

Hans Gotthardt

Synthese und Photolyse mesoionischer Oxathiazolone¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. Oktober 1971)

Neue Darstellung und spektrale Eigenschaften der 4-Aryl-1.3.2-oxathiazolium-5-olate (**4a–4c**) werden beschrieben. Die Photolyse von **4a** führt unter Kohlendioxid-Abgabe – wahrscheinlich über eine Benzonitril-sulfid-Zwischenstufe – zu Benzonitril und Schwefel, wie Abfangversuche mit Acetylenedicarboxylat lehrten.

Synthesis and Photolysis of Mesoionic Oxathiazolones¹⁾

A new synthesis and spectral properties of 4-aryl-1.3.2-oxathiazolium 5-olates (**4a–4c**) are described. The photolysis of **4a** leads after elimination of carbon dioxide – probable *via* a benzonitrile sulfide intermediate – to benzonitrile and sulfur, as trapping experiments with dimethyl acetylenedicarboxylate showed.

Obwohl die Sydnone (1.2.3-Oxadiazolium-5-olate)^{2,3)} einen schon lange bekannten Prototyp mesoionischer 6 π -Aromaten⁴⁾ darstellen, wurde der erste Vertreter der 1.3.2-Oxathiazolium-5-olate³⁾ erst 1960 von *Bacchetti* und *Alemagna*⁵⁾ beschrieben. Die italienischen Autoren isolierten bei der Umsetzung von **2a** mit Natriumnitrit in Acetanhydrid in bescheidener Ausbeute **4a** neben Benzonitril und Schwefel.

A. Darstellung der 4-Aryl-1.3.2-oxathiazolium-5-olate

Behandelte man die eisgekühlte ätherische Lösung von Mercapto-phenyl-essigsäure (**2a**), 1,3 Moläquiv. *Äthylnitrit* und einer katalytischen Menge Schwefelsäure mit 2,2 Moläquiv. *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid, so schlug die tiefrote Farbe der Nitrosomercapto-Verbindung **3a** unter Abscheidung des schwerlöslichen *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoffs nach Gelb um. Aufarbeitung des Filtrats lieferte 87–90% kanariengelbe Nadeln des mesoionischen 6 π -Aromaten **4a**.

In gleicher Weise vollzog sich die Nitrosierung von **2b** und **2c** zu den Nitrosomercaptanen **3b** und **3c** mit anschließender Anhydridisierung zu den orangefarbenen kernsubstituierten Oxathiazolium-5-olaten **4b** und **4c**. Diese sind lichtempfindlich und zersetzen sich am Schmelzpunkt unter Kohlendioxid-Abgabe.

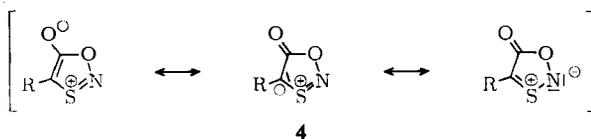
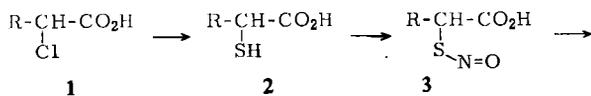
¹⁾ Vorveröffentlichung: *H. Gotthardt*, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 1277.

²⁾ Übersicht: *F. H. C. Stewart*, Chem. Reviews **64**, 129 (1964).

³⁾ Zur Nomenklatur vergleiche die IUPAC-Regeln: Nomenclature of Organic Chemistry, Section C, S. 68/69, Verlag Butterworths, London 1965.

⁴⁾ Mesoionische Aromaten: *M. Ohta* und *H. Kato*, „Sydnone and other Mesoionic Compounds“ in *J. P. Snyder*, Nonbenzenoid Aromatics, 1, Academic Press, **1969**, 117.

⁵⁾ *T. Bacchetti* und *A. Alemagna*, Atti acad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fis., mat. e nat. **28**, 646 (1960); *C. A.* **55**, 9382 (1961).



	R
a	C ₆ H ₅
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄
c	4-BrC ₆ H ₄

1a–1c wurden aus den bekannten DL-Mandelsäuren durch Umsetzung mit Thionylchlorid unter Pyridinkatalyse und anschließender partieller Hydrolyse der Chlor-aryl-essigsäurechloride dargestellt. Die Mercapto-Verbindungen **2a** und **2c** bereitete man analog l. c.⁶⁾ durch nucleophilen Ersatz des Chlors in **1a** bzw. **1c** mit Kaliumhydrogensulfid in wäßrigem Medium. **1b** wurde zweckmäßig in alkoholischer Lösung mit Natriumhydrogensulfid zu **2b** umgesetzt.

B. Infrarotspektren

In einer kürzlich erschienenen Diskussion über das Infrarotspektrum der Verbindung **4a** ordnete man dem mesoionischen Ringsystem unter anderem Banden bei 1345, 915, 870 und 715/cm zu⁷⁾. Auch die neu bereiteten Vertreter **4b** und **4c** zeigen infrarote Absorptionen fallender Intensität bei 868–867 und 1350–1345/cm.

Die zwitterionischen Grenzformeln **4** lassen für die Carbonylgruppe einen erheblichen Einfachbindungscharakter erwarten. Erfahrungsgemäß äußert sich dies nicht in extrem niedrigen Wellenzahlen der infraroten Carbonylschwingung. Bei den Münchnonen⁸⁾ findet sich zum Beispiel die C=O-Schwingung bei 1700–1690/cm (KBr), also nur um 110–120 Wellenzahlen niedriger als bei den Azlactonen (1820 bis 1800/cm). Die Oxathiazolium-5-olate **4a–4c** absorbieren bei 1733–1698/cm (KBr) und die strukturverwandten Sydnone bei 1770–1730/cm.

Ein besseres Maß für die relativ starke konjugative Kopplung der Carbonylgruppe in **4** bietet die erhebliche *Wellenzahlabhängigkeit von der physikalischen Umgebung*⁹⁾ und die *integrale Absorption* der C=O-Bande. Letztere ist direkt proportional dem Quadrat des quantenmechanischen Übergangsmoments und dem darin enthaltenen Glied der Dipolmoment-Änderung während der Schwingung. Wie Tab. 1 lehrt, findet beim Übergang vom polaren KBr über Chloroform zum unpolaren Tetrachloräthylen eine hypsochrome Verschiebung der CO-Schwingung um maximal 46/cm statt. Bei den 2H-1.2-Oxazol-5-onen¹⁰⁾ wurden beispielsweise Differenzen von 80/cm beobachtet.

⁶⁾ M. Janczewski, J. Pytlarz und J. Poplawski, *Roczniki Chem.* **37**, 1153 (1963); *C. A.* **60**, 5298 (1964).

⁷⁾ A. Alemagna, *Spectrochim. Acta* **19**, 2047 (1963).

⁸⁾ H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* **103**, 2581 (1970).

⁹⁾ L. J. Bellamy und R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **255**, 22 (1960).

¹⁰⁾ A. J. Boulton und A. R. Katritzky, *Tetrahedron [London]* **12**, 41 (1961).

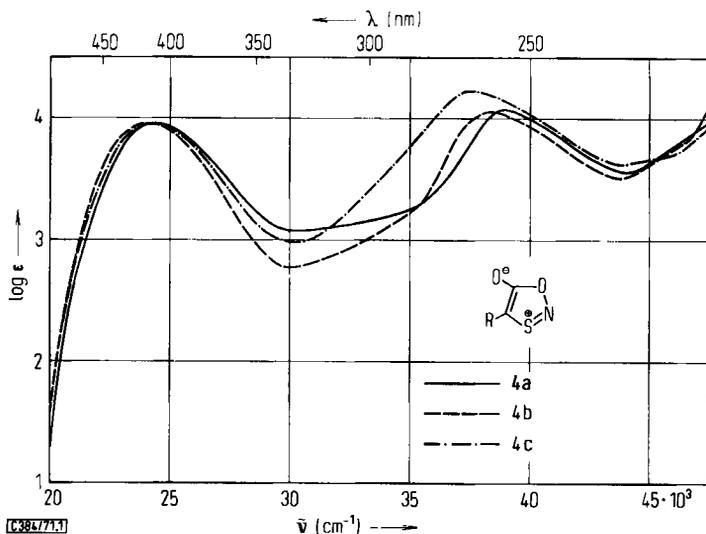
Tab. 1. Wellenzahlen und integrale Absorptionen der infraroten Carbonylschwingungen der 1.3.2-Oxathiazolium-5-olate

Formel-Nr.	KBr	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹) CHCl ₃	C ₂ Cl ₄	Intensität <i>A</i> CHCl ₃ (l/mMol·cm ²)
4a	1700	1738, 1704	1745	51
4b	1698	1741, 1704	1744	48
4c	1733, 1704	1742, 1704	1747	45

Infolge der starken Aufspaltung der CO-Absorptionen, bestimmte man die Intensitäten *A* (Tab. 1) nach der von *Wilson* und *Wells*¹¹⁾ diskutierten *Methode der Bandenfläche mit praktischer Extrapolation*. Die gefundenen Meßdaten sind zwar etwa nur halb so groß wie bei den Sydnonen¹²⁾ (80–120) und Münchnonen⁸⁾ (110–125), aber immerhin noch ca. dreimal größer als in aliphatischen Ketonen¹³⁾ (15–18). Für Ester (CCl₄)¹³⁾ bzw. γ -Butyrolacton (CCl₄)¹²⁾ wurde vergleichsweise *A* = 25–31 bzw. *A* = 42 berichtet.

C. Elektronenspektren

Die Intensität der langwelligen Absorptionsbande in 4 spricht eindeutig für einen π, π^* -Übergang (Abbild. 1). *p*-ständige Kernsubstituenten beeinflussen die Lage dieses Übergangs unwesentlich; Methyl verschiebt zum Beispiel nur um +6 nm (Dioxan).



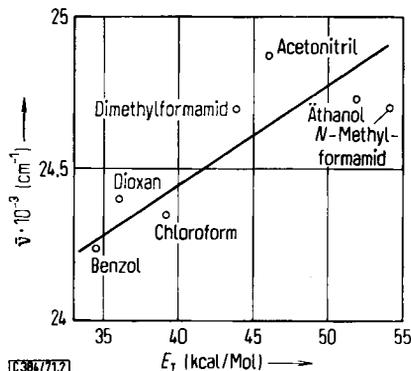
Abbild. 1. UV-Spektren der 4-Aryl-1.3.2-oxathiazolium-5-olate in Dioxan

11) E. B. Wilson und A. J. Wells, J. chem. Physics **14**, 578 (1946); D. A. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952).

12) B. E. Zaitsev und Y. N. Sheinker, Bull. Acad. Sci. USSR (engl. Übersetzung) **1962**, 378.

13) T. L. Brown, Chem. Reviews **58**, 581 (1958).

Auch der Lösungsmiteleinfluß auf die langwellige Elektronenbande ist gering. In Übereinstimmung mit dem hochpolaren Grundzustand mesoionischer Aromaten zeigen **4a–4c** eine negative Solvatochromie. So findet in Lösungsmitteln mit steigenden E_T -Parametern¹⁴⁾ eine, wenn auch bescheidene, hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorption statt (Abbild. 2, Tab. 2).



Abbild. 2. Beziehung zwischen der Wellenzahl des langwelligen Elektronenübergangs in **4a** und den Lösungsmittelparametern E_T

Tab. 2. Lage der langwelligen Absorption von **4a–4c** in verschiedenen Lösungsmitteln

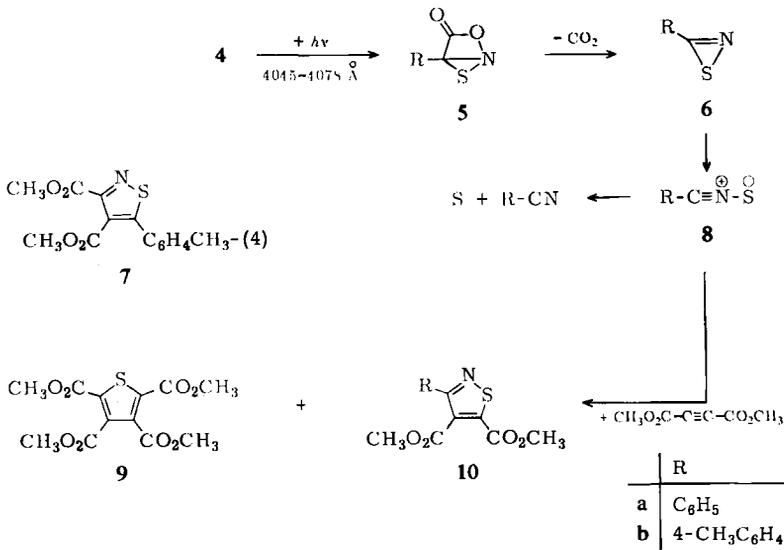
Lösungsmittel	E_T	λ_{\max} (nm)		
		4a	4b	4c
<i>N</i> -Methyl-formamid	54.1	405	414	409
Äthanol	51.9	402	415	408
Acetonitril	46.0	402	410	405
Dimethylformamid	43.8	405	413	408
Chloroform	39.1	411	420	417
Dioxan	36.0	410	416	412
Benzol	34.5	413	419	418

D. Photolyse der 4-Aryl-1.3.2-oxathiazolium-5-olate

Die Bestrahlung von **4a** in Äther/Methylenchlorid mit Licht der Wellenlänge 4045–4078 Å führte überraschend zu *Benzonitril* (77%), *Schwefel* (91%) und *Kohlendioxid*. Wir vermuten einen photochemisch erlaubten disrotatorischen Ringschluß zum Bicyclus **5**, der unter Kohlendioxid-Abgabe in ein antiaromatisches 4 π -Thiazirin **6a** fragmentiert. Dessen Ringöffnung ergäbe das resonanzstabilisierte 1.3-dipolare System eines *Nitril-sulfids* **8a**. Sowohl **6a** als auch **8a** können die gefundenen Produkte erklären.

Daß **8** tatsächlich als Zwischenstufe bei der 4-Photolyse auftritt, lehrte das Ergebnis eines Abfangversuchs. Nahm man den lichtinduzierten Zerfall von **4a** in *Acetylen-dicarbonester* vor, so wurden 10% des Isothiazols **10a** neben 8% des Thiophens **9**

¹⁴⁾ C. Reichardt, *Angew. Chem.* 77, 30 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 29 (1965).



erhalten. Es trat also 1,3-Dipolare Cycloaddition des intermediär gebildeten *Benzonitril-sulfids* (8a) an das hochaktive Alkin ein. Die thermische 9-Bildung aus Schwefel und Acetylenedicarbonester ist schon lange bekannt¹⁵⁾. Die Konstitutionen 9¹⁵⁾ und 10a¹⁶⁾ sind durch Vergleich mit unabhängig bereiteten Materialien gesichert.

Entsprechend lieferte die Bestrahlung von 4b in Acetylenedicarbonester die isomeren Isothiazole 7 und 10b. 7 — vermutlich kein echtes Photolyseprodukt — entstand auch bei der thermischen 1,3-Dipolaren Cycloaddition von 4b an Acetylenedicarbonester¹⁷⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum von 10b erscheinen die drei Methylsingulets bei τ 7.64, 6.16 und 6.13 und die aromatischen Protonen als AA'BB'-System bei τ 2.90—2.32.

Die beschriebene photochemische 4-Fragmentierung findet eine Analogie bei strukturverwandten mesoionischen Verbindungen. Jüngst fand man bei der Photolyse des *N*-Phenylsydnons 4-Phenyl- Δ^2 -1,3,4-oxadiazolin-5-on¹⁸⁾. Neueste Befunde sicherten beim lichtinduzierten Zerfall verschiedener substituierter Sydnone das Auftreten einer *Nitrilimin*-Zwischenstufe^{19—22)}. Bei einigen weiteren mesoionischen Aromaten schloß man aus den Produkten auf ähnliche photochemische Zerfallsschemata²³⁾.

Herrn H. Huber danke ich für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren, Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Ausführung der Mikroanalysen.

15) A. Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1633 (1895).

16) J. E. Franz und L. L. Black, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1381.

17) H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 196 (1972), nachstehend.

18) C. H. Krauch, J. Kuhls und H.-J. Piek, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4043.

19) H. Gotthardt und F. Reiter, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 2749.

20) C. S. Angadiyavar und M. V. George, J. org. Chemistry **36**, 1589 (1971).

21) M. Märky, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. chim. Acta **54**, 1275 (1971).

22) Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta, Bull. chem. Soc. Japan **44**, 1667 (1971).

23) H. Kato, M. Kawamura, T. Shiba und M. Ohta, Chem. Commun. **1970**, 959; H. Kato, T. Shiba, H. Yoshida und S. Fujimori, ebenda **1970**, 1591.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden am Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A in 0.1 und 1.0 cm Schichtdicke gegen reines Lösungsmittel und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Varian A-60 mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die integralen IR-Absorptionen bestimmte man mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrographen 125 (Spaltprogramm 5, mittlere geometrische Spaltbreite 295 nm, Schichtdicke 0.0190 cm) in 0.01–0.05 *m* Chloroform-Lösung und wertete nach Ramsay (Methode 3)¹¹⁾ aus. Da die Halbwertsbreiten der gespaltenen Banden den Spektren nicht entnommen werden konnten, verzichtete man auf eine Bandenflügelkorrektur. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

DL-Chlor-p-tolyl-essigsäure (**1b**): In die Mischung aus 53.0 g (0.445 Mol) *Thionylchlorid*, 120 ccm absol. Benzol und 18 Tropfen Pyridin tropfte man in 3 Stdn. bei Raumtemp. eine Lösung aus 30.0 g (0.180 Mol) *DL-4-Methyl-mandelsäure*²⁴⁾ in 560 ccm absol. Äther und kochte anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß. Den Eindampfrückstand hydrolysierte man bei Raumtemp. durch 30 Min. Rühren mit 250 ccm Wasser und arbeitete über die Ätherphase auf. Aus Cyclohexan insgesamt 26.4 g (79%) farblose derbe Kristalle mit Schmp. 88–89°

IR (KBr): C=O 1725/cm.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$ (184.6) Ber. C 58.55 H 4.91 Gef. C 58.84 H 4.81

DL-Chlor-[4-brom-phenyl]-essigsäure (**1c**): Analog aus 49.0 g (0.41 Mol) *Thionylchlorid* und 31.0 g (0.134 Mol) *DL-4-Brom-mandelsäure*²⁵⁾. 22.6 g (68%) farblose Kristalle (Cyclohexan/Petroläther) mit Schmp. 82–83°.

IR (KBr): C=O 1718/cm.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{BrClO}_2$ (249.5) Ber. C 38.51 H 2.42 Gef. C 38.72 H 2.43

*DL-Mercapto-phenyl-essigsäure*⁶⁾ (**2a**): 72–76%, Schmp. 60–61° (Lit.⁶⁾: 64–65°).

DL-Mercapto-p-tolyl-essigsäure (**2b**): In die eisgekühlte *Natriumäthylat*-Lösung aus 4.70 g (0.204 g-Atom) *Natrium* und 150 ccm absol. Äthanol leitete man 30 Min. über Calciumchlorid getrockneten *Schwefelwasserstoff* ein, erwärmte auf 60° und tropfte unter Rühren eine Lösung aus 18.46 g (0.10 Mol) *DL-Chlor-p-tolyl-essigsäure* (**1b**) in 35 ccm absol. Äthanol zu. Man verdünnte mit Wasser, zog das Äthanol i. Vak. ab, säuerte mit konz. Salzsäure an und arbeitete über die Ätherphase auf. Destillation des bräunlichen Öls bei 120–200° (Bad)/0.001 Torr ergab 8.52 g (47%) kristallin erstarrendes Öl. Aus Cyclohexan farblose Kristalle mit Schmp. 79–80°.

IR (KBr): C=O 1700/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (182.3) Ber. C 59.31 H 5.53 Gef. C 59.75 H 5.38

Nimmt man die Umsetzung in wäßr. Phase vor, so gelangt man zu *DL-4-Methyl-mandelsäure*.

*DL-Mercapto-[4-brom-phenyl]-essigsäure*²⁶⁾ (**2c**): Analog⁶⁾ aus 3.0 g (53.6 mMol) *Kaliumhydroxid*, 19 ccm Wasser, *Schwefelwasserstoff* und 5.0 g (20.0 mMol) **1c**; 2.4 g (49%) **2c** mit Schmp. 100–102°.

4-Aryl-1.3.2-oxathiazolium-5-olate

Allgemeine Arbeitsweise: Die eisgekühlte Lösung aus 30.0 mMol **2**, 3.2 ccm (38.4 mMol) *Äthylnitrit* und 30 ccm absol. Äther färbt sich bei Zugabe von 3 Tropfen konz. *Schwefelsäure*

²⁴⁾ A. Claus und K. Kroseberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2048 (1887).

²⁵⁾ M. A. Collet, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 67 (1899).

²⁶⁾ M. Janczewski und J. Pytlarz, Roczniki Chem. **39**, 775 (1965); C. A. **63**, 8239 (1965).

in 1.0 ccm absol. Äther tiefrot. Nach 10 Min. verdünnt man mit 60 ccm eiskaltem absol. Benzol und versetzt unter Umschwenken mit einer kalten Lösung aus 13.6 g (66 mMol) *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid in 30 ccm absol. Benzol. Unter Abscheidung des schwerlöslichen *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoffs schlägt die rote Farbe nach Gelborange bzw. Orange um. Nach ca. 5 Min. werden 3 ccm Methanol hinzugefügt und die Suspension kurz auf 35° erwärmt. Der in der Kälte abgesaugte Harnstoff wird gut mit warmem Benzol ausgewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. eingengt. Den krist. Rückstand löst man aus Acetonitril oder Methanol um.

4-Phenyl-1.3.2-oxathiazolium-5-olat (4a): 87–90% kanariengelbe derbe Nadeln, Zers.-P. 126–127° (Lit.⁵⁾; 131°.

IR (KBr): C=O 1700; C–C 1335; C₆H₅-Wagging 758, 682; Banden bei 873, 959/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 410 nm (log ε 3.95), 256 (4.06).

C₈H₅NO₂S (179.2) Ber. C 53.62 H 2.81 N 7.82 S 17.89
Gef. C 53.72 H 2.77 N 7.81 S 17.90

4-[p-Tolyl]-1.3.2-oxathiazolium-5-olat (4b): 67% gelborangefarbene Nadeln, Zers.-P. 103.5–104°.

IR (KBr): C=O 1698; C–C 1350; C₆H₄-Wagging 817; Banden bei 868, 955/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 416 nm (log ε 3.96), 261 (4.05).

C₉H₇NO₂S (193.2) Ber. C 55.94 H 3.65 N 7.25 S 16.59
Gef. C 56.18 H 3.72 N 6.80 S 16.84

4-[4-Brom-phenyl]-1.3.2-oxathiazolium-5-olat (4c): 68% orangefarbene Nadeln, Zers.-P. 134–135°.

IR (KBr): C=O 1704, 1733; C–C 1345; C₆H₄-Wagging 810; Banden bei 867, 959/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 412 nm (log ε 3.97), 267 (4.23).

C₈H₄BrNO₂S (258.1) Ber. C 37.23 H 1.56 N 5.43 S 12.42
Gef. C 37.50 H 1.44 N 5.20 S 12.59

Photolyse von 4a: 0.895 g (5.0 mMol) **4a**, 40.0 ccm absol. Äther und 30.0 ccm Methylchlorid bestrahlte man 11 Stdn. extern mit 4045–4078 Å-Licht einer Hanovia 450 W Quecksilbermitteldrucklampe. Die Isolierung der verwendeten Quecksilberlinien erfolgte mit einem Solidex-Filter und einer Lösung aus 2.25 g Jod in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 1 cm)²⁷. Destillative Aufarbeitung des Belichtungsansatzes lieferte bei 80–90° (Bad)/11 Torr 0.394 g (77%) *Benzonitril* (IR-Vergleich); den festen Dest.-Rückstand löste man aus Äthanol/Methylchlorid zu 0.146 g (91%) rhombischem *Schwefel* mit Schmp. 114.5° um.

Photolyse von **4a** in Acetylendicarbonester

3-Phenyl-isothiazol-dicarbonensäure-(4.5)-dimethylester (10a) und Thiophen-tetracarbonensäure-tetramethylester (9): Die Suspension aus 0.895 g (5.0 mMol) **4a** und 20.0 ccm *Acetylendicarbonensäure-dimethylester* wurde wie oben 90 Stdn. unter Magnetührung und Wasserkühlung bestrahlt. Man engte i. Vak. (Bad bis 140°) ein und erhielt bei 140–170° (Bad)/0.001 Torr 0.399 g hellgelbes, kristallin erstarrendes Öl, das auf einer Dickschichtplatte (2.0 mm Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ Merck) mit Benzol/5% Essigester in drei Banden getrennt wurde. Die oberste Bande enthielt *Schwefel*. Elution der zweiten Bande ergab aus Petroläther 0.136 g

²⁷ J. G. Calvert und J. N. Pitts, *Photochemistry*, S. 736, John Wiley & Sons, Inc., New York 1966.

(9.8%) **10a**, farblose Nadeln mit Schmp. 72–73° (Lit.¹⁶): 72–73°). **10a** ist im Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit unabhängig bereitetem Material¹⁶) identisch.

IR (KBr): C=O 1734, 1725; C–O 1265, 1245/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.09, OCH₃ s 6.07, C₆H₅ m 2.72–2.16.

C₁₃H₁₁NO₄S (277.3) Ber. C 56.31 H 4.00 N 5.05 S 11.56

Gef. C 56.31 H 3.89 N 5.13 S 11.81

Die unterste Bande lieferte 0.126 g (8%) **9**, Schmp. 124.5–125.5° (Lit.¹⁵): 126–128°), identisch mit authent. Produkt¹⁵).

IR (KBr): C=O 1734, 1715; C–O 1270, 1230/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.08.

C₁₂H₁₂O₈S (316.3) Ber. C 45.57 H 3.82 Gef. C 46.07 H 3.73

Photolyse von **4b** in Acetylendicarbonester

3-[*p*-Tolyl]-isothiazol-dicarbonensäure-(4.5)-dimethylester (**10b**) und 5-[*p*-Tolyl]-isothiazol-dicarbonensäure-(3.4)-dimethylester (**7**): Analog bestrahlte man 0.579 g (3.0 mMol) **4b** in 8.0 ccm Acetylendicarbonensäure-dimethylester 14 Stdn. Trennung auf der Kieselgelplatte mit Benzol; 0.210 g (24%) **10b**, farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 90–91°; 0.090 g (10%) **7**, farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 120–121° (Lit.¹⁷): 121–122°). **7** ist in Misch-Schmp. und spektralen Daten mit dem thermischen Addukt¹⁷) identisch.

10b: IR (KBr): C=O 1731; C–O 1265, 1236; C₆H₄-Wagging 825, 804/cm.

NMR (CCl₄): CH₃ s τ 7.64, OCH₃ s 6.16, OCH₃ s 6.13, C₆H₄-(*p*-disubst.) AA'BB' m 2.90–2.32.

C₁₄H₁₃NO₄S (291.3) Ber. C 57.72 H 4.50 N 4.81 S 11.01

Gef. C 57.46 H 4.53 N 4.48 S 11.27

[384/71]