizten Ölbad unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten. Nach 984 Stdn. ergaben sich auf Grund des Schmelzpunktsdiagramms der *p*-Nitrobenzoate folgende Isomerenverhältnisse:

- a) 43% *cis*; 57% *trans*.
- b) 28.5% *cis*; 71.5% *trans*.

Nun wurde beide Reaktionsprodukte nochmals 624 Stdn. erhitzt, worauf beide dieselbe Zusammensetzung aufwiesen: Schmp. *p*-Nitrobenzoat: (S) 41.7°, (M) 52.0°, (K) 57.5° = 31% *cis*; 69% *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2).

FRIEDHELM KORTE und KARL-HEINZ LÖHMER

α -Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung, VIII¹⁾

Synthese und Umlagerung von α -Acyl- δ -thialactonen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. April 1958)

α -Acyl- δ -thialactone werden synthetisiert. Ihr Ring ist mesomeriestabilisiert, wie sich aus der Messung der UV-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit und in Gegenwart von Basen ergibt. Bei ihrer Umlagerung entstehen 5.6-Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3)-ester. Das freie Elektronenpaar der davon abgeleiteten Sulfoxyde ist nicht am mesomeren System beteiligt.

Kürzlich wurde gezeigt²⁾, daß die α -Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung³⁾ auch auf γ -Thialactone übertragbar ist. Da sich Thialactone von Sauerstofflactonen durch ihre bedeutend größere Ringöffnungstendenz unterscheiden²⁾, wurde die Umlagerungsreaktion auch am δ -Thiavalerolacton (I) untersucht. Dabei sollten aus den α -Acyl- δ -thiavalerolactonen (IIa – c) die bisher unbekanntenen Dihydro-4H-thiapyran-Derivate (IIIa – c) entstehen.

Das δ -Thiavalerolacton (I) wurde aus der δ -Mercapto-valeriansäure hergestellt, die durch Addition von Thioessigsäure an Allylessigsäure und anschließende Verseifung der δ -Acetylmercapto-valeriansäure gewonnen wird; sie ist bei vermindertem Druck ohne Cyclisierung destillierbar⁴⁾.

Die Umsetzung von Lactonen mit CS₂ zu Thialactonen⁵⁾ eignet sich nur für stabile, also 5-gliedrige oder alkylierte 6-gliedrige Lactone. Zur Untersuchung der Ring-

1) VII. Mitteil.: F. KORTE, K. BÜCHEL und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **90**, 2280 [1957].

2) F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. **90**, 1290 [1957].


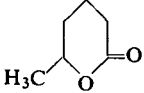
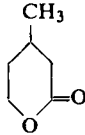
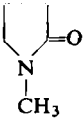
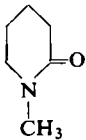
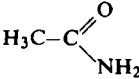


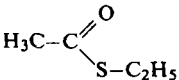
3) F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **88**, 136 [1955].

4) B. HOLMBERG und E. SCHJANBERG, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A **14**, Nr. 7, 22 [1940].

5) Dtsch. Bundes-Pat. 809 557, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK [1950]; C. **1952**, 2257.

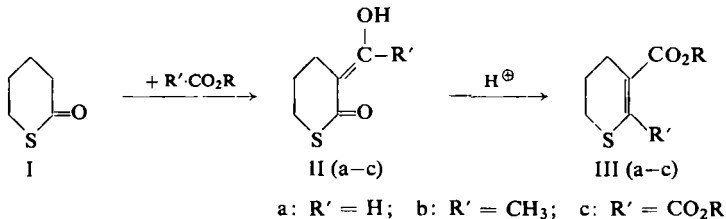
Stabilität von 5- und 6-gliedrigen Thialactonen wurde die für die $O=C-S$ -Gruppe charakteristische Absorptionsbande bei $236m\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit und in Gegenwart von 5 Moll. $n/10$ NaOH gemessen. Bei Lactonen und Lactamen treten ebenfalls typische Absorptionsbanden auf, allerdings mit niedrigeren Extinktionskoeffizienten (Tab. 1). Sie eignen sich zur Erkennung dieser Gruppierungen.

Tab. 1. UV-Absorption einiger Lactone, Lactame und Thialactone

				$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$
λ_{max} (m μ)	209	209	209	209
$\log \epsilon$	1.63	1.76	1.73	1.86
				
λ_{max} (m μ)	205	206	205	
$\log \epsilon$	3.46	3.75	2.21	
				
λ_{max} (m μ)	236	237	232	
$\log \epsilon$	3.75	3.61	3.62	

Die Änderung der Extinktion der Absorptionsbande bei $236m\mu$ zeigt, daß der Ring des δ -Thiavalerylactons in Gegenwart von 5 Moll. wäbr. $n/10$ NaOH in Methanol nach weniger als 1 Min., und der Ring des γ -Thiobutyrolactons nach 25 Min. zu 50% geöffnet ist.

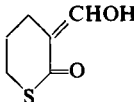
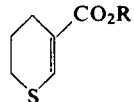
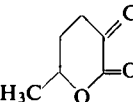
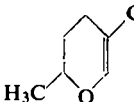
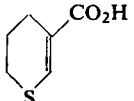
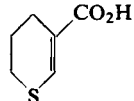
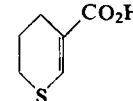
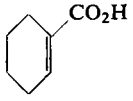
Zur Darstellung der α -Acyl- δ -thialactone durch Esterkondensation wurden wegen der geringen Ringstabilität der δ -Thialactone gegen Na-Alkoholat Grignard-Kondensationsbasen benutzt. In Gegenwart von Diisopropylamino-magnesiumbromid entstehen aus dem Lacton I mit Ameisensäure- bzw. Essigsäure-äthylester das α -Hydroxy-



methylen- (IIa) und das α -Acetylprodukt (IIb). Mit Oxalester bildet sich dagegen hauptsächlich das Oxalsäure-bis-diisopropylamid. Das gewünschte α -Äthoxalyl- δ -thiavalerylacton (IIc) läßt sich bei Anwendung von Na in absol. Äther erhalten.

Bei der Umlagerung der α -Acyl- δ -thialactone in absol. chlorwasserstoffhaltigem Äthanol entstehen in Analogie zu den α -Acyl- γ -thialactonen²⁾ Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäureester (III). Dies steht im Gegensatz zur Umlagerung der Sauerstoff- δ -Lactone⁶⁾, bei denen ein Gleichgewichtsgemisch von Dihydro-4H-pyran-carbonsäureester und 2-Methoxy-tetrahydropyran-carbonsäureester entsteht. Die leichte Alkohol-ablesung ist bedingt durch die stärkere Beteiligung des freien Schwefel-Elektronen-paares gegenüber dem des Sauerstoffs am mesomeren System. Wie bereits bei 5-gliedrigen Ringen gezeigt²⁾, ist auch hier die stärkere Beteiligung durch eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima (Tab. 2, siehe auch Tab. 1) zu erkennen.

Tab. 2. UV-Absorption einiger O- und S-haltiger Sechsringverbindungen

				
λ_{\max} (m μ)	275	281	252	240
log ϵ	4.00	4.15	3.99	4.14
				
λ_{\max} (m μ)	279	210	208	216
log ϵ	4.06	4.09	3.93	3.98

Blockiert man die freien Elektronenpaare des Schwefels in der Dihydropyran-carbonsäure-(3) durch Oxydation zum Sulfon (IV) oder Sulfoxyd (V), so verschiebt sich die Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen (210m μ). Da das Sulfoxyd bei fast gleicher Wellenlänge wie das Sulfon absorbiert, ist gezeigt, daß das verbleibende freie Elektronenpaar nicht an der Mesomerie beteiligt ist. Dieser Befund ist verständlich durch die Konfigurationsstabilität der Sulfoxydgruppe. Sowohl das Sulfoxyd als auch das Sulfon entsprechen der Cyclohexencarbonsäure. Bei Raumtemperatur kann Alkohol nicht an die Doppelbindung addiert werden.

Bei der Verseifung von IIIc entsteht in glatter Reaktion das entsprechende Anhydrid.

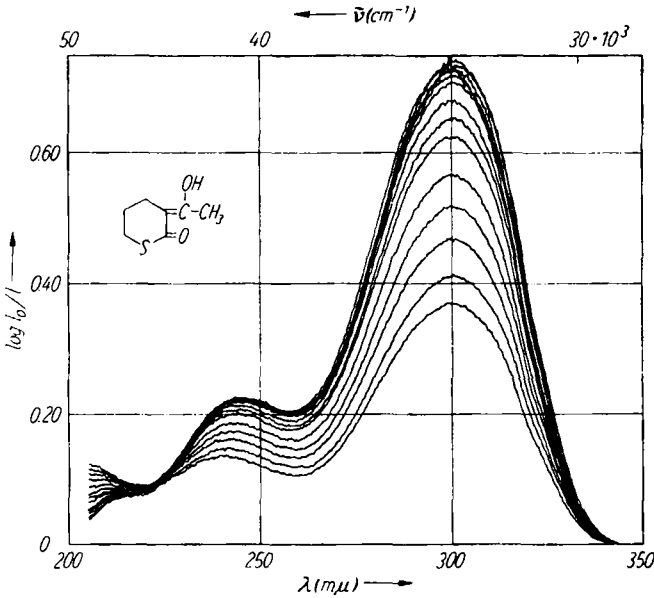
Verwendet man zur Herstellung des α -Äthoxalyl- δ -thiavalerolactons (IIc) als Kondensationsmittel Na in Äther, so entsteht neben IIc noch dessen Umlagerungsprodukt IIIc. Zur Bildung von IIIc muß der Thialactonring primär während der Esterkondensation oder der Aufarbeitung geöffnet worden sein. Im folgenden wird dieser Reaktionsverlauf geklärt:

Die Stabilität der $O=C-S$ -Gruppe in α -Acyl- δ -thialactonen kann, wie erwähnt, durch Absorptionsmessung im UV bestimmt werden. Neben der für die $O=C-S$ -Gruppe bei γ -Thialactonen charakteristischen Absorption bei 237m μ tritt bei den α -Acyl-thialactonen bei ca. 300m μ eine zweite Bande auf, die durch das gesamte mesomere System hervorgerufen wird. Die Öffnung des Thialactonringes bedingt einen Abfall der Extinktion bei 237m μ . Ein Absinken der langwelligen Absorptions-

⁶⁾ F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **88**, 1676 [1955].

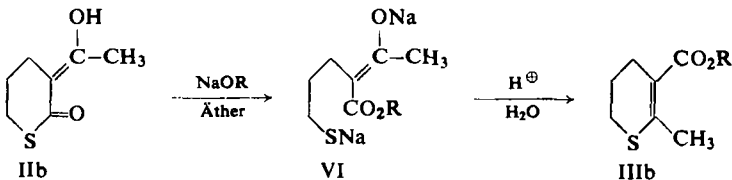
bande bei stabiler $O=C-S$ -Gruppe dagegen zeigt Umkehrung der Esterkondensation an.

Bestimmt man die UV-Absorption des α -Acetyl- δ -thiavalerolactons (IIb) in Abhängigkeit von der Zeit in Methanol bei Gegenwart von 5 Moll. $n/_{10}$ wäbr. NaOH, so ergibt sich das folgende Bild:



UV-Spektren von IIb in Methanol bei Gegenwart von 5 Moll. $n/_{10}$ wäbr. NaOH. Die Kurven wurden in der Reihenfolge abnehmender Extinktionen nach folgenden Zeitintervallen gemessen: 0, 5, 10, 20, 30 Min., 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, 5, 6, 7 Stdn.

Im Gegensatz zum nicht substituierten δ -Thiavalerolacton, bei dem unter gleichen Bedingungen die Absorptionsbande bei $237m\mu$ in weniger als 1 Min. verschwindet, nimmt beim α -Acetylprodukt IIb die Extinktion bei $245m\mu$ nur in demselben Maße ab, wie die bei $299m\mu$. Selbst nach 7 Stdn. ist noch etwa $\frac{1}{3}$ des eingesetzten α -Acetylthialactons IIb unverändert. Daraus ergibt sich, daß in ihm die $O=C-S$ -Gruppe



durch Mesomerie mit der α -Acyl-Gruppierung stabilisiert ist und erst dann geöffnet wird, wenn primär die Acylgruppe durch Umkehrung der Esterkondensation abgespalten ist. Ein entsprechendes Verhalten zeigen die anderen α -Acyl-thialactone. Die gleiche Zeitabhängigkeit der Absorption ergibt sich, wenn man die Stabilität von

IIb bei Gegenwart von 5 Moll. $n/_{10}$ NaOCH₃ in Methanol bestimmt. Bei Anwendung von 5 Moll. $n/_{10}$ NaOCH₃ in Äther tritt jedoch eine Spaltung des Thialactonringes zu VI auf, welches in Äther ausfällt. Beim Ansäuern in wäßrigem Medium entsteht durch Umlagerung IIIb.

Da bei der Kondensation von Oxalsäure-diäthylester mit δ -Thiavalerylacton in Gegenwart von Na in absol. Äther während der Reaktion NaOC₂H₅ gebildet wird, erfolgt nach dem oben erläuterten Prinzip teilweise Spaltung des α -Äthoxalyl- δ -thiavalerylactons (IIc), das sich beim Ansäuern während der Aufarbeitung zu IIIc umlagert. Die für die Umlagerung notwendige Umsetzung der Thialactongruppe erfolgt hier durch Ringöffnung mit NaOC₂H₅. Dieser Reaktionsablauf erklärt somit das Auftreten von Umlagerungsprodukten bei der Herstellung von α -Acyl- δ -thialactonen.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE auch an dieser Stelle für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

δ -Thiavalerylacton (I): In 210 g *Allylessigsäure* läßt man 210 g farblose *Thioessigsäure* (reinst) langsam eintropfen. Nach 80 Min. (Verbrauch von ca. 100 g Thioessigsäure) ist die Temperatur auf 100° angestiegen. Man läßt auf 50° abkühlen und setzt weitere Thioessigsäure zu, wobei die Temperatur auf ca. 85° ansteigt. Es wird wieder auf 50° gekühlt und der Rest der Thioessigsäure zugegeben. Nach 1- bis 2stdg. Stehenlassen im Kühlschrank kristallisiert die *δ -Acetylmercapto-valeriansäure* aus. Die Substanz wird zwischen Filterpapier getrocknet. Ausb. 380 g.

380 g des Acetylproduktes werden mit 259 g Natriumhydroxyd in 2.16 l Wasser bei Zimmertemp. verseift. Beim Ansäuern mit 360 ccm konz. Schwefelsäure und 640 ccm Wasser am folgenden Tage scheidet sich die *δ -Mercapto-valeriansäure* als Öl ab. Sie wird abgetrennt und die wäßr. Phase 3 mal mit je 700 ccm Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterläßt ein Produkt, das beim Sdp._{0,8} 110–112° übergeht und in der Vorlage erstarrt. Ausb. 232 g. — Die Mercaptosäure spaltet beim Erhitzen im Ölbad auf 260° und anschließender Destillation quantitativ Wasser ab. Das entstehende *Thialacton* destilliert bei 230–235°. Es wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. fraktioniert. Sdp._{0,8} 70 bis 72°. Orangegelb gefärbtes Öl. Ausb. 135 g (40 % d. Th., bez. auf Thioessigsäure).

α -Hydroxymethylen- δ -thiavalerylacton (IIa): Einer aus 12.6 g Magnesiumspänen (0.52 Grammatom) und 56.7 g Äthylbromid (0.52 Mol) in 180 ccm absol. Äther hergestellten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren 52 g (0.52 Mol) Diisopropylamin in 100 ccm absol. Äther bei 35° zutropfen. Dabei fällt das Diisopropylamino-magnesiumbromid als grauweiße Masse aus. Hierzu gibt man tropfenweise das Estergemisch, bestehend aus 58 g *δ -Thiavalerylacton* (0.5 Mol) und 59 g *Äthylformiat* (0.8 Mol) in 150 ccm absol. Äther. Es bildet sich ein orangefarbenes Salz, das abgesaugt und im Exsikkator über KOH getrocknet wird. Das Ansäuern des Salzes erfolgt mit 1 l eiskalter 2*n* HCl, die mit 200 ccm Äther überschichtet ist. Nach weiterem 3maligem Ausschütteln der wäßr. Phase mit je 400 ccm Äther wird der Äther getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt ein Rohöl, aus dem beim Kühlen auf –20° 21.5 g (30 % d. Th.) *IIa* auskristallisieren. Farblose Kristalle vom Schmp. 60–62° (aus Äther). FeCl₃-Reaktion violett. λ_{\max} 275 m μ , log ϵ 4.00 *).

C₆H₈O₂S (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 S 22.21 Gef. C 50.23 H 5.50 S 22.16

*) Alle UV-Spektren wurden in Methanol gemessen (Beckman Spektrophotometer DKI).

5.6-Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3)-methylester (IIIa): 15 g *IIa* werden in 250 ccm absol., 4 % Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol gelöst und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des größten Teiles des Methanols und des Chlorwasserstoffs bei 12 Torr und ca. 40° Badtemperatur nimmt man den Rückstand in 150 ccm Äther auf, wäscht 3 mal mit je 20 ccm Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über CaCl₂ und destilliert. Farbloses Öl vom Sdp_{0.15} 64–66°; Ausb. 13 g (82 % d. Th.); FeCl₃-Reaktion negativ. λ_{\max} 281 m μ , log ϵ 4.15.

C₇H₁₀O₂S (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.17 H 6.41

5.6-Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3): 6 g *IIIa* werden unter Erwärmen in einer Lösung von 3.5 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser geschüttelt. Nach vollständigem Lösen des Öls säuert man unter Eiskühlung mit 2 *n* HCl an, wäscht die ausgefallene Carbonsäure mit Eiswasser und trocknet i. Vak. über KOH. Durch Sublimation oberhalb 82° erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 92–94°; Ausb. 4.8 g (87 % d. Th.); λ_{\max} 279 m μ , log ϵ 4.06.

C₆H₈O₂S (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.83 H 5.88

α -Acetyl- δ -thiavalerolacton (IIb): Einer Diisopropylamino-magnesiumbromid-Lösung, hergestellt wie bei *IIa* beschrieben, läßt man 58 g δ -Thiavalerolacton (0.5 Mol) und 70 g Essigsäure-äthylester (0.8 Mol) in 150 ccm absol. Äther zutropfen. Beim Rühren über Nacht fällt ein zitronengelbes Magnesiumsalz an, das mit der äther. Lösung unter Eiskühlung in 1 l 2 *n* HCl gegeben wird. Nach 3maligem Ausschütteln der wäbr. Phase mit je 400 ccm Äther werden die Ätherauszüge vereinigt und getrocknet. Die Destillation i. Hochvak. liefert ein hellgelbes Öl vom Sdp_{0.15} 85–86°. Ausb. 14 g (18 % d. Th.). FeCl₃-Reaktion blau. $\lambda_{\max 1}$ 245 m μ , log ϵ 3.33; $\lambda_{\max 2}$ 299 m μ , log ϵ 3.89.

C₇H₁₀O₂S (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.02 H 6.55

2-Methyl-5.6-dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3)-methylester (IIIb): 9 g *IIb* werden in 150 ccm absol., 4 % Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des größten Teils des Methanols und des Chlorwasserstoffs bei 12 Torr und ca. 40° Badtemperatur nimmt man den Rückstand in 100 ccm Äther auf, wäscht 2 mal mit je 20 ccm Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert. Farbloses Öl vom Sdp_{0.4} 65–67°; Ausb. 9 g (91 % d. Th.). FeCl₃-Reaktion negativ. λ_{\max} 281 m μ , log ϵ 4.21.

C₈H₁₂O₂S (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.53 H 6.99

2-Methyl-5.6-dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3): 7 g *IIIb* werden mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd (ca. 2 Moll.) in 100 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach vollständigem Lösen des Öles läßt man erkalten, säuert bei Eiskühlung mit 2 *n* HCl an und saugt die ausgefallene Carbonsäure ab. Nach Waschen mit Eiswasser und Trocknen i. Vak. über KOH erhält man farblose Kristalle, die oberhalb 85° sublimieren und durch Sublimation i. Vak. gereinigt werden. Schmp. 130°. Ausb. 6 g (85 % d. Th.). λ_{\max} 280 m μ , log ϵ 4.06.

C₇H₁₀O₂S (158.1) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.15 H 6.43

α -Äthoxalyl- δ -thiavalerolacton (IIc): 11.5 g Natrium (0.5 Grammatom), fein suspendiert in 200 ccm absol. Äther, werden nach Zugabe von 1 ccm absol. Äthanol 1 Stde. gerührt. Hierzu läßt man eine Lösung von 58 g δ -Thiavalerolacton (0.5 Mol) und 73 g Oxalsäure-diäthylester (0.5 Mol) in 150 ccm absol. Äther zutropfen, wobei sich ein orangerot gefärbtes, schmieriges Natriumsalz bildet. Tags darauf wird der gesamte Kolbeninhalt in 300 ccm eiskaltes Wasser und 150 ccm konz. Salzsäure gegeben. Man trennt die äther. Schicht ab und schüttelt die wäbr. Phase noch 2 mal mit je 150 ccm Äther aus. Die vereinigten Äther-

auszüge hinterlassen bei der anschließenden Destillation mehrere Fraktionen, die letzte vom Sdp._{0,2} 125–130°. Nach erneuter Destillation dieser Fraktion erhält man ein gelbes Öl, Sdp._{0,2} 115–117°. Ausb. 11 g (10 % d. Th.). FeCl₃-Reaktion blau. λ_{\max_1} 241 m μ , log ϵ 3.45; λ_{\max_2} 312 m μ , log ϵ 3.79.

C₉H₁₂O₄S (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.16 H 5.66

5.6-Dihydro-4H-thiapyran-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (IIIc): 8 g IIIc werden nach Lösen in 100 ccm absol., 4 % Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des größten Teils des Äthanols und des Chlorwasserstoffs bei 12 Torr und ca. 40° Badtemperatur löst man den Rückstand in 100 ccm Äther, wäscht 2 mal mit je 20 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet und destilliert. Schwach gelb gefärbtes Öl vom Sdp._{0,3} 119–120°. Ausb. 7.5 g (83 % d. Th.). FeCl₃-Reaktion negativ. λ_{\max} 289 m μ , log ϵ 4.05.

C₁₁H₁₆O₄S (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 54.31 H 6.57

5.6-Dihydro-4H-thiapyran-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid: 15 g IIIc werden mit einer Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser unter Erwärmen verseift. Nach vollständigem Lösen des Öls läßt man erkalten und säuert unter Eiskühlung mit 2N HCl an. Die wäbr. Lösung wird mit 300 ccm Benzol 24 Stdn. im Perforator extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols bei Normaldruck hinterbleibt eine gelbe Schmiere, die beim Stehenlassen langsam kristallisiert. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 41–42° (aus Äther). Ausb. 7.5 g (75 % d. Th.). λ_{\max} 287 m μ , log ϵ 3.81.

C₇H₆O₃S (170.1) Ber. C 49.42 H 3.56 Gef. C 49.22 H 3.49

3-Carboxy-5.6-dihydro-4H-thiapyran-sulfon (IV): Einer auf –40° gekühlten Lösung von 2 g 5.6-Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3) in 100 ccm Äther werden bei ca. –30° 170 ccm 0.44 n Phthalmonopersäure (Überschuß), ebenfalls gekühlt, in 50 ccm Äther zugesetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Einen Teil der sich bei der Reaktion bildenden Phthalsäure filtriert man ab und dampft die äther. Lösung i. Vak. (keine Peroxydbildung des Äthers) zur Trockne ein. In der Aufschlammung des gepulverten Rückstandes in 100 ccm Chloroform löst sich das Sulfon, während der Rest der Phthalsäure ungelöst zurückbleibt und abfiltriert wird. Nach Entfernen des Chloroforms, zu Beginn bei Normaldruck, später bei 12 Torr, hinterbleibt ein farbloses Kristallpulver, das aus Aceton/Petroläther umkristallisiert wird. Schmp. 152–154°. Ausb. 2.3 g (96 % d. Th.). λ_{\max} 210 m μ , log ϵ 4.09.

C₆H₈O₄S (176.1) Ber. C 40.91 H 4.58 Gef. C 41.12 H 4.53

3-Carboxy-5.6-dihydro-4H-thiapyran-sulfoxyd (V): Einer auf –40° gekühlten Lösung von 2 g 5.6-Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3) in 100 ccm Äther wird eine Lösung von 63.6 ccm 0.44 n Phthalmonopersäure (1 Mol.) in 100 ccm Äther zugesetzt. Man läßt 1 Stde. bei –40° und anschließend 12 Stdn. im Kühlschrank stehen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei IV. Farblose Kristalle vom Schmp. 173–175°; Ausb. 1.5 g (68 % d. Th.). λ_{\max} 208 m μ , log ϵ 3.93; Schulter bei 271 m μ , log ϵ 3.09.

C₆H₈O₃S (160.1) Ber. C 45.00 H 5.04 Gef. C 44.92 H 4.92