

FERDINAND BOHLMANN und EBERHARD BRESINSKY

Polyacetylenverbindungen, LX¹⁾

Über die Kondensation von Acetylen-carbonsäureestern mit Mercaptanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

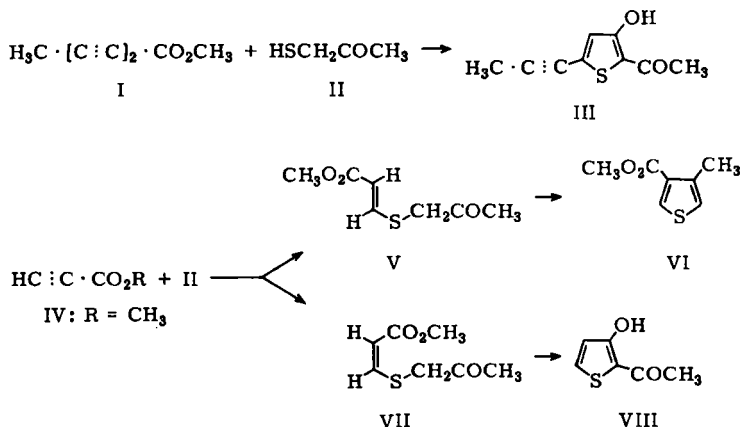
(Eingegangen am 30. Januar 1964)

Die Stereochemie der Addition von Mercaptanen an Acetylen-carbonsäureester und der Ringschluß zu den substituierten Thiophenen wird untersucht. Die NMR-Spektren erlauben eine eindeutige Zuordnung der Isomeren.

H. FIESSELMANN und Mitarbb.²⁾ haben gezeigt, daß die Kondensation von Propiolsäureester mit Thioglykolsäureester den Thiophenester XII ergibt. Wir haben diese Reaktion auf die Synthese einer natürlich vorkommenden Acetylenverbindung übertragen. Die Kondensation von I gibt mit Mercaptoacetone unter anderem das Hydroxyketon III³⁾.

Um einen Einblick in die Stereochemie und den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, haben wir eine Reihe von derartigen Kondensationen näher untersucht.

Die Umsetzung von Propiolsäureester (IV) mit Mercaptoacetone könnte unter dem Einfluß eines Protonenacceptors als *cis*- und *trans*-Addition ablaufen.



Eine anschließende Ringschlußreaktion würde sowohl VI als auch VIII ergeben. Nach W. E. TRUCE und R. HEINE⁴⁾ sollen zwar Mercaptane praktisch nur *trans*-

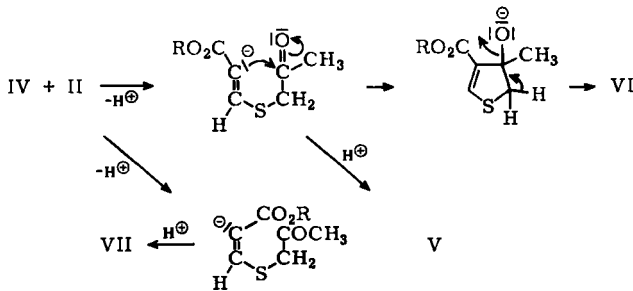
1) LIX. Mitteil.: F. BOHLMANN und W. SUCROW, Chem. Ber. 97, 1846 [1964].

2) H. FIESSELMANN, P. SCHIPPRAK und L. ZEITLER, Chem. Ber. 87, 841 [1954].

3) F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und D. KRAMER, Chem. Ber. 96, 584 [1963].

4) J. Amer. chem. Soc. 81, 592 [1959].

Addition ergeben, aber schon bei der Methylmercaptan-Addition an Benzoyldiacetylen hatten wir beobachtet, daß die *cis*-Addition zur Hauptreaktion werden kann, wenn Resonanzstabilisierung des primär gebildeten Anions erfolgt³⁾. Die Umsetzung von IV mit II in Gegenwart von molaren Mengen Kalium-*tert.*-butylat führt direkt zu VIII, ohne daß Zwischenprodukte isolierbar sind. Mit katalytischen Mengen Kalium-*tert.*-butylat jedoch erhält man ein Gemisch von 44% V, 13% VII und 43% VI, wie die Analyse der NMR-Spektren in diesen Fällen leicht erkennen läßt, da die Kopplungskonstante für die *trans*-ständigen olefinischen H-Atome 15 und die *cis*-ständigen 10 Hz beträgt. Da VI auch durch *cis*-Addition entstanden sein muß, ist also in diesem Falle die *trans*-Addition weitgehend in den Hintergrund getreten. Der Ringschluß von VII zu VIII gelingt, wie in allen anderen beschriebenen Fällen, unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht. Erst unter drastischeren Bedingungen erfolgt sowohl ausgehend von VII als auch von V die Cyclisierung zu VIII. Man muß also annehmen, daß VI nicht aus V entsteht, sondern über ein anderes Intermediärprodukt gebildet wird. Der Mechanismus dürfte wie folgt verlaufen:



Setzt man jedoch IV und II mit molaren Mengen des Protonenacceptors um, so wird offenbar sehr rasch ein Proton der S—CH₂-Gruppe abgelöst, und es erfolgt Cyclisierung zu VIII, wobei angenommen werden muß, daß unter den Reaktionsbedingungen V in VII übergehen kann.

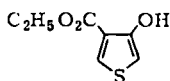
Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung von IV (R = C₂H₅) mit Thioglykolsäureester. Unter milden Bedingungen erhält man ein Gemisch der Thioäther IX und X (50 bzw. 33%) und des Thiophens XI (8%). Wiederum entsteht mit molaren Mengen Butylat nicht XI, sondern XII. Da die Ausgangssubstanzen verschiedene Estergruppen enthalten, ist die Strukturauflklärung sehr einfach, außerdem lassen die NMR-Spektren (s. Tab. 2) eindeutige Aussagen zu.

Mit 2-Mercapto-cyclohexanon erhält man entsprechend XIII, XIV und XV.

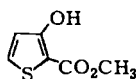
Auch mit *o*-Mercapto-phenol bilden sich die *cis/trans*-isomeren Thioäther (XVII und XVI) und als Ringschlußprodukt nicht ein Benzthiophenderivat, sondern durch Phenolat-Addition an die aktivierte C=C-Bindung XVIII.

Die Struktur von XVIII ergibt sich aus der Elementaranalyse der Säure XIX, dem IR-Spektrum und vor allem dem NMR-Spektrum. Man beobachtet ein Doppel-

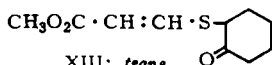
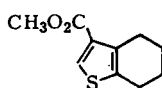
dublett bei 3.69 (1) für das tertiäre Proton, sowie zwei weitere Dubletts bei 7.00 und 7.05, die den beiden nicht gleichwertigen Methylenprotonen zuzuordnen sind. Die NMR-Spektren des Sulfoxyds XX und des Sulfons XXI bestätigen eindeutig diese Zuordnung.

IX: *trans*X: *cis*

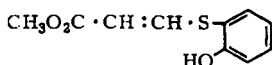
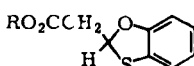
XI



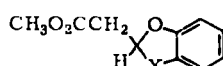
XII

XIII: *trans*XIV: *cis*

XV

XVI: *trans*XVII: *cis*XVIII: R = CH₃

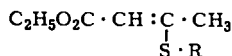
XIX: R = H



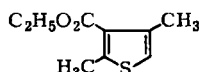
XX: X = SO

XXI: X = SO₂

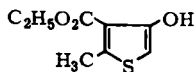
Setzt man Tetrolsäureester mit Mercaptanen unter den gleichen Reaktionsbedingungen um, so erfolgt offenbar nur noch *cis*-Addition. In jedem Falle kann nur ein Thioäther XXII–XXIV isoliert werden. Daneben erhält man die zu erwartenden Thiophenderivate XXV–XXVII:

XXII: R = CH₂COCH₃XXIII: R = CH₂CO₂CH₃

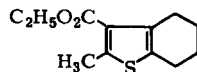
XXIV: R =



XXV

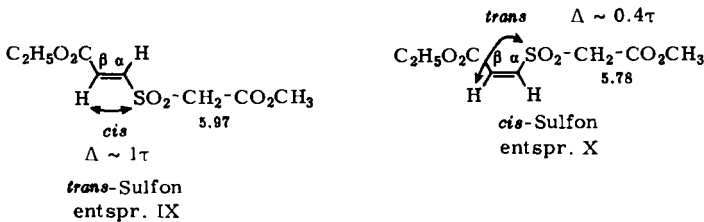


XXVI



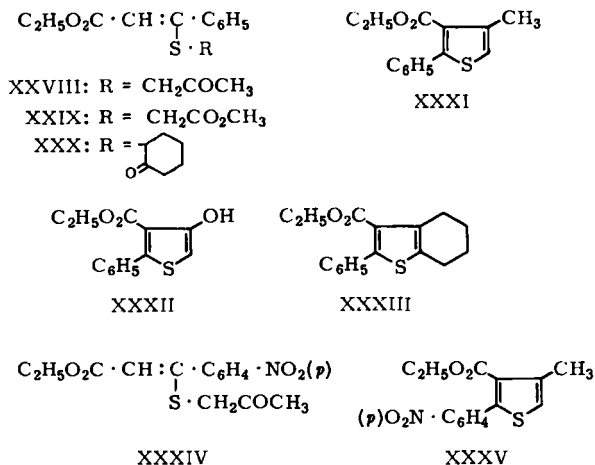
XXVII

Die Konfiguration der Thioäther ergibt sich aus der Lage des Signals für das olefinische Proton sowie aus der Verschiebung dieses Signals bei Überführung in die Sulfone. Wie man bei den Sulfonen von IX und X ersehen kann (Tab. 1), wird das β -ständige Proton in der *cis*-Stellung zur SO₂-Gruppe um ca. eine τ -Einheit zu niederen Feldstärken verschoben, während die *trans*-ständige SO₂-Gruppe, wie zu erwarten, nur eine Verschiebung um etwa 0.4 τ bewirkt. Weiterhin liegt das Signal für die -SCH₂-Gruppe in der *cis*-Olefin-Reihe bei höheren Feldstärken als bei den *trans*-Isomeren.



Danach dürften alle Thioäther, die aus substituierten Propiolsäureestern entstanden sind, durch *cis*-Addition gebildet werden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen erhält man z. B. aus Phenylpropiolsäureester die Thioäther XXVIII–XXX sowie die zu erwartenden Thiophene XXXI–XXXIII. XXXII entsteht hier auch mit molaren Mengen Butylat als einziges Produkt.

Aus *p*-Nitro-phenylpropiolsäureester und Mercaptoacetone erhält man XXXIV und XXXV.



In den Tab. 1–3 sind die wesentlichen NMR-Signale mit Zuordnungen zusammengestellt⁵⁾.

Die eindeutig bevorzugte *cis*-Addition der Mercaptane an substituierte Propiolsäureester dürfte damit nicht vom β-Substituenten im Ester, sondern durch die Resonanzstabilisierung des primär gebildeten Anions bedingt werden. Bei einfachen Acetylenverbindungen ist das nicht möglich, und deshalb erfolgt dort offenbar eine direkte *trans*-Addition⁴⁾.

⁵⁾ Die NMR-Spektren wurden im Varian A 60 in 0,2*m* Lösung in CCl₄ bzw. CDCl₃ gemessen. Die τ-Werte sind auf TMS als inneren Standard bezogen, in Klammern sind die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett und m = Multipllett.

Tab. 1. NMR-Signale der Thioäther und Sulfone⁶⁾
 $\text{RO}_2\text{C} \cdot \overset{\text{A}}{\text{CH}} : \overset{\text{B}}{\text{CH}} : \overset{\text{C}}{\text{S}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}'$ (R = CH₃ bzw. C₂H₅)
D D

Verbindung	A	B	C
V	d 4.28 ($J_{AB} = 15$)	d 2.52 ($J_{BA} = 15$)	s 6.46
Sulfon	d 3.16 ($J_{AB} = 15$)	d 2.53 ($J_{BA} = 15$)	s 5.84
VII	d 4.17 ($J_{AB} = 10$)	d 3.07 ($J_{BA} = 10$)	s 6.70
IX	d 4.28 ($J_{AB} = 15$)	d 2.44 ($J_{BA} = 15$)	s 6.50
Sulfon	d 3.26 ($J_{AB} = 15$)	d 2.50 ($J_{BA} = 15$)	s 5.97
X	d 4.17 ($J_{AB} = 10$)	d 2.85 ($J_{BA} = 10$)	s 6.71
Sulfon	d 3.73 ($J_{AB} = 10$)	d 2.98 ($J_{BA} = 10$)	s 5.78
XIII	d 4.22 ($J_{AB} = 15$)	d 2.52 ($J_{BA} = 15$)	—
Sulfon	d 3.17 ($J_{AB} = 15$)	d 2.48 ($J_{BA} = 15$)	—
XIV	d 4.20 ($J_{AB} = 10$)	d 3.04 ($J_{BA} = 10$)	—
XVI	d 4.61 ($J_{AB} = 14.5$)	d 2.52 ($J_{BA} = 14.5$)	—
XVII	d 4.14 ($J_{AB} = 10$)	— ⁷⁾	—
XXII	q 4.57 ($J_{AD} = 1$)	—	s 6.47
Sulfon	q 3.22 ($J_{AD} = 1.5$)	—	s 5.90
XXIII	q 4.61 ($J_{AD} = 1$)	—	s 6.53
Sulfon	q 3.32 ($J_{AD} = 1.5$)	—	s 6.07
XXIV	4.36	—	—
Sulfon	q 3.40 ($J_{AD} = 1.5$)	—	—
XXVIII	s 4.10	—	s 6.49
Sulfon	s 2.93	—	s 6.13
XXIX	s 4.13	—	s 6.66
Sulfon	s 3.04	—	s 6.37
XXX	s 4.08	—	—
Sulfon	s 3.14	—	—
XXXIV	s 4.07	—	s 6.39
Sulfon	s 2.89	—	s 6.10

Tab. 2. NMR-Signale der Thiophenderivate⁶⁾

Verbindung	2-H	4-H	5-H	3-CH ₃	5-CH ₃
VI	qd 3.15 ($J \sim 1; 3.5$)	—	d 2.03 ($J \sim 3.5$)	tr 7.56 ($J \sim 1$)	—
XI	d 3.72 ($J = 3.5$)	—	d 2.20 ($J = 3.5$)	—	—
XII ²⁾	—	d 3.31 ($J = 5$)	d 2.70 ($J = 5$)	—	—
XV	—	—	s 2.23	—	—
XXV	q 3.47 ($J \sim 1$)	—	—	d 7.67 ($J \sim 1$)	s 7.38
XXVI ⁸⁾	s 4.05	—	—	—	s 7.42
XXVII	—	—	—	—	s 7.44
XXXI	q 3.19 ($J \sim 1$)	—	—	d 7.64 ($J \sim 1$)	—
XXXII ⁹⁾	s 3.73	—	—	—	—
XXXV	2.73	—	—	7.98	—

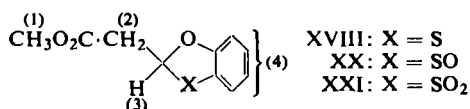
⁶⁾ Die Signale für die übrigen Protonen liegen bei den zu erwartenden τ -Werten.

⁷⁾ Die Signale für dieses Proton sind nicht zu erkennen, da sie im Multipllett der Phenylprotonen untergehen.

⁸⁾ E. BENARY und A. BARAVIAN, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 593 [1915].

⁹⁾ In l. c. ²⁾ mit falscher Struktur beschrieben.

Tab. 3. NMR-Signale der Verbindungen XVIII, XX und XXI



XVIII: X = S
 XX: X = SO
 XXI: X = SO₂

Verbindung	1	2	3	4
XVIII	s 6.13	d 7.00 ($J = 6$) d 7.05 ($J = 7$)	dd 3.69 ($J = 6; 7$)	m 3.13
XX	s 6.29	d 6.85 ($J = 7.5$) d 6.90 ($J = 6$)	dd 4.80 ($J = 6; 7.5$)	m 2.50
XXI	s 6.19	d 6.89 ($J = 6$) d 6.92 ($J = 7.5$)	dd 4.53 ($J = 6; 7.5$)	m 2.60

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS angefertigt. Die Schmelzpunkte ermittelte man mit dem Leitz-Heiztischmikroskop. Die UV-Spektren wurden im Beckman DK I in Äther, die IR-Spektren im Beckman IR 4 bzw. IR 9 in CCl₄ oder CHCl₃ gemessen. Die Siedepunkte beziehen sich bei der Kugelrohrdestillation auf die Temperatur des Luftbades.

Tab. 4. Eigenschaften der Thioäther

Verbindung ¹⁰⁾	Ausb.(%) ¹⁰⁾	Sdp./Torr	Schmp.	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	ϵ	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
V, VII	44, 13	90°/0.001	41.5–42°	269	15 100	—CO ₂ R 1730 >C=C< 1595
IX, X	55, 33	95°/0.001	—	270	14 750	—CO ₂ R 1750 —CO ₂ R' 1720
IX	—	—	23–24.5°	268	17 550	—CO ₂ R 1758 —CO ₂ R' 1720
XIII, XIV	36, 29	—	78°	278	13 580	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1720 >C=C< 1590
XVI, XVII	44, 11	110°/0.001	71.5–72.5°	273 208	13 250 10 510	—OH 3485 —CO ₂ R 1730 >C=C< 1595
XXII	57	—	56.5–57°	266	16 290	—CO ₂ R 1725 >C=C< 1615
XXIII	78	105°/0.001	—	267	14 420	—CO ₂ R 1760 —CO ₂ R' 1720
XXIV	42	100°/0.001	—	269	13 550	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1720 >C=C< 1600
XXVIII	62	178°/0.02	73.5–74°	274 209	11 740 13 910	—CO ₂ R 1730 >C=C< 1680
XXIX	75	152°/0.001	41°	275 211	10 500 10 580	—CO ₂ R 1730
XXX	51	Zers.	—	278 210	9 160 13 340	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1720
XXXIV	44	—	100°	262 208.5	23 410 14 020	—CO ₂ R 1720 >C=C< 1610 —NO ₂ 1535

¹⁰⁾ Bei Gemischen stehen die Nummern der Verbindungen nebeneinander, die Ausbeuten wurden aus dem Integral der NMR-Spektren berechnet.

Darstellung der Thioäther und Thiophene: 10 mMol der Schwefelverbindung wurden in 20 ccm Dimethylsulfoxyd mit ca. 10 mg *Kalium-tert.-butylat* und 10 mMol des *Acetylen-carbonsäure-esters* in 20 ccm Dimethylsulfoxyd versetzt. Das Gemisch wurde 1 Stde. bei 80–100° gerührt, in 120 ccm verd. Schwefelsäure eingegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der getrockneten äther. Lösung wurde das Gemisch an grobem Kieselgel mit Äther-Petroläther-Gemischen chromatographiert. Die entstandenen *Thiophene* ließen sich mit etwa 4% Ätherzusatz und die *Thioäther* mit etwa 20% eluieren. Zur Reinigung wurden die Substanzen je nach den Eigenschaften destilliert oder aus Äther/Petroläther, CCl₄ oder CHCl₃ umkristallisiert. Die Reinheit wurde durch Elementaranalyse und Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (E. Merck) geprüft. Die *cis-trans*-Gemische der Thioäther konnten nicht getrennt werden. Die Tab. 4 und 5 enthalten die Eigenschaften der Thioäther und Thiophene.

Tab. 5. Eigenschaften der Thiophene¹¹⁾

Verbindung	Ausb.(%)	Sdp./Torr	Schmp.	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	ϵ	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
VI ¹²⁾	43	50°/0.001	—	238 208	6250 11750	—CO ₂ R 1730
XI	8	55°/0.01	—	297 242.5 203	2725 9920 10580	—OH 3350 —CO ₂ R 1700
XV	16	80°/0.001	30.5°	243.5 207	8500 23800	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1730
XXV	25	48°/0.001	—	241.5 213	8330 9160	—CO ₂ R 1715
XXVI ⁸⁾	7	—	65°	304 248 210.5	2355 10920 11480	—OH 3300 —CO ₂ R 1690
XXVII	58	90°/0.001	—	242.5 215	9455 15680	—CH ₂ — 2940 —CO ₂ R 1720
XXXI	31	—	45–46°	254 211	9135 15910	—CO ₂ R 1725
XXXII ⁹⁾	8	113°/0.001	68°	318.5 259.5 211	4580 10250 13320	—OH 3300 —CO ₂ R 1680
XXXIII	49	155°/0.01	—	290 249 211	8280 9310 17760	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1720
XXXV	22	—	127°	282 253 207	15930 13280 12950	—CO ₂ R 1715 —NO ₂ 1530

Darstellung der Sulfone: Die *Thioäther* wurden mit 2.2 Äquivv. 0.5 m äther. *Benzopersäure*-Lösung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde das Gemisch über Kieselgel filtriert, wobei die überschüssige *Benzopersäure* und ein Teil der *Benzoessäure* abgetrennt wurden. Nach Abdestillieren des Äthers ließ man die restliche *Benzoessäure* i. Hochvak. absublimieren und reinigte den Rückstand durch Umkristallisieren. Lediglich bei sehr niedrig siedenden Sulfonen mußte zur Reinigung chromatographiert werden, wobei jedoch stets kleine Mengen auf der Säule verseift wurden. Tab. 6 zeigt die Eigenschaften der Sulfone.

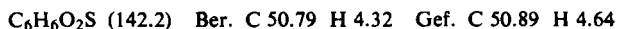
¹¹⁾ Die Verbindungen geben stimmende C,H-Analysen.

¹²⁾ W. STEINKOPF und W. HANSKE, Liebigs Ann. Chem. 532, 236 [1937].

Tab. 6. Eigenschaften der Sulfone

Sulfon von Verbindung	Ausb.(%)	Sdp./Torr	Schmp.	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	ϵ	IR-Spektrum (cm^{-1})
V	32	--	60°	206	9720	—CO ₂ R 1750 —SO ₂ — 1345
IX, X	40 ¹³⁾	130°/0.001	—	210	7698	—CO ₂ R 1750 —SO ₂ — 1360
XIII	34	—	73.5—74.5°	211	9725	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1740 —SO ₂ — 1320
XXII	37	—	37.5—38.5°	211.5	13020	—CO ₂ R 1730 —SO ₂ — 1338
XXIII	82	135°/0.001	—	210	12740	—CO ₂ R 1760 —CO ₂ R' 1740 —SO ₂ — 1340
XXIV	42	Zers.	—	212.5	12860	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1720 —SO ₂ — 1330
XXVIII	56	178°/0.02	—	260 211	4120 16910	—CO ₂ R 1740 —SO ₂ — 1345
XXIX	63	205°/0.01	—	257.5 211.5	3080 13880	—CO ₂ R 1750 —SO ₂ — 1342
XXX	38	Zers.	—	211	15090	—CH ₂ — 2950 —CO ₂ R 1750 —SO ₂ — 1340
XXXIV	70	--	110.5—111°	265 208.5	11010 15920	—CO ₂ R 1740 —SO ₂ — 1345 —NO ₂ 1537

3-Hydroxy-2-acetyl-thiophen (VIII): 234 mg des *Isomergemisches V/VII* wurden mit 3 ccm 50-proz. *Kalilauge* erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Es wurde mit HCl angesäuert, ausgeäthert und an grobem Kieselgel chromatographiert. Petroläther mit 3% Äther eluierte 58 mg (30% d. Th.) eines gelblichen Öls. Sdp._{0.001} 35°. UV-Spektrum: λ_{\max} 301, 270 m μ ($\epsilon = 3340, 5530$); IR-Spektrum: —OH 3150, >C=O 1630/cm.



*3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(2)-methylester (XII)*²⁾

a) 744 mg des *Isomergemisches IX/X* wurden in 20 ccm absol. Benzol mit der äquiv. Menge *Kalium-tert.-butylat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus dem braun gefärbten Reaktionsgemisch wurde der Niederschlag abfiltriert, mit H₂SO₄ aufgenommen und die entstehende Lösung des Niederschlags ausgeäthert. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rest wurde destilliert, Sdp._{0.001} 45°. UV: λ_{\max} 281, 256.5 m μ ($\epsilon = 7140, 10300$); IR: —OH ass. 3280; —CO₂R 1725/cm.

b) 2.503 g *Kalium-tert.-butylat* wurden in absol. Benzol gelöst, mit 2.378 g *Thioglykolsäure-methylester* und 2.225 g *Propiolsäure-äthylester* je in 10 ccm absol. Benzol versetzt. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsgemisch in schwefelsaures Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen destillierte man den Rückstand. Ausb. 323 mg (8.0% d. Th.) *XII*.

1.3-Benzoxathiol-essigsäure-(2)-methylester (XVIII): Die Herstellung und Reinigung erfolgten unter den genannten Bedingungen. Ausb. 40% d. Th., Sdp._{0.001} 92°. UV: λ_{\max} 291.5, 244, 213 m μ ($\epsilon = 4350, 5080, 20700$); IR: —CO₂R 1750; —CH₂— 1470; 1.2-disubst. Benzol 1020/cm.

¹³⁾ Die *cis*-Verbindung war nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

1.3-Benzoxathiol-essigsäure-(2) (XIX): 372 mg *XVIII* wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. mit methanol. Kalilauge verseift. Nach dem Aufarbeiten wurde das Rohprodukt aus CHCl_3 umkristallisiert. Ausb. 248 mg (86% d. Th.). Schmp. 154°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ (196.2) Ber. C 55.15 H 4.12 Gef. C 55.18 H 4.14

1.3-Benzoxathiol-essigsäure-(2)-methylester-S-oxyd (XX): 178 mg *XVIII* wurden mit 4 ccm 0.5*m* Benzopersäure in Äther. Lösung bei Raumtemp. über Nacht stengelassen. Die Chromatographie des Gemisches an neutralem Al_2O_3 (Akt. St. II) ergab mit Äther/Petroläther (4:1) 63 mg (33% d. Th.) eines gelblichen Öls. Sdp._{0.001} 150°. UV: λ_{max} 286.5, 207 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3220, 10940$); IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750; $-\text{CH}_2-$ 1470; $-\text{SO}-$ 1220; 1.2-disubst. Benzol 1022/cm.

1.3-Benzoxathiol-essigsäure-(2)-methylester-S-dioxyd (XXI)

a) Behandlung des Thioäthergemisches *XVI/XVII* unter den für die Sulfondarstellung genannten Bedingungen ergibt eine Ausb. von 34% d. Th. *XXI*.

b) Behandlung des Sulfoxys *XX* unter den gleichen Bedingungen liefert 48% d. Th. *XXI*. Schmp. 89.5°. UV: λ_{max} 290, 282, 215.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 2600, 3040, 5470$); IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750; $-\text{CH}_2-$ 1470; $-\text{SO}_2-$ 1335; 1.2-disubst. Benzol 1036/cm.