

Kristall- und Molekülstruktur eines beständigen cyclischen Sulfenylcarboxylats ohne "bond-no bond"-Resonanz-Stabilisierung: 5,7-Di-*tert*-butyl-3*H*-2,1-benzoxathiol-3-on

Bernd Krische^{*)a}, Wolfgang Walter^{*)a} und Gunadi Adiwidjaja^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg^a,

Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, und

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg^b,

Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 21. Januar 1982

Die Titelverbindung **10a** konnte in einer bisher nicht beschriebenen Ringverengungsreaktion dargestellt werden. Die Struktur von **10a** wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu $R = 0.04$ verfeinert. **10a** kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Das Molekül ist im heterocyclischen Teil fast planar. Der Vergleich von **10a** mit dem Sulfenylcarboxylat **3a** und dem Sulfinylcarboxylat **12b** gibt Hinweise auf die Auswirkung von bond-no bond-Resonanz auf die Molekülparameter.

Crystal and Molecular Structure of a Persistent Cyclic Sulfenylcarboxylate without Bond-No Bond-Resonance Stabilization: 5,7-Di-*tert*-butyl-3*H*-2,1-benzoxathiol-3-one

The title compound **10a** was synthesized in a hitherto unknown ring contraction reaction. The structure of **10a** has been determined from X-ray data and refined to $R = 0.04$. **10a** crystallizes in the rhombic space group $Pna2_1$. In the heterocyclic part the molecule is nearly planar. Comparison of **10a** with sulfenylcarboxylate **3a** and sulfinylcarboxylate **12b** indicates the effect of bond-no bond-resonance on molecular parameters.

Offenkettige gemischte Sulfensäure-Carbonsäureanhydride $R^1 - CO - O - SR^2$ sind nur in geringer Zahl synthetisiert worden und erwiesen sich nur dann als thermisch stabil, wenn sie stark elektronenziehende Reste R^2 enthalten^{1,2}). Cyclische Sulfenylcarboxylate ohne stabilisierende Nachbargruppen sind bisher nicht beschrieben worden³), obgleich sie als Zwischenstufe wahrscheinlich sind^{3,4}). Insbesondere, wenn man das umfangreiche Material über das intermediäre Auftreten von analogen cyclischen Sulfoniumverbindungen⁵) und Radikalen⁶) berücksichtigt**).

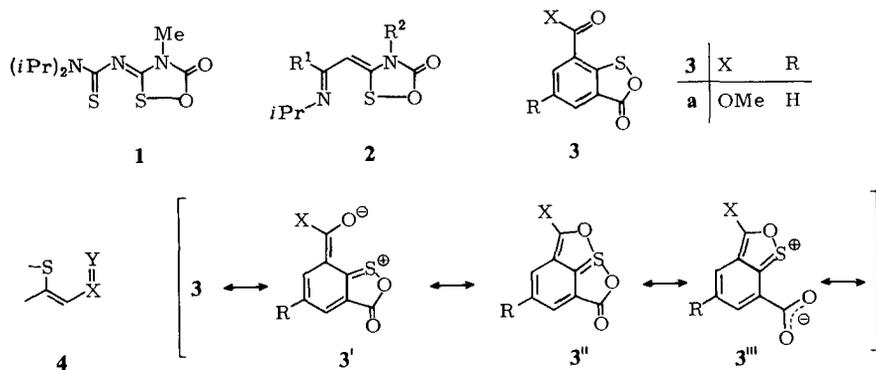
Die Verbindungen **1**, **2** mit der S-O-CO-Gruppierung wurden von Goerdeler et al. durch Cycloaddition von CO_2 an heterocyclische Imine dargestellt⁷). Sie sind jedoch nur unter CO_2 -Überdruck haltbar. Hier, wie auch in den von uns bisher beschriebenen stabilen Sulfenylcarboxylaten **3**^{8,9}), liegt das Strukturelement **4** vor, das Voraussetzung für "bond-no bond"-Resonanz¹⁰) (im weiteren n-Resonanz), d. h. einen Beitrag von Grenzformeln wie z. B. $3' - 3'''$ ist.

*) Neue Adresse: Abteilung für Organische Chemie der Königl. Technischen Hochschule, S-10044 Stockholm.

***) Während der Korrektur stießen wir auf eine Arbeit, in der zwei cyclische Sulfenylcarboxylate beschrieben sind²⁹).

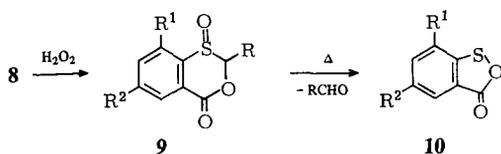
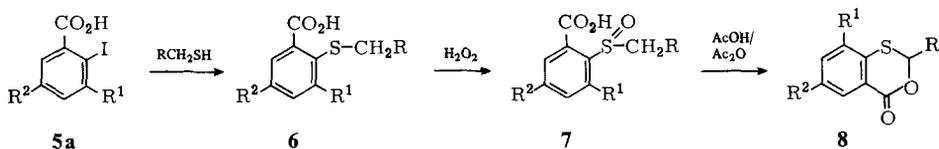
Diese Resonanzstabilisierung wurde als Grund für die Beständigkeit der Verbindungen **3** angesehen^{8,9} und findet unter anderem ihren Ausdruck in der Carbonylfrequenz der Nachbargruppe^{9,10}.

Mit der Titelverbindung **10a** liegt jetzt ein cyclisches Sulfenylcarboxylat vor, das keine derartige *n*-Resonanz hat und dennoch persistent ist.



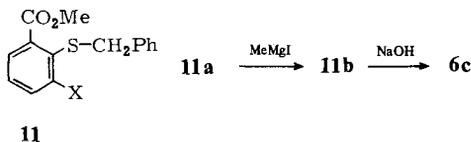
Darstellung der Sulfenylcarboxylate **10**

Ausgehend von der 3,5-Di-*tert*-butyl-2-iodbenzoesäure (**5a**) wurden die 2-(Alkylthio)benzoesäuren **6a, b** dargestellt, deren Oxidation mit H_2O_2 in Eisessig die 2-(Alkylsulfinyl)benzoesäuren **7a, b** ergibt. Die Cyclisierung von **7a, b** in Eisessig/Acetanhydrid

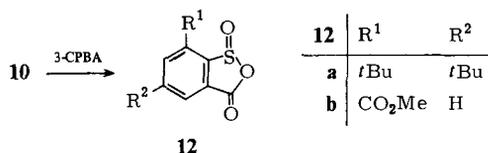


5-10	R^1	R^2	R
a	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Me
b	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ph
c	$-\text{C}(\text{OR}^3)_2\text{Me}_2$	H	Ph

6, 7: $\text{R}^3 = \text{H}$; **8-10:** $\text{R}^3 = \text{Ac}$



	X
a	$-\text{CO}_2\text{Me}$
b	$-\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$



führt jedoch nicht zu einem Benzoxathiol **10a** wie im Fall der 2-(Benzylsulfinyl)isophthalsäure (\rightarrow **12b**)⁹⁾, sondern es entstehen ausschließlich die Benzoxathiine **8a, b**.

7c wurde auf folgendem Wege dargestellt: 2-(Benzylthio)isophthalsäure-dimethylester (**11a**)¹¹⁾ wird mit Methylmagnesiumiodid zu **11b** umgesetzt, wobei nur eine Estergruppe reagiert. Die Verseifung der zweiten Estergruppe liefert dann **6c**. Die Acetylierung der Hydroxylgruppe von **7c** erfolgt beim Erhitzen in Eisessig/Acetanhydrid vermutlich noch vor dem Ringschluß zu **8c**.

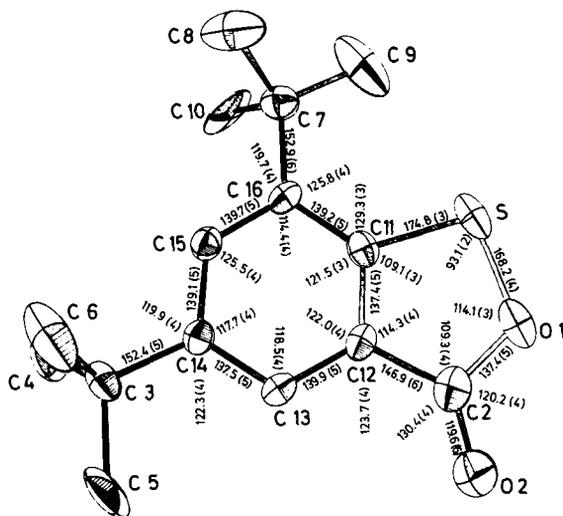
Durch eine neuartige Ringverengungsreaktion¹²⁾ lassen sich **8a – c** dann in Benzoxathiole **10a, c** umwandeln.

10a, c sind stabile Verbindungen, z. B. kann **10a** aus Methanol/Wasser umkristallisiert und sogar destilliert werden. Oxidation von **10a** führt zum Sulfinylcarboxylat **12a**.

Molekülstruktur von **10a***)

Bei den Benzoxathiolen **3** liegt n-Resonanz vor, deren Auswirkung sich außer in den IR-Spektren auch in den Molekülparametern widerspiegelt^{8,9)}. In den Verbindungen **10** besteht eine solche Resonanzmöglichkeit nicht, und wir erwarteten daher von einer Röntgenstrukturanalyse von **10a** nicht nur Daten über das elektronisch ungestörte 2,1-Benzoxathiol-3-on-System, sondern weiteren Aufschluß über n-Resonanz.

Abb. 1 zeigt die räumliche Atomanordnung von **10a**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht mit in die Zeichnung aufgenommen.



Die Röntgenstruktur liefert das erwartete Bild: es handelt sich bei **10a** um 5,7-Di-*tert*-butyl-3*H*-2,1-benzoxathiol-3-on. Das Molekül ist im heterocyclischen Teil fast planar, der Winkel zwischen der Ebene des Benzolringes und der des Fünfringes beträgt 3.3°. Die beiden *tert*-Butylgruppen sind zur Verringerung der sterischen Spannung etwas zu verschiedenen Seiten des Ringes geneigt und derart angeordnet, daß eine Methylgruppe annähernd in der Ringebene liegt, während die beiden anderen jeweils darüber oder darunter plaziert sind (s. Tab. 1).

Tab. 1. Abweichungen aus der Ebene des Benzolringes in **10a** [pm]

Atom	Abweichung	Atom	Abweichung	Atom	Abweichung
S	+10.7	C7	-12.5	C3	+11.8
O1	+8.9	C8	+105.5	C6	+146.9
C2	-0.4	C9	-16.9	C5	-3.4
O2	-7.9	C10	-138.7	C4	-96.1

Die Methylgruppen haben die günstigste Konformation eingenommen, so daß eine C-H-Bindung *anti*-ständig zur C-Arylbindung steht. An C9 führt das dazu, daß die beiden anderen Wasserstoffe in Richtung auf den Schwefel ober- und unterhalb der Ringebene stehen. Die Abstände zum Schwefel betragen 245 bzw. 263 pm und sind damit erheblich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (305 pm).

Die Wechselwirkung der C9-Methylgruppe mit dem Schwefel bewirkt eine sterische Spannung, der das System unter anderem durch die Deformation des Oxathiolringes ausweicht. Der Schwefel wird sowohl aus der Ringebene gedrängt (10.7 pm gegenüber 1.4 pm in **3a**) als auch in Richtung O1, was deutlich in den Winkeln C12-C11-S, C2-C12-C11 und C7-C16-C11 zum Ausdruck kommt.

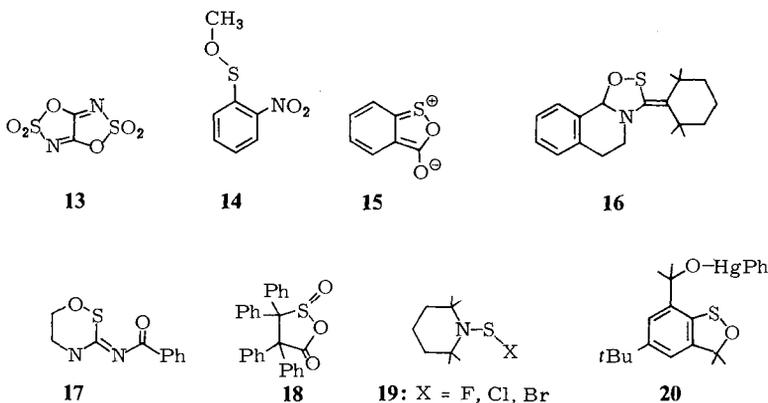
Für die vergleichende Betrachtung sind in Tab. 2 die entscheidenden Bindungslängen und -winkel von **10a**, **3a**⁸⁾ und **12b**⁹⁾ aufgeführt.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **10a**, **3a** und **12b**. Die Bezeichnung für die 7-Methylester **3a** und **12b** ist die gleiche wie für **10a**, außer, daß C7 durch C3 und C9 durch O3 ersetzt werden muß

Bindung	10a	3a	12b	Winkel			
S - C11	174.8 (3)	172.0 (4)	180.6 (3)	C11 S O1	93.1 (2)	91.2 (2)	89.8 (1)
S - O1	168.2 (4)	171.1 (3)	168.4 (3)	S O1 C2	114.1 (3)	114.2 (3)	116.9 (3)
O1 - C2	137.4 (5)	137.9 (5)	137.9 (5)	O1 C2 C12	109.3 (4)	109.8 (3)	109.2 (3)
C2 - O2	119.6 (6)	119.2 (5)	118.4 (5)	C2 C12 C11	114.3 (4)	112.0 (4)	112.8 (3)
S - C9	292	252	281	C12 C11 S	109.1 (3)	112.8 (3)	111.2 (3)
	(245, 263)			C11 C16 C7	125.8 (4)	115.3 (3)	119.8 (3)

Es bestätigt sich, daß die in **3a** gefundene sehr kurze S-C11-Bindung und sehr lange S-O1-Bindung ihre Ursache nicht allein im 2,1-Benzoxathiol-3-on-Heterocyclus hat. Beide Bindungslängen zeigen den Einfluß der Wechselwirkung mit der Estergruppe auf, die am besten durch n-Resonanz beschrieben wird. Insbesondere eine so lange

S–O-Bindung wurde, von hypervalenten Sulfuranen abgesehen¹³⁾, bisher erst einmal, und zwar in der Verbindung **13** gefunden (171.2 pm) und ebenfalls auf n-Resonanz zurückgeführt¹⁴⁾. Daß die S–C11-Bindung in **10a** beträchtlich kürzer als eine C–S-Einfachbindung ist (181 pm¹⁵⁾ oder z. B. 177 pm im Sulfensäureester **14**¹⁶⁾, dürfte seinen Grund in einem Doppelbindungsanteil, beschrieben durch Grenzformel **15**, haben. Damit korrespondiert die verlängerte C2–O2-Bindung. Die Abstände S–C9 in **10a** und S–O3 in **3a** und **12b** sind zwar jeweils deutlich kleiner als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien (385 bzw. 325 pm), aber nur in **3a** kann von einer bindenden Wechselwirkung gesprochen werden⁹⁾. Es muß aber betont werden, daß es sich bei **10a** wegen der sterischen Belastung nicht um ein ungestörtes 2,1-Benzoxathiol-3-on handelt. Die sterische Spannung verursacht nicht nur die Winkelanomalien im Fünf-ring, sondern könnte auch die Bindungslängen, speziell C11–S und S–O1, beeinflussen.



Die thermische und chemische Stabilität von Benzoxathiolonen **10**, z. B. reagiert **10a** nicht mit sekundären Aminen¹⁷⁾, kann nicht auf n-Resonanz wie in den Verbindungen **3** zurückgeführt werden. Entscheidend scheint der große Substituent in 7-Stellung zu sein, der den Schwefel gegen einen nucleophilen Angriff¹⁸⁾ abschirmt. Die sterische Blockierung der Rückseite von per se reaktiven S–X-Schwefelbindungen scheint überhaupt eine ausgezeichnete Möglichkeit zu sein, Verbindungen mit entsprechenden Strukturelementen zu synthetisieren. Als Beispiele seien die Verbindungen **16**¹⁹⁾, **17**²⁰⁾, **18**²¹⁾, **19**²²⁾ und **20**²³⁾ angeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop und Mettler-Gerät Fp. 61. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte T-60, EM-360 der Fa. Varian und R-32 der Fa. Perkin-Elmer; δ -Skala, bezogen auf TMS als inneren Standard, wenn nicht anders angegeben in CDCl₃ als Lösungsmittel. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker-Geräte WP 60. Protonenentkoppelte Spektren mit TMS als innerem Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer Modelle 297 und 421 (KBr-Preßlinge). Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die isolierte Substanz.

Die Darstellung der 2-(Alkylthio)benzoesäuren **6a**, **b** erfolgte analog Lit.²⁴ Die Oxidation von **10a** zu **12a** sowie von **6a** – **c** zu den Sulfinylderivaten **7a** – **c** und deren Cyclisierung zu **8a** – **c** wurde wie beschrieben⁸⁾ vorgenommen. Die Oxidation von **8a** – **c** zu **9a** – **c** und die Ringverengung zu **10a**, **c** wurden nach Lit.¹²⁾ durchgeführt. Die Umsetzung des Diesters **11a** mit Methylmagnesiumiodid zu **11b** erfolgte analog Lit.²⁵⁾ und die Verseifung von **11b** zu **6c** mittels 10proz. Natronlauge.

3,5-Di-*tert*-butyl-2-(ethylthio)benzoesäure (6a): Farblose Kristalle; Ausb. 67%, Schmp. 142 – 143 °C. – IR: 1692 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 12.17 (s, 1H); 7.60 (s, 2H); 2.93 (q, 2H); 1.58 (s, 9H); 1.33 (s, 9H); 1.26 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz).

C₁₇H₂₆O₂S (294.5) Ber. C 69.33 H 8.92 S 10.89 Gef. C 69.45 H 8.87 S 11.09

2-(Benzylthio)-3,5-di-*tert*-butylbenzoesäure (6b): Farblose Kristalle; Ausb. 82%, Schmp. 113 – 115 °C. – IR: 1660 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 10.28 (s, br., 1H); 7.63 (s, 2H); 7.23 (mc, 5H); 4.12 (s, 2H); 1.58 (s, 9H); 1.36 (s, 9H).

C₂₂H₂₈O₂S · H₂O (356.6) Ber. C 70.54 H 8.09 S 8.56 Gef. C 70.26 H 8.04 S 8.40

3,5-Di-*tert*-butyl-2-(ethylsulfinyl)benzoesäure (7a): Farblose Kristalle; Ausb. 89%, Schmp. 155 – 156 °C. – IR: 1725 (CO), 997 cm⁻¹ (SO). – ¹H-NMR: δ = 13.11 (s, 1H); 7.92 (d, 1H); 7.65 (d, 1H), *J* = 2.2 Hz; 3.99 – 3.58 (m, 1H); 3.17 – 2.75 (m, 1H); 1.54 (s, 9H); 1.46 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz); 1.35 (s, 9H).

C₁₇H₂₆O₃S (310.5) Ber. C 65.76 H 8.46 S 10.33 Gef. C 65.76 H 8.13 S 10.49

2-(Benzylsulfinyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzoesäure (7b): Farblose Kristalle; Ausb. 84%, Schmp. 171 – 173 °C. – IR: 1710/1650 (CO), 1035 cm⁻¹ (SO). – ¹H-NMR: δ = 8.61 (s, br., 1H); 7.90 (d, 1H); 7.63 (d, 1H), *J* = 2.3 Hz; 7.33 (s, 5H); 5.04 (d, 1H); 4.24 (d, 1H), *J* = 13 Hz; 1.47 (s, 9H); 1.35 (s, 9H).

C₂₂H₂₈O₃S · H₂O (372.6) Ber. C 67.65 H 7.76 S 8.21 Gef. C 67.98 H 7.74 S 8.18

6,8-Di-*tert*-butyl-2-methyl-4*H*-3,1-benzoxathiin-4-on (8a): Farblose Kristalle; Ausb. 92%, Schmp. 112 – 113 °C. – IR: 1722 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 8.13 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), *J* = 2.2 Hz; 5.56 (q, 1H), 1.82 (d, 3H), *J* = 6.4 Hz; 1.51 (s, 9H); 1.37 (s, 9H). – ¹³C-NMR: δ = 165.5 (C-4); 133.7 (C-9); 125.6 (C-10); 128.6 (C-5); 148.8 (C-6); 127.2 (C-7); 146.9 (C-8); 77.9 (C-2); 20.2 (Me an C-2); 36.6 (C-*t*-Bu an C-6); 31.1 (Me-*t*-Bu an C-6); 34.8 (C-*t*-Bu an C-8); 30.0 (Me-*t*-Bu an C-8).

C₁₇H₂₄O₂S (292.5) Ber. C 69.81 H 8.29 S 10.96 Gef. C 69.62 H 8.34 S 11.01

6,8-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-4*H*-3,1-benzoxathiin-4-on (8b): Farblose Kristalle; Ausb. 20%, Schmp. 170 – 172 °C. – IR: 1707 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 8.13 (d, 1H), 7.69 (d, 1H), *J* = 2.3 Hz; 7.63 – 7.28 (m, 5H); 6.38 (s, 1H); 1.48 (s, 9H); 1.35 (s, 9H).

C₂₂H₂₆O₂S (354.5) Ber. C 74.52 H 7.41 S 9.04 Gef. C 74.46 H 7.73 S 8.93

6,8-Di-*tert*-butyl-2-methyl-4*H*-3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid (9a): Zu 730 mg **8a** (2.5 mmol) und 925 mg 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure (2.5 mmol) wurden unter Rühren und Kühlen mit Wasser (ca. 15 °) 20 ml Aceton gegeben. Nach beendeter Reaktion (3 h, DC) wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen und 3-Chlorbenzoesäure mit gesättigter NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Nach Waschen und Trocknen (Na₂SO₄) wurde der Ether i. Vak. abgezogen. Es verblieben 750 mg **9a** (97%). Nach Umkristallisieren aus wenig CH₂Cl₂/Petrolether (30 – 50 °C) wurden farblose Nadeln vom Schmp. 140 – 141 °C erhalten. – IR: 1732 (CO), 1055 cm⁻¹ (SO). – ¹H-NMR: δ = 8.19 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), *J* = 2.1 Hz; 5.17 (q, 1H), 1.89 (s, 3H), *J* = 6.7 Hz; 1.60 (s, 9H); 1.37 (s, 9H). – ¹³C-NMR: δ = 163.0 (C-4); 137.8 (C-9); 125.0 (C-10); 129.0 (C-5); 156.6 (C-6); 128.2 (C-7); 149.8 (C-8); 84.5 (C-2); 17.0 (Me

an C-2); 37.0 (C-*t*-Bu an C-6); 30.9 (Me-*t*-Bu an C-6); 35.6 (C-*t*-Bu an C-8); 32.9 (Me-*t*-Bu an C-8). $C_{17}H_{24}O_3S$ (308.5) Ber. C 66.19 H 7.86 S 10.39 Gef. C 66.35 H 8.04 S 10.36

6,8-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-4*H*-3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid (**9b**): Nicht isoliert.

5,7-Di-*tert*-butyl-3*H*-2,1-benzoxathiol-3-on (**10a**): 500 mg **9a** (1.62 mmol) wurden in 5 ml $CHCl_3$ unter Rückfluß gekocht, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr festgestellt werden konnte (1 h). Es wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand, 425 mg **10a** (99%), aus CH_2Cl_2 /Petrolether (30–50°C) umkristallisiert; farblose Kristalle mit Schmp. 60°C. – IR: 1752 cm^{-1} ($CHCl_3$ 1740 cm^{-1}). – 1H -NMR: δ = 7.90 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), J = 1.9 Hz; 1.39 (s, 9H); 1.38 (s, 9H). – ^{13}C -NMR: δ = 169.1 (C-3); 144.3 (C-8); 115.7 (C-9); 129.9 (C-4); 150.6 (C-5); 122.4 (C-6); 142.3 (C-7); 35.8 (C-*t*-Bu an C-5); 31.2 (Me-*t*-Bu an C-5); 34.8 (C-*t*-Bu an C-7); 29.6 (Me-*t*-Bu an C-7).

$C_{15}H_{20}O_2S$ (264.4) Ber. C 68.13 H 7.64 S 12.13 Gef. C 68.13 H 7.71 S 12.20

5,7-Di-*tert*-butyl-3*H*-2,1-benzoxathiol-3-on-1-oxid (**12a**): 530 mg **10a** (2.0 mmol) und 410 mg 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure (2.0 mmol) wurden in 10 ml Aceton bei Raumtemp. gelöst und gerührt. Nach 4 h wurde zur Trockne eingengt, in 3 ml Chloroform aufgenommen und 3-Chlorbenzoesäure chromatographisch (Kieselgel 8 cm/1.5 cm) mit CH_2Cl_2 als Elutionsmittel abgetrennt. Nach Einengen i. Vak. blieb ein Öl zurück, das nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen erstarrte; Ausb. 560 mg (99%), Schmp. 68–69°C. – IR: 1792 (CO), 1160 cm^{-1} (SO). – 1H -NMR: δ = 7.94 (s, 2H); 1.58 (s, 9H); 1.41 (s, 9H). – ^{13}C -NMR: δ = 166.1 (C-3); 147.3 (C-8); 123.8 (C-9); 132.0 (C-4); 158.1 (C-5); 123.6 (C-6); 150.5 (C-7); 35.6 (C-*t*-Bu an C-5); 31.1 (Me-*t*-Bu an C-5); 37.3 (C-*t*-Bu an C-7); 32.0 (Me-*t*-Bu an C-7).

$C_{15}H_{20}O_3S$ (280.4) Ber. C 64.25 H 7.20 S 11.43 Gef. C 63.83 H 7.14 S 11.33

2-(Benzylthio)-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)benzoesäure-methylester (**11b**): Farbloses Öl; Ausb. 59%. – IR (Film): 3450 (OH), 1725 cm^{-1} (CO). – 1H -NMR: δ = 7.61–7.06 (m, 8H); 4.80 (s, br., 1H); 4.10 (s, 2H); 3.87 (s, 3H); 1.63 (s, 6H).

$C_{18}H_{20}O_3S$ (316.4) Ber. C 68.33 H 6.37 S 10.13 Gef. C 68.66 H 6.40 S 10.34

2-(Benzylthio)-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)benzoesäure (**6c**): Farblose Kristalle; Ausb. 72%, Schmp. 135–136°C. – IR: 1695 cm^{-1} (CO). – 1H -NMR: δ = 8.47 (s, br., 2H); 7.77–7.06 (m, 8H); 4.23 (s, 2H); 1.72 (s, 6H).

$C_{17}H_{18}O_3S$ (302.4) Ber. C 67.52 H 6.00 S 10.60 Gef. C 66.92 H 6.00 S 10.45

2-(Benzylsulfinyl)-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)benzoesäure (**7c**): Farblose Kristalle; Ausb. 57%, Schmp. 110–120°C (Zers.). – IR: 1698 (CO), 991 cm^{-1} (SO). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 7.30 (s, 3H); 7.24 (s, 5H); 5.84 (s, br., 1H); 4.67 (ABC, 2H); 1.63 (s, 3H); 1.48 (s, 3H).

$C_{17}H_{18}O_4S$ (318.4) Ber. C 64.13 H 5.70 S 10.07 Gef. C 64.20 H 5.89 S 9.84

8-(1-Acetoxy-1-methylethyl)-2-phenyl-4*H*-3,1-benzoxathiin-4-on (**8c**): Farblose Kristalle; Ausb. 30%, Schmp. 162–163°C. – IR: 1733 cm^{-1} (CO). – 1H -NMR: δ = 7.29–7.15 (m, 1H); 6.84–6.34 (m, 7H); 5.66 (s, 1H); 1.74 (s, 3H); 1.62 (s, 6H).

$C_{19}H_{18}O_4S$ (342.4) Ber. C 66.64 H 5.31 S 9.36 Gef. C 67.01 H 5.32 S 9.20

8-(1-Acetoxy-1-methylethyl)-2-phenyl-4*H*-3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid (**9c**): Farblose Kristalle; Ausb. 81%, Schmp. 112–114°C. – IR: 1735 (CO), 1065 cm^{-1} (SO). – 1H -NMR: δ = 8.21 (dd, 1H); 7.85–7.72 (m, 2H); 7.66–7.36 (m, 5H); 6.20 (s, 1H); 2.01 (s, 3H); 1.86 (s, br., 6H).

$C_{19}H_{18}O_5S$ (358.4) Ber. C 63.66 H 5.07 S 8.94 Gef. C 63.63 H 5.05 S 9.13

7-(1-Acetoxy-1-methylethyl)-3*H*-2,1-benzoxathiol-3-on (**10c**): Farblose Kristalle; Ausb. 93%, Schmp. 135–137°C. – IR: 1750/1738 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 7.95 (dd, 1H); 7.59–7.42 (m, 2H); 2.20 (s, 3H); 1.86 (s, 6H).

C₁₁H₁₂O₄S (240.3) Ber. C 54.98 H 5.04 S 13.34 Gef. C 57.27 H 4.71 S 11.92

Röntgenstrukturanalyse von 10a

Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe: Geeignete Kristalle von **10a** konnten durch Kristallisation aus Methanol/Wasser (1:1) erhalten werden (Größe: 0.35 × 0.32 × 0.43 mm). Die Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen deuteten auf die rhombische Raumgruppe *Pna*₂ bzw. *Pnma* hin. Die erstere wurde später durch die Intensitätsstatistik und die Kristallstruktur bestätigt.

Tab. 3. Atomparameter (mit 10⁴ multipliziert) in der Kristallstruktur von **10a**. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen des zugehörigen Parameterwertes. Die Parameter *U* der anisotropen Temperaturfaktoren 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	436(1)	2454(1)	6957(0)	746(8)	511(7)	822(10)	84(9)	-31(10)	-231(8)
O1	1305(4)	1972(2)	8098(4)	835(28)	469(19)	884(30)	160(23)	-38(17)	-177(21)
O2	2936(4)	2365(3)	9390(4)	998(32)	628(24)	739(27)	309(23)	-141(28)	-22(24)
C11	1379(4)	3580(3)	6968(5)	370(24)	385(24)	473(29)	-4(29)	46(29)	-39(20)
C12	2337(5)	3539(3)	7849(4)	476(29)	323(23)	393(28)	68(23)	73(24)	52(22)
C13	3282(5)	4320(3)	8039(5)	424(29)	428(26)	374(30)	20(26)	-18(26)	64(22)
C14	3251(4)	5145(3)	7310(4)	396(27)	344(24)	411(29)	-25(22)	19(22)	24(19)
C15	2238(5)	5174(4)	6453(5)	502(29)	345(26)	383(30)	47(23)	9(28)	23(25)
C16	1252(5)	4425(4)	6254(5)	424(28)	417(28)	370(27)	6(25)	-16(24)	81(24)
C2	2289(6)	2609(4)	8547(6)	630(34)	495(31)	636(38)	80(32)	86(32)	41(28)
C3	4309(5)	5993(4)	7388(5)	502(29)	441(28)	540(36)	1(24)	-5(26)	-118(22)
C4	3597(5)	7015(4)	7453(5)	956(31)	368(37)	1121(35)	11(30)	-125(28)	-129(28)
C5	5229(7)	5888(4)	8456(7)	899(47)	652(32)	1140(57)	99(33)	-335(51)	-357(31)
C6	5182(7)	5976(5)	6286(7)	921(54)	1237(43)	1013(68)	-363(42)	398(55)	-594(39)
C7	143(8)	4590(7)	5327(7)	510(53)	636(71)	510(67)	31(52)	-93(54)	4(51)
C8	806(9)	4764(9)	4132(6)	1048(64)	1680(85)	564(46)	102(53)	-178(47)	26(71)
C9	-849(12)	3758(8)	5213(12)	1405(77)	1339(96)	1842(109)	567(78)	-1100(83)	-611(75)
C10	-625(10)	5564(8)	5632(7)	1114(62)	1609(85)	833(59)	-282(50)	-447(51)	818(64)
Atom	X	Y	Z	U					
H13	3850(40)	4269(30)	8670(40)	0.03(1)					
H15	2125(50)	5704(40)	5917(50)	0.06(2)					
H41	2972(70)	7028(40)	8232(70)	0.10(3)					
H42	2944(70)	7086(40)	6694(70)	0.14(3)					
H43	4318(70)	7636(40)	7475(70)	0.12(2)					
H51	5845(70)	5208(50)	8461(70)	0.15(2)					
H52	4606(70)	5915(50)	9236(70)	0.08(2)					
H53	5896(70)	6541(50)	8429(70)	0.12(2)					
H61	5683(80)	5248(70)	6301(70)	0.12(3)					
H62	5945(80)	6566(70)	6370(70)	0.12(2)					

Die aus den Aufnahmen erhaltenen vorläufigen Gitterkonstanten konnten mit Hilfe der auf dem Einkristalldiffraktometer (Fa. Hilger and Watts) gemessenen θ -Werte verfeinert werden. Es ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{ll}
 a = 971.7 \pm 0.1 \text{ pm} & V = 1.473 \cdot 10^9 \text{ pm}^3 \\
 b = 1323.0 \pm 0.3 \text{ pm} & d_x = 1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\
 c = 1145.5 \pm 0.2 \text{ pm} & \text{Raumgruppe} = Pna2_1; Z = 4
 \end{array}$$

Die Intensitäten wurden mit dem oben genannten Einkristalldiffraktometer im Bereich $\theta \leq 23^\circ$ unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Die Auswertung geschah mit Hilfe des Rechenprogramms von Eck²⁶⁾, wobei auf die Absorptionskorrektur verzichtet wurde. Die Anzahl der für die Strukturverfeinerung verwendeten Strukturamplituden betrug 1093.

Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte nach der Direktmethode mit Hilfe des Rechenprogramms MULTAN²⁷⁾. Alle Lagen der Nicht-Wasserstoffatome ließen sich bestimmen. Nach der Verfeinerung²⁸⁾ dieser Atomparameter konnten die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese²⁸⁾ lokalisiert werden.

Die abschließende Verfeinerung erfolgte mit der Einschränkung, daß die Wasserstoffatome der Methylgruppen nur als starre Gruppe freigegeben wurden, und konvergierte auf einen R -Wert von 0.040 ($R_w = 0.035$).

Die verfeinerten Ortsparameter und Temperaturfaktoren sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

- 1) R. E. Putnam und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6526 (1957).
- 2) A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **102**, 77 (1969).
- 3) L. Field, P. M. Giles und D. L. Tuleen, J. Org. Chem. **36**, 623 (1971).
- 4) J. P. Danehy und M. Y. Oester, J. Org. Chem. **32**, 1491 (1967).
- 5) D. Landini, A. M. Maia und F. Rolla, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1288; T. Numata und S. Oae, Tetrahedron **32**, 2699 (1976); F. Ruff, I. Kapovits, J. Rabáí und A. Kucsman, ebenda **34**, 2767 (1978); R. S. Glass, J. R. Duchek, J. T. Klug und G. S. Wilson, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7349 (1977).
- 6) D. L. Tuleen, W. G. Bentrude und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1938 (1963); W. Nakanishi, S. Koike, M. Inoue, Y. Ikeda, H. Iwamura, Y. Imahashi, H. Kihara und M. Iwai, Tetrahedron Lett. **1977**, 81; C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7753 (1980).
- 7) J. Goerdeler, R. Büchler und S. Sólyom, Chem. Ber. **110**, 285 (1977).
- 8) W. Walter, B. Krische, G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. **111**, 1685 (1978).
- 9) W. Walter, B. Krische und G. Adiwidjaja, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 14.
- 10) N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. **13**, 161 (1971); R. Gleiter und R. Gygax, Fortschr. Chem. Forsch. **63**, 49 (1976).
- 11) W. Walter, B. Krische und J. Voß, J. Chem. Res. (M) **1978**, 4101.
- 12) B. Krische und W. Walter, Chem. Ber. **116** (1983), im Druck.
- 13) W. Y. Lam, E. N. Duesler und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **103**, 127 (1981).
- 14) H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann und B. Dederer, Angew. Chem. **91**, 243 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 223 (1979).
- 15) V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 37 (1941).
- 16) W. C. Hamilton und S. J. La Placa, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2289 (1964).
- 17) B. Krische und W. Walter, in Vorbereitung.
- 18) R. E. Rosenfield jr., R. Parthasarathy und J. D. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4860 (1977).
- 19) E. Schaumann, J. Ehlers und U. Behrens, Angew. Chem. **90**, 480 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 455 (1978).
- 20) S. Sólyom, P. Sohár, L. Toldy, A. Kálmán und L. Párkányi, Tetrahedron Lett. **1977**, 4245.
- 21) H. Kohn, P. Charumilind und S. Simonsen, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5431 (1979).
- 22) G. V. Roeschenthaler und R. Starke, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 721 (1977).
- 23) P. H. W. Lau, Ph. D. Thesis, Univ. Illinois (USA) 1979.
- 24) F. Mayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 584 (1910).
- 25) L. J. Adzima und J. C. Martin, J. Org. Chem. **42**, 4006 (1977).
- 26) J. Eck, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Univ. Hamburg, unveröffentlichte Programme.
- 27) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- 28) G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1977.
- 29) C.-E. Hagberg, O. Bohman und C. Engdahl, Tetrahedron Lett. **1972**, 3689.