

Bildung, Reaktionen, Kristall- und Molekülstruktur des cyclischen Sulfenylcarboxylates: 3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäuremethylester

Wolfgang Walter*, Bernd Krische, Gunadi Adiwidjaja** und Jürgen Voß

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13*, und

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13**

Eingegangen am 8. August 1977

In einer unerwarteten Eliminierungsreaktion bzw. Umlagerung bilden sich beim Erhitzen von 2-(Benzylsulfinyl)isophthalsäure (**4**) mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid die cyclischen Carbonsäure-Sulfensäureanhydride **7a** und **7b**. **7a** kann zur Titelverbindung **7c** methyliert werden. Die Struktur von **7c** wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu $R = 0.06$ verfeinert. **7c** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Molekül ist fast planar und zeigt intramolekulare Wechselwirkung, die an einem geringen S...O-Abstand (252 pm) und einem ungewöhnlichen IR-Spektrum (ν_{CO} 1750, 1650 cm^{-1}) erkannt werden kann.

Formation, Reactions, Crystal and Molecular Structure of the Cyclic Sulfenylcarboxylate: Methyl 3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiole-7-carboxylate

On heating of 2-(benzylsulfinyl)isophthalic acid (**4**) with acetic acid/acetic anhydride the cyclic sulfenylcarboxylates **7a** and **7b** are formed in an unexpected elimination reaction and rearrangement, respectively. **7a** can be methylated to the title compound **7c**. The structure of **7c** has been determined from X-ray data and refined to $R = 0.06$. **7c** crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. The molecule is nearly planar and reveals an intramolecular interaction which is reflected in a short S...O distance of 252 pm and an unusual IR spectrum (ν_{CO} 1750, 1650 cm^{-1}).

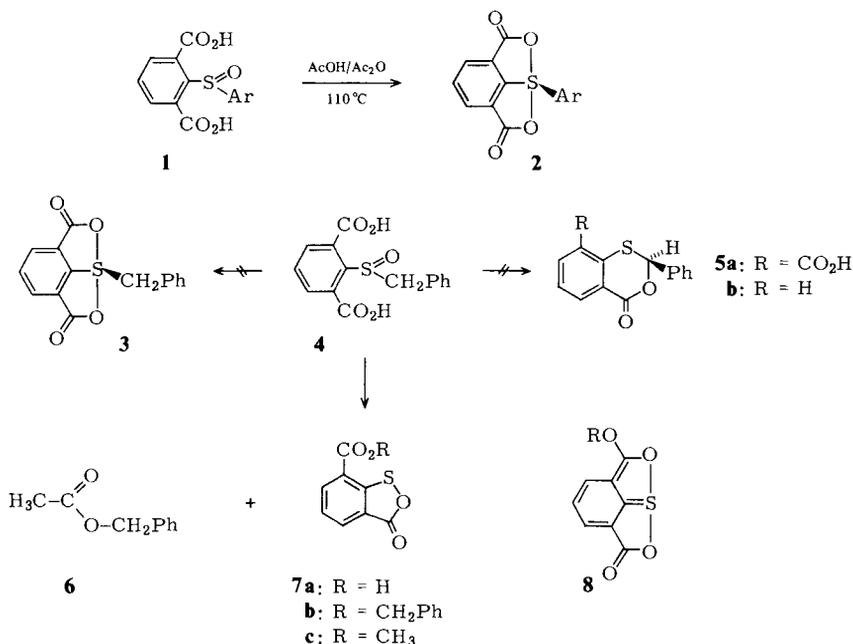
Aus der Reihe der gemischten Sulfensäure-Carbonsäureanhydride $R^1-CO-O-S-R^2$ sind bisher nur wenige offenkettige Verbindungen synthetisiert worden. Nur solche Vertreter dieser Verbindungsklasse, die stark elektronenziehende Reste R^2 enthalten, hatten sich bisher als thermisch stabil erwiesen¹⁾. Es war daher überraschend, daß wir bei unseren Arbeiten über Sulfurane durch eine unerwartete Eliminierungsreaktion einen stabilen cyclischen Vertreter dieser Substanzklasse fassen konnten.

Bildung, Eigenschaften und Reaktionen der Sulfenylcarboxylate 7

Bei der Reaktion von 2-(Arylsulfinyl)isophthalsäuren **1** mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid bilden sich die Bis(acyloxy)diarylsulfurane **2**²⁾.

1) ^{1a)} R. E. Putnam und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6526 (1957). — ^{1b)} A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **102**, 77 (1969).

2) ^{2a)} J. C. Martin und M. M. Chau, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3319 (1974) (Ar = Ph). — ^{2b)} B. Krische, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1976.



Wird jedoch 2-(Benzylsulfinyl)isophthalsäure (**4**) in Essigsäure/Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht weder das erwartete Sulfuran **3** noch das 3,1-Benzoxathian **5a**. Dagegen wurde unter diesen Bedingungen aus 2-(Benzylsulfinyl)benzoesäure **5b** erhalten³⁾.

Statt dessen bildet sich in einer der Pummerer-Reaktion ähnlichen Eliminierung neben Essigsäure-benzylester (**6**) die 3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure (**7a**). In einer Nebenreaktion findet außerdem eine Umlagerung zu **7b** statt. Eine Umesterung: $7a + 6 \rightleftharpoons 7b + \text{AcOH}$ konnte für die Bildung von **7b** bzw. **7a** durch entsprechende Versuche ausgeschlossen werden. Es handelt sich bei **7a** um eine farblose kristalline Verbindung von verblüffender Stabilität. Sie läßt sich unzersetzt bei 170 °C unter Normaldruck sublimieren, kann aus siedendem Wasser und DMF umkristallisiert werden, löst sich in 10proz. Kaliumcarbonatlösung unter CO₂-Entwicklung und kann aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt werden.

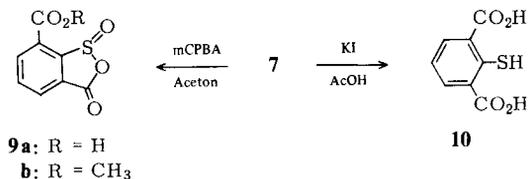
Kochen von **7a** in Methanol unter Zusatz von wenig Salzsäure führt zum Mylester **7c**, der auch bei der Umsetzung von **7a** mit Diazomethan in Ether/Methanol erhalten wird⁴⁾. Die Verbindungen **7** lassen sich mit 3-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) glatt zu den cyclischen Sulfinsäure-Carbonsäureanhydriden **9a** (ν_{CO} 1770, 1680 cm⁻¹) und **9b** (ν_{CO} 1790, 1710 cm⁻¹) oxidieren.

Wie andere Sulfensäurederivate⁵⁾ reagiert **7a** mit Kaliumiodid unter Freisetzung von Iod, wobei die bisher nicht beschriebene 2-Mercaptoisophthalsäure (**10**) entsteht.

³⁾ B. Stridsberg und S. Allenmark, Acta Chem Scand., Ser. B **28**, 591 (1974).

⁴⁾ Ein Überschuß von Diazomethan führt zu einer Vielzahl von Folgeprodukten^{2b)}, über die wir gesondert berichten werden.

⁵⁾ L. Field, P. M. Giles und D. L. Tuleen, J. Org. Chem. **36**, 623 (1971).



Da Sulfenylcarboxylate besonders durch wäßrige Basen schnell zersetzt werden^{1a)} und *L. Field et al.*⁵⁾ die Reindarstellung und Isolierung von 3H-2,1-Benzoxathiol nicht gelungen war, nahmen wir für **7a** zuerst die Dioxathiapentalen-Struktur **8a** an, insbesondere deshalb, weil einige Vertreter dieser Substanzklasse bemerkenswerte thermische und chemische Stabilität zeigen⁶⁾. Auf **8** deuteten zunächst auch die IR-Spektren: **a** (3300 bis 2800 (OH), 1705 (CO), 1650 (C=C)), **b** (1750 (CO), 1650 (C=C)) hin (vgl. jedoch die Diskussion). Das ¹³C-NMR-Spektrum von **7a**, das nur vier Signale für die Ring- und ein Signal für die Carbonyl-C-Atome zeigt, läßt auf eine symmetrische Struktur schließen, die aber weder in **7** noch in **8** vorliegt. Da auch die chemischen Befunde sowohl durch **7** als auch **8** erklärt werden können, führten wir zur Klärung eine Röntgenstrukturanalyse des Methylderivates **7c** durch.

Röntgenstrukturanalyse von **7c**

Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe

Durch Sublimation bei 125°C unter Normaldruck konnten nach 36 Stunden geeignete Kristalle von **7c** erhalten werden. Die Kristalle sind meist verzwilligt, ebenso der für die Kristallstrukturbestimmung verwendete Kristall.

Aus Schwenk-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen wurde ersichtlich, daß die Zwillings-ebene senkrecht zur *a**-Achse stand und im Kristallgitter die Beziehung $\tan \beta^* = (3/c)/(2a^*)$ galt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ließ sich für den Einkristall die Raumgruppe $P2_1/c$ bestimmen.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines von *J. Eck* verfaßten Rechenprogramms⁷⁾ anhand der mit dem Einkristalldiffraktometer (AED, Siemens, Cu-K_α) gemessenen θ -Werte.

Es ergaben sich folgende Werte:

$a = 1075.8 \pm 0.2 \text{ pm}$	$V = 885 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$b = 1224.8 \pm 0.1 \text{ pm}$	$d_x = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 759.5 \pm 0.1 \text{ pm}$	$\mu(\text{Cu-K}_\alpha) = 30.5 \text{ cm}^{-1}$
$\beta = 117.86 \pm 0.02^\circ$	Raumgruppe $P2_1/c$

Die Intensitäten der Reflexe wurden an einem quaderförmigen Kristall der Größe $0.25 \times 0.30 \times 0.40 \text{ mm}$ mit dem oben genannten Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Die Auswertung geschah mit dem Rechenprogramm von *J. Eck*⁷⁾.

Außer den üblichen Lorentz-Polarisationskorrekturen wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Wegen des bereits erwähnten Zwillingsgesetzes und der Eigenart der Gittergeometrie

⁶⁾ ^{6a)} *R. D. Gilardi und I. L. Karce*, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1073 (1971). — ^{6b)} *D. H. Reid und R. G. Webster*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 854.

⁷⁾ *J. Eck*, Hamburg (Mineralogisch-Petrogr. Institut), unveröffentl. Rechenprogramme.

mußte man auf die Reflexe mit $l = 3n$ ($n =$ natürliche Zahl) verzichten und $l = 0$ getrennt skalieren. Die Anzahl der für die spätere Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendeten Strukturamplituden betrug 1255.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte unter Verwendung der Direktmethode mit Hilfe des Rechenprogramms MULTAN⁸⁾. Die Lagen der schweren Atome bis auf ein Kohlenstoffatom ließen sich bestimmen.

Nach der Verfeinerung⁹⁾ dieser Atomparameter konnten das fehlende Kohlenstoffatom und die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese⁹⁾ lokalisiert werden.

Die weitere Strukturverfeinerung konvergierte auf einen R -Wert von 0.07 (R_w : 0.06). Die verfeinerten Ortsparameter und Temperaturfaktoren sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter der Atome im Kristall von 7c. Die Parameter sind mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen des zugehörigen Parameterwertes. Die anisotropen Temperaturfaktoren U sind auf folgenden Ausdruck bezogen:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^*)]$$

Atom	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	3127(1)	3144(1)	7692(2)	621(6)	417(5)	659(8)	-35(5)	323(6)	5(4)
O1	1505(3)	3328(4)	7548(6)	652(18)	562(26)	879(26)	-32(18)	429(19)	112(13)
O2	-323(3)	2394(6)	7393(6)	663(18)	1017(24)	1210(35)	52(30)	588(23)	155(20)
O3	5386(3)	2429(2)	7885(5)	634(15)	427(12)	858(25)	-101(19)	389(17)	-93(13)
O4	6056(3)	730(2)	7595(5)	481(13)	496(13)	852(25)	-32(16)	353(17)	9(10)
C2	803(4)	2370(4)	7453(8)	531(21)	685(25)	711(34)	13(28)	336(24)	68(21)
C3	5188(4)	1451(3)	7702(7)	480(18)	467(17)	518(27)	-29(20)	218(20)	-5(14)
C4	7343(5)	1181(4)	7577(10)	537(24)	682(27)	1006(49)	55(33)	441(32)	-51(21)
C11	2903(4)	1751(3)	7533(7)	462(19)	426(19)	571(29)	-14(20)	222(21)	-18(14)
C12	3879(4)	987(3)	7558(6)	451(17)	392(15)	523(27)	23(20)	243(19)	7(13)
C13	3514(4)	-105(3)	7421(8)	566(20)	418(17)	688(34)	18(23)	256(24)	-39(17)
C14	2253(4)	-430(3)	7313(8)	556(22)	489(19)	729(36)	13(24)	265(25)	-98(17)
C15	1304(4)	331(3)	7327(7)	515(22)	592(21)	570(31)	-2(24)	223(24)	-95(17)
C16	1647(4)	1433(3)	7428(7)	447(19)	576(20)	479(26)	-3(22)	221(20)	13(17)

[C276/77, Tab. 1]

Die Abbildung, gezeichnet durch das Rechenprogramm ORTEP¹⁰⁾, stellt die räumliche Atomordnung dar, die Ellipsoide begrenzen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%. Der Maßstab der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt.

Diskussion der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eindeutig, daß die Verbindung als 3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure-methylester (7c) vorliegt. Der Abstand S...O-3 ist mit 252 pm jedoch so kurz (Summe der Van-der-Waals-Radien 325 pm), daß eine bindende Wechselwirkung – "No Bond Resonance" – zwischen diesen beiden Atomen angenommen werden kann. Ähnlich kurze S...O-Abstände sind in einer Vielzahl von Verbindungen gefunden worden, in denen eine Carbonyl-, Nitro- oder Nitrosogruppe sich *cis*-ständig

⁸⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

⁹⁾ G. Sheldrick, programs for crystal structure determination, Cambridge 1976.

¹⁰⁾ C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.

(11) zu einem zweifach koordinierten Schwefel einstellen kann ¹¹⁾. Z. B. beträgt der Abstand in 13 244 pm ¹²⁾.

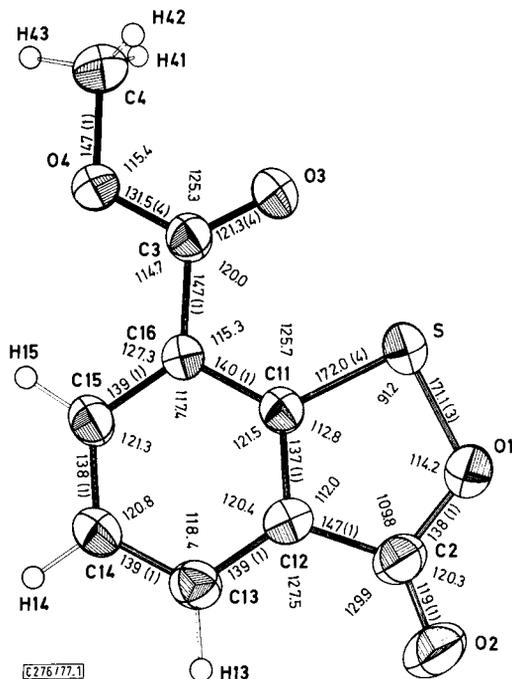
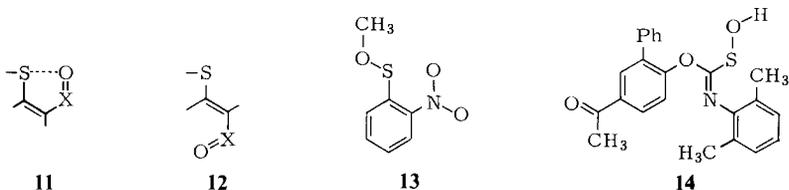


Abb.: Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide der Atome von 7c sowie Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Die Bindungslängen sind teilweise gerundet, die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle. Die Standardabweichung für die Winkel beträgt maximal 0.5°



Begleitet ist eine solche Konfiguration stets von einer erheblichen Erniedrigung z. B. der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum ^{11a)}. Diese beträgt im Vergleich zum entsprechenden *trans*-Isomeren 12 meist 50–100 cm⁻¹. Mit dieser Kenntnis bereitet die Zuordnung der Carbonylschwingungen für 7a (1705, 1650 cm⁻¹) und 7c (1750, 1650 cm⁻¹) keine Schwierigkeiten mehr. Die Bande bei 1650 cm⁻¹ ist demnach der Säure- bzw. Estercarbonylgruppe zuzuordnen, während die Bande oberhalb 1700 cm⁻¹ durch die Ringcarbonylgruppe

¹¹⁾ ^{11a)} N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. **13**, 161 (1971). – ^{11b)} R. Gleiter und R. Gyax, Fortschr. Chem. Forsch. **63**, 49 (1976).

¹²⁾ W. C. Hamilton und S. J. La Placa, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2289 (1964).

verursacht wird. Bei **7a** ist diese wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbildung erniedrigt, denn in THF-Lösung liegt sie bei 1735 cm^{-1} .

Das Molekül ist fast planar, Abweichungen der Atome aus der Ebene des Phenylrings sind in Tab. 2 angegeben. Der Winkel zwischen den Ebenen durch S, O-1, C-11 und C-3, O-3, O-4 beträgt 3.53° .

Der S–O-1-Abstand ist mit 171 pm für **7c** deutlich größer als bei der Sulfensäure **14** (162 pm)¹³⁾ und dem Sulfensäureester **13** (165 pm)¹²⁾, für die Kristalldaten bekannt sind.

Die C–S-Bindungslänge ist mit 172 pm in **7c** gegenüber 177 pm in **13** und 175 pm in **14** etwas verkürzt. Beide Längenänderungen sind wahrscheinlich durch die cyclische Struktur von **7c** bedingt, denn der Winkel C–S–O ist in **7c** mit 91.2° drastisch gegenüber den beiden offenkettigen Verbindungen **13** (100°) und **14** (104°) verkleinert.

Tab. 2. Abweichungen der schweren Atome aus der Ebene durch den Phenylring [pm]

C11	–0.62	S	+1.36	C2	+0.03
C12	+0.97	O1	–2.12	C3	+2.26
C13	–0.52	O2	+0.95	C4	–7.83
C14	–0.30	O3	+8.29		
C15	+0.66	O4	–4.96		
C16	–0.20				

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. – NMR-Spektren: Geräte T-60, EM-360 der Fa. Varian und WP-60 der Fa. Bruker, δ -Skala, bezogen auf TMS als inneren Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 297 an KBr-Preßlingen. – Massenspektren: Gerät CH-7 der Fa. Varian.

2-(Benzylthio)isophthalsäure: Die Darstellung erfolgte analog Lit.¹⁴⁾ Farblose Kristalle, Ausb. 75%, Schmp. $151\text{--}152^\circ\text{C}$ (aus Wasser).

IR: 1690 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 7.57\text{--}7.2$ (A_2B , 3H); 7.1 (s, 5H); 4.07 (s, 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (288.3) Ber. C 62.49 H 4.20 S 11.12 Gef. C 62.44 H 4.17 S 11.10

2-(Benzylsulfanyl)isophthalsäure (**4**): 2.88 g (10 mmol) 2-(Benzylthio)isophthalsäure wurden in 20 ml Essigsäure gelöst, die äquimolare Menge Perhydrol (10 mmol H_2O_2) zugesetzt und die homogene Lösung bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 24 h wurden die ausgefallenen farblosen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.98 g (98%), Schmp. 173 bis 178°C (Zers.).

IR: 1735, 1690 (CO), 980 cm^{-1} (SO). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 7.8\text{--}7.36$ (A_2B , 3H); 7.17 (s, 5H); 4.48 (ABc, 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$ (304.3) Ber. C 59.20 H 3.97 S 10.54 Gef. C 59.28 H 3.97 S 10.62

Umsetzung von **4** mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid: 2.10 g (6.9 mmol) **4** wurden in 30 ml Essigsäure (20% Anhydrid) 3 h unter Rühren auf $100\text{--}110^\circ\text{C}$ erwärmt und der Verlauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel: CHCl_3). Beim Abkühlen kristallisierte **7a** in langen farblosen Nadeln aus. Die Essigsäure wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Chloroform gewaschen und dann aus THF/Petrolether umkristallisiert.

¹³⁾ K. Kato, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 55 (1972).

¹⁴⁾ F. Mayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 588 (1910).

Die Chloroform-Filtrate wurden zur „Trockne“ eingengt, in Ether aufgenommen und mit verd. Kaliumcarbonatlösung **7a**-frei gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wurde der Ether abgezogen und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Auf Zusatz von Petrolether kristallisierte **7b** in großen farblosen Kristallen aus.

Das Verhältnis **7b** zu **6** wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit 1:4 bestimmt.

3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure (7a): Ausb.: 1.00 g (74%), farblose Nadeln, Schmp. 270–280 °C (Zers.).

IR: 1705, 1650 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 8.07\text{--}7.31$ (Multipl.) – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 168.4, 152.5, 132.9, 127.5, 119.8$. – MS (135 °C, 70 eV): $m/e = 196$ (100%), 152 (62), 119 (87), 95 (10), 75 (27).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$ (196.2) Ber. C 48.98 H 2.06 S 16.34 Gef. C 48.73 H 1.99 S 16.17

3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure-benzylester (7b): Ausb. 0.37 g (19%), farblose Kristalle, Schmp. 85–86 °C.

IR: 1750, 1660 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.45\text{--}8.25$ (m, 2H); 7.76 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H); 7.50 (mc, 5H); 5.52 (s, 2H). – MS (70 °C, 70 eV): $m/e = 286$ (40%), 241 (7), 180 (7), 179 (5), 91 (100), 75 (14).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (286.3) Ber. C 62.93 H 3.52 S 11.20 Gef. C 63.02 H 3.44 S 11.30

Essigsäure-benzylester (6) wurde anhand seines IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert.

Methylierung von **7a**

1. 40 mg (0.2 mmol) **7a** wurden in 5 ml wasserfreiem Methanol mit einem Tropfen konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht und die Umsetzung dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Lösung wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand aus wenig THF/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 25 mg (59%) **7c**.

2. 200 mg (1 mmol) **7a** wurden in 5 ml Ether und 1 ml Methanol aufgeschlämmt und solange unter Rühren eine Lösung von Diazomethan in Ether zugesetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte und die gelbe Farbe bestehen blieb. Nachdem sich anfangs eine klare Lösung bildete, fiel noch während der Reaktion **7c** aus. Zusatz von Petrolether vervollständigte die Fällung. Es wurde abgesaugt und aus THF/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 170 mg (80%).

3-Oxo-3H-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure-methylester (7c): Farblose Nadeln, Schmp. 178 bis 180 °C (subl. ab 140 °C).

IR: 1750, 1650 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.05\text{--}7.17$ (m, 3H); 3.93 (s, 3H). – MS (80 °C, 70 eV): $m/e = 210$ (100%), 179 (15), 166 (54), 135 (33), 75 (40).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ (210.2) Ber. C 51.42 H 2.88 S 15.25 Gef. C 50.90 H 2.84 S 15.91

Oxidationsversuche

1 mmol **7a** oder **7c** wurden mit 1 mmol 3-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) in 6 ml Aceton bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 15 min war eine klare Lösung entstanden, die 18 h stehenblieb. Anschließend wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Ether gewaschen, bis keine 3-Chlorbenzoesäure mehr nachzuweisen war. Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether ergab 0.8 mmol (80%) des entsprechenden Sulfinsäurederivates.

1,3-Dioxo-3H-2,1 λ^4 -benzoxathiol-7-carbonsäure (9a): Farblose Kristalle, Schmp. 226–228 °C (subl. ab 200 °C).

IR: 1770, 1680 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 11.7$ (s, breit, 1H); 8.25–7.67 (m, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 165.6, 152.3, 135.2$ (breit), 134.2 (breit), 126.7.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$ (212.2) Ber. C 45.29 H 1.90 S 15.11 Gef. C 45.19 H 1.82 S 15.34

1,3-Dioxo-3H-2,1λ⁴-benzoxathiol-7-carbonsäure-methylester (9b): Farblose Kristalle, Schmp. 152–153°C.

IR: 1790, 1710 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): 8.57–7.87 (m, 3 H); 4.13 (s, 3 H). – MS (70°C, 70 eV): m/e = 226 (41%), 195 (10), 162 (36), 132 (78), 104 (100), 75 (73).

C₉H₆O₅S (226.2) Ber. C 47.79 H 2.67 S 14.17 Gef. C 47.75 H 2.62 S 14.08

2-Mercaptoisophthalsäure (10): 500 mg **7a** (2.5 mmol) wurden mit 850 mg KI (5.1 mmol) in 35 ml Essigsäure gerührt. Sofort begann die Ausscheidung von Iod. Nach 30 min wurde zur Trockne eingengt, in Aceton aufgenommen und mit Natriumthiosulfat gerührt. Nach der Entfärbung wurde zur Trockne eingengt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 250 mg (45%), gelbe Kristalle, Geruch ähnlich wie Thiosalicylsäure, Schmp. 248–250°C.

IR: 2500 (SH), 1675 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 10.8 (s, breit, 3 H); 7.95 bis 6.95 (m, 3 H). – MS (75°C, 70 eV): m/e = 198 (8%), 180 (100), 163 (25), 152 (45), 135 (22).

C₈H₆O₄S (198.2) Ber. C 48.48 H 3.05 S 16.18 Gef. C 48.48 H 2.90 S 16.05

Umesterungsversuche

100 mg (0.5 mmol) **7a** und 75 mg (0.5 mmol) **6** wurden in 2 ml Essigsäure/Essigsäureanhydrid (20%) unter Rühren auf 110–120°C erwärmt. Selbst nach 12 h konnte dünnschichtchromatographisch keine Bildung von **7b** festgestellt werden.

30 mg (0.1 mmol) **7b** wurden in 0.5 ml Essigsäureanhydrid auf 110–120°C erwärmt. Nach 12 h war dünnschichtchromatographisch noch keine Verseifung zu **7a** nachzuweisen.

[276/77]