

Cyclische Sulfenylcarboxylate aus 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxiden. Eine neue Ringverengungsreaktion

Bernd Krische^{*)} und Wolfgang Walter^{*}

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

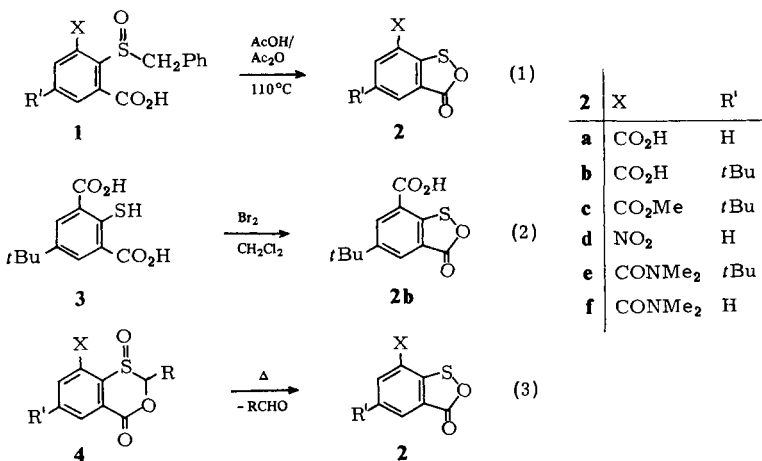
Eingegangen am 30. August 1982

4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxide **4** spalten beim Erwärmen Aldehyde ab und gehen, bei entsprechender Substitution in 8-Stellung, unter Ringverengung in 3*H*-2,1-Benzoxathiol-3-one **2** bzw. 3*H*-1,2-Benzisothiazol-3-one **8** über. Die Substituentenabhängigkeit und der Mechanismus der Reaktion werden diskutiert.

Cyclic Sulfenylcarboxylates from 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-one 1-Oxides. A New Ring Contraction Reaction

4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-one 1-oxides **4** eliminate aldehydes on heating. Corresponding to the substituent in 8-position, ring contraction occurs to give 3*H*-2,1-benzoxathiol-3-ones **2** or 3*H*-1,2-benzisothiazol-3-ones **8**. The dependance on substituents and the mechanism of the reaction are discussed.

Cyclische Sulfenylcarboxylate vom 3*H*-2,1-Benzoxathiol-3-on-Typ **2** waren bisher nach zwei Methoden zugänglich: Durch die von uns gefundene Cyclisierung (1) von 2-(Benzylsulfinyl)isophthalsäuren^{1,2)} **1** (X = CO₂H) und die von *Lau* und *Martin* durchgeführte oxidative Cyclisierung (2) von 5-*tert*-Butyl-2-mercaptoisophthalsäure (3)³⁾. Die hier beschriebene Ringverengungsreaktion (3) von 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxiden **4** macht weitere – durch Reaktion (1) nicht darstellbare 3*H*-2,1-Benzoxathiol-3-one **2** zugänglich**).

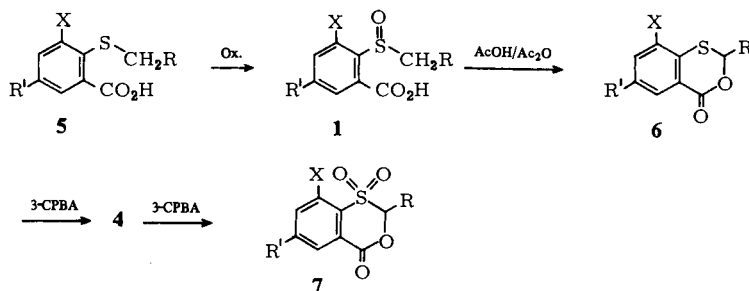


^{*)} Neue Adresse: Abteilung für Organische Chemie der Königl. Technischen Hochschule, S-10044 Stockholm.

^{**)} Ob diese Verbindungen nach (2) darstellbar sind, wurde nicht geprüft.

Darstellung der 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxide 4

Die Oxidation der 2-(Alkylthio)benzoesäuren **5** ergibt die 2-(Alkylsulfinyl)benzoesäuren **1**, deren Cyclisierung in Essigsäure/Acetanhydrid zu den 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-onen **6** führt.



1, 4, 5, 6, 7				4, 6, 7			
	X	R	R'		X	R	R'
a	H	H	H	p	CN	Me	<i>t</i> Bu
b	H	Ph	H	q	CO ₂ Me	Me	H
c	Me	Me	<i>t</i> Bu	r	CO ₂ Me	H	H
d	Me	Ph	<i>t</i> Bu	s	CONMe ₂	Me	H
e	<i>t</i> Bu	Me	<i>t</i> Bu	t ^{d)}	CONMePh	Me	<i>t</i> Bu
f	<i>t</i> Bu	Ph	<i>t</i> Bu	u ^{d)}	CONH <i>t</i> Bu	Ph	H
g	OMe	Me	<i>t</i> Bu	v	CONH <i>t</i> Bu	Me	H
h	OMe	Ph	<i>t</i> Bu	w ^{d)}	CONH ₂	Me	<i>t</i> Bu
i	NO ₂	Me	H	x ^{d)}	CONHMe	Me	<i>t</i> Bu
j ^{a)}	C(OR ^{II})Me ₂	Ph	H	y	CONHAc	Me	<i>t</i> Bu
k ^{b)}	CO ₂ H	Me	<i>t</i> Bu	z ^{e)}	CONHAr	Me	<i>t</i> Bu
l ^{b)}	CO ₂ H	H	H				
m	CO ₂ H	Me	H	6			
n	CONMe ₂	Me	<i>t</i> Bu	ä	COCl	Me	H
o ^{c)}	CO ₂ Me	Me	<i>t</i> Bu	ö	COCl	Ph	H
				ü	COCl	Me	<i>t</i> Bu

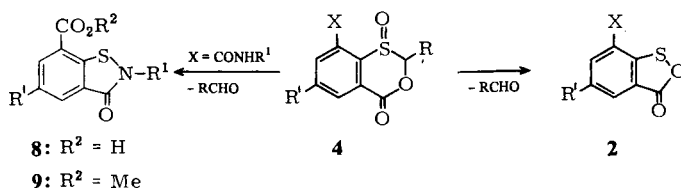
^{a)}j: **1, 5**, R^{II} = H; **6, 4**, R^{II} = Ac. - ^{b)}k, l: nur **1, 5, 6**. - ^{c)}o wurde nicht dargestellt, da **1o** durch partielle Verseifung des entsprechenden Dimethylesters zugänglich war (s. exp. Teil). - ^{d)}Diese Verbindungen **4** konnten nicht gefaßt werden, sie wandelten sich während der Aufarbeitung in **2** bzw. **8** um. - ^{e)}z: Ar = 4-NO₂C₆H₄.

(Benzylsulfinyl)benzoesäuren, die eine Carbonyl- oder Nitrogruppe in 3-Stellung tragen, reagieren nach (1) zu 3*H*-2,1-Benzoxathiol-3-onen **2**, während sich primäre und sekundäre 2-(Alkylsulfinyl)isophtalsäuremonoamide genau wie die Diamide²⁾ zu 3*H*-1,2-Benzisothiazol-3-onen cyclisieren. Die 4-Oxo-4*H*-3,1-benzoxathiin-8-carbonsäuren **6k – m** können über die Säurechloride **6ä, ö, ü** weiter derivatisiert werden. Auf diesem Wege wurden **6q – z** erhalten.

Das 8-Carbonitril **6p** entsteht bei der Acetylierung von **6w** mit Acetanhydrid in einer für primäre Amide üblichen Nebenreaktion⁴⁾. Die Oxidation **6** → **4** mit 3-Chlorperbenzoesäure (3-CPBA) in Aceton bei Raumtemperatur ist unproblematisch. Es gelang jedoch nicht immer, die Sulfoxide zu isolieren, da die Ringverengungsreaktion teilweise schon bei der Aufarbeitung erfolgte. Diese Sulfoxide konnten daher nur spektroskopisch im Gemisch mit den Reaktionsprodukten charakterisiert werden. Als Nebenprodukte entstanden in einigen Fällen die Sulfone **7**, die chromatographisch abgetrennt werden konnten.

Ringkontraktion von 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxiden **4**

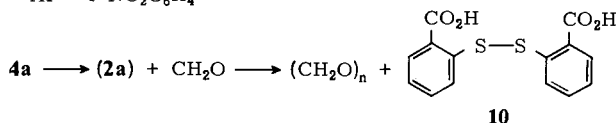
Die 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxide **4** spalten beim Erwärmen Aldehyde ab und gehen unter Ringverengung in 3*H*-2,1-Benzoxathiol-3-one **2** oder 3*H*-1,2-Benzisothiazol-3-one **8** über. Insbesondere bei den 8-Carboxamiden erfolgt die Aldehydabspaltung schon bei Raumtemperatur.



8, 9	R ¹	R ¹
a	<i>t</i> Bu	H
b	H	<i>t</i> Bu
c	Me	<i>t</i> Bu
d	Ac	<i>t</i> Bu
e	Ar	<i>t</i> Bu

Ar = 4-NO₂C₆H₄

2	X	R ¹
g	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
h	C(OAc)Me ₂	H
i	CO ₂ Me	H
k	CONMePh	<i>t</i> Bu



Es zeigte sich, daß die Reaktion entscheidend vom Substituenten X beeinflusst wird und nicht nur wegen der Bildung verschiedener Heterocyclen **2** oder **8**. Zur vollständigen Charakterisierung wurden die Carbonsäuren **8** mit Diazomethan in ihre Methylester **9** übergeführt.

Bei kleinen Substituenten X (H, Me, OMe, CN) versagt die Methode. In siedendem Chloroform setzt keine Reaktion ein, und wenn die Sulfoxide bei höherer Temperatur gehalten werden (z. B. DMSO bei 110°C), tritt zwar der Aldehyd auf, der sowohl durch seinen Geruch als auch ¹H-NMR-spektroskopisch leicht zu erkennen ist, aber es entstehen dunkelgefärbte komplexe Gemische. Deren Auftrennung und die Identifizierung der Komponenten gelang nur unvollständig. Es ist daher nicht auszuschließen, daß sich auch in diesen Fällen die Fünfringheterocyclen **2** gebildet haben, die jedoch

unter den vorliegenden Bedingungen nicht stabil waren und sich zersetzten. Z. B. konnte nach zehnstündigem Erhitzen von **4a** in [D₆]DMSO auf 110°C keine Ausgangsverbindung mehr festgestellt werden. Neben Polyformaldehyd, der sich als farbloser Niederschlag oberhalb der Reaktionslösung niedergeschlagen hatte, konnte 2,2'-Dithiodibenzoesäure (**10**) nachgewiesen werden, die als Zersetzungsprodukt von 3-Oxo-3*H*-2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure (**2a**) zu erwarten ist^{5,6}.

In Tab. 1 sind die durchgeführten Reaktionen mit den entstandenen Produkten aufgeführt.

Tab. 1. Ringverengungsreaktionen von 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxiden **4**

4a → 10 + (CH ₂ O) _n	4o → 2c + MeCHO
4b → ? + PhCHO	4p ^{b)} →
4c → ? + MeCHO	4q → 2i + MeCHO
4d → ? + PhCHO	4r → 2i + CH ₂ O
4e → 2g + MeCHO	4s → 2f + MeCHO
4f → 2g + PhCHO	4t → 2k + MeCHO
4g → ? + MeCHO	4u → 8a + PhCHO
4h → ? + PhCHO	4v → 8a + MeCHO
4i → 2d + MeCHO	4w → 8b + MeCHO
4j → 2h + PhCHO	4x → 8c + MeCHO
4m → 2a + MeCHO	4y → 8d + MeCHO
4n ^{a)} →	4z → 8e + MeCHO

a) **4n** zeigt ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten, über das wir gesondert berichten werden. –

b) Reagierte unter den Versuchsbedingungen nicht.

Zum Mechanismus der Ringkontraktion

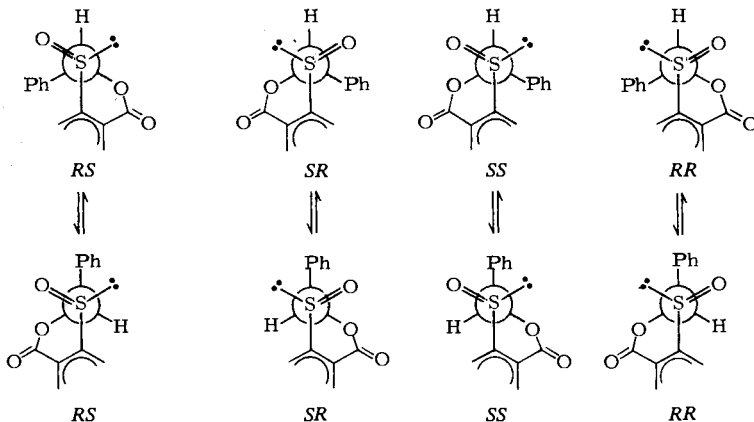
Das C-2-Atom der 2-substituierten 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-one **6** ist asymmetrisch. Daher entstehen bei der Oxidation diastereomere Sulfoxide, die sich in ihren ¹H-NMR-Spektren deutlich unterscheiden*) und deren chromatographische Trennung bei einigen Vertretern **4** gelang. Dabei handelt es sich jeweils um das racemische Gemisch der Enantiomeren.

In Schema 1 sind für **4b** die möglichen Isomeren, einschließlich der Konformeren des Oxathiinringes, angegeben.

Die Enantiomerenpaare unterscheiden sich insofern, als nur im *RR/SS*-Isomeren der Wasserstoff eine *anti*-Stellung zum freien Elektronenpaar einnehmen kann. Dieses Proton absorbiert bei höherer Feldstärke, wie aus Untersuchungen zur Zuordnung von ¹H-NMR-Signalen diastereomerer Sulfoxide hervorgeht⁷⁻¹⁰. Außerdem entsteht bei der Oxidation überwiegend die sterisch günstigere Form, und das ist meistens das *RR/SS*-Racemat¹¹).

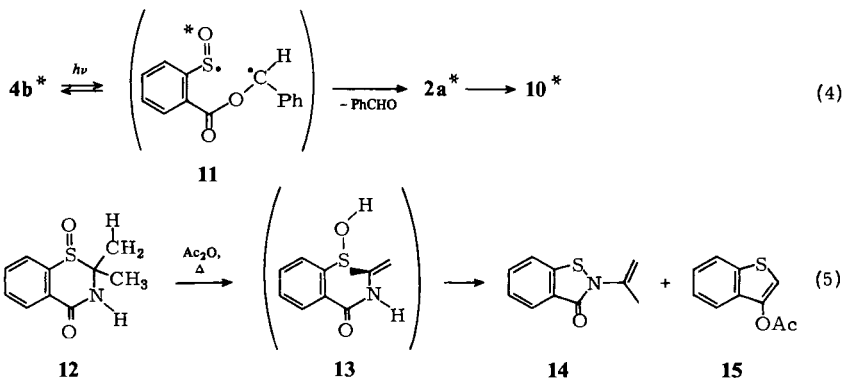
Bei dem hier untersuchten thermischen Zerfall der Benzoxathiinsulfoxide **4** zeigte sich, daß die Diastereomeren unterschiedlich schnell reagieren. Besonders auffällig ist dies bei den langsam reagierenden Verbindungen. Z. B. bleibt beim Erhitzen von **4h** in

*) Im ¹H-NMR-Spektrum von **4b** werden für das Proton an C-2 zwei Singulets bei δ = 5.93 und 6.10 gefunden. Beim Sulfid **6b** liegt das entsprechende Signal bei δ = 6.40 und beim Sulfon **7b** bei δ = 6.30.

Schema 1. Isomeren von **4b** in Richtung der S-C-2-Achse gesehen

[D₆]DMSO auf 100°C nach einiger Zeit das Isomere mit $\delta = 6.04$ für das Proton an C-2 zurück, während sich das andere Isomere ($\delta = 6.70$ ppm) zu Benzaldehyd und nicht weiter bekannten Produkten zersetzt.

Ein ähnliches Verhalten wurde von *Larsen et al.* bei der Photolyse von ¹⁸O-markiertem Sulfoxid **4b** festgestellt⁽¹¹⁾. Danach ist das *RS/SR*-Isomere („*cis*-Sulfoxid“) beim Bestrahlen stabil und spaltet keinen Benzaldehyd ab. Ferner stellten sie fest, daß der entstehende Aldehyd kein ¹⁸O enthält, sondern dieser in dem gebildeten Disulfid **10** enthalten war. Sie schlugen daraufhin Mechanismus (4) für die Photolyse vor.



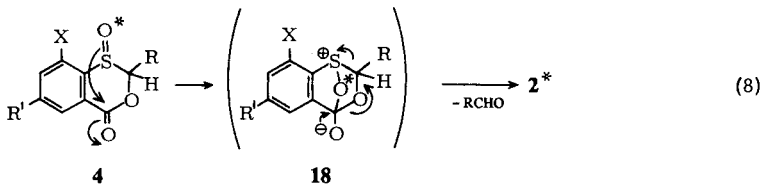
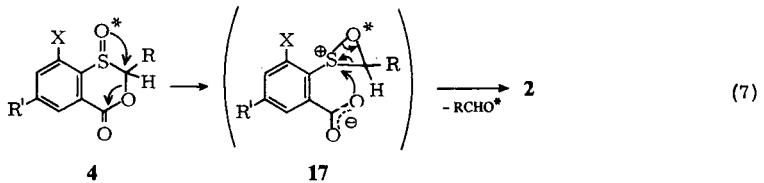
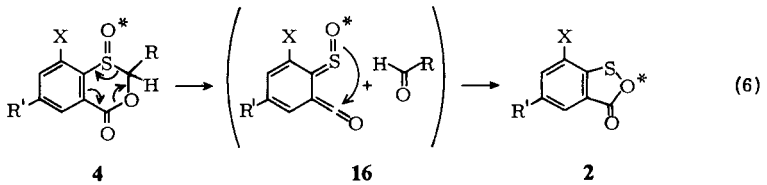
Eine homolytische Spaltung der S-Alkylbindung kann in den hier untersuchten Fällen wegen der milden Reaktionsbedingungen wohl ausgeschlossen werden. Weiter erscheint ein bimolekularer Reaktionsverlauf wenig wahrscheinlich, denn die sterisch gehinderten Verbindungen reagieren am leichtesten⁽¹²⁾. Ein Mechanismus analog (5)⁽¹³⁾ kommt ebenfalls nicht in Betracht, da die entscheidende prototrope Umlagerung in den 2-Phenylverbindungen, die am schnellsten reagieren, ausgeschlossen ist.

Nach unserer Meinung sind die drei alternativen Mechanismen (6), (7) und (8) zu erwägen.

Das vorliegende experimentelle Material beweist klar die Bedeutung des Substituenten in 8-Stellung. Dabei sind sterische und nicht elektronische Einflüsse für den Verlauf der Reaktion entscheidend, wie ein Vergleich der 8-*tert*-Butyllderivate **4e** und **f** mit den Methoxyverbindungen **4g**

und **h** zeigt. Die beiden ersten reagieren glatt und quantitativ zu **2g**, während die letzteren nur schwer Aldehyd absplalten und auch kein einheitliches Reaktionsprodukt liefern. Den gleichen Unterschied findet man beim 8-Nitroderivat **4i** und dem 8-Carbonitril **4p**.

Die starke Abhängigkeit der Reaktion von sterischen Gegebenheiten wird durch die Cycloreversion (6) nur ungenügend begründet, jedoch wird der Effekt des *ortho*-Substituenten in (7) und (8) verständlich. Betrachtet man ein Molekülmodell von z. B. **4e**, so stellt man fest, daß die Konformationen mit axialem Sulfinylsauerstoff eine wesentlich geringere Wechselwirkung mit der *tert*-Butylgruppe aufweisen als solche mit äquatorialem Sauerstoff. Aus der axialen Konformation ist aber kein Rückseitenangriff auf den Acetalkohlenstoff (7) möglich, denn C–O- und S=O-Bindung sind in *gauche*-Stellung zueinander. Ein Angriff auf die günstig liegende Carbonylgruppe (8) erscheint hingegen durchaus möglich.



Die Wirkung des Substituenten in 8-Stellung besteht also vermutlich darin, daß entweder der Sulfinylsauerstoff in der axialen Lage gehalten wird und damit der Angriff an der Carbonylgruppe erfolgt (8), oder der Sauerstoff in der ungünstigeren äquatorialen Konformation in Richtung auf das Reaktionszentrum (α -C) gedrückt und dadurch die nucleophile Substitution (7) erleichtert wird.

Die Reaktion der 8-Carboxamide **4u–z** zu den 3*H*-1,2-Benzisothiazol-3-onen **8a–e** gibt keinen weiteren Hinweis auf den Reaktionsverlauf, da nicht nur die Zwischenstufen **17** und **18** durch die Aminogruppe zu **8** abgefangen werden könnten, sondern sich auch **2** mit 7-ständiger primärer oder sekundärer Carboxamidgruppe zu **8** umlagert²⁾.

Die ausstehenden Experimente mit ¹⁸O-markiertem Sulfoxid sollten die Unterscheidung zwischen (6) und (7) ermöglichen, da nur in (7) der markierte Sauerstoff im Aldehyd auftauchen dürfte. In diesem Fall hätte man damit eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Darstellung sauerstoffmarkierter Aldehyde und Ketone. Überhaupt können entsprechend substituierte Verbindungen **4** als Schutzgruppe für Aldehyde angesehen werden, die unter milden aprotischen Bedingungen daraus freigesetzt werden können.

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. – 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 erfolgte wie in Lit.^{1,14} beschrieben (A) oder durch Alkylierung entsprechender 2-Mercaptobenzoensäuren (B). Diese wurden intermediär durch Verseifung entsprechender Benzoxathiinone **6** erzeugt (s. auch Lit.¹⁵).

(B): 2 mmol des Ausgangs-Benzoxathiins **6** werden unter Stickstoff in 4 ml Ethanol gelöst und 5 mmol KOH in 5 ml Wasser zugesetzt. Es wird 1/2–1 h unter Rühren auf 80–90°C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 2.5 mmol Alkylierungsmittel (CH_3I ; $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$; PhCH_2Br) in 3 ml Ethanol in die dunkelrote Lösung getropft, anschließend wird 1 h bei 80°C gerührt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt (ca. 30 ml) und zweimal ausgeethert, um Nebenprodukte zu entfernen. Ansäuern und Standardaufarbeitung liefert die Sulfide in hoher Reinheit.

Die Oxidation zu den Sulfinylbenzoesäuren **1** erfolgt nach Lit.¹ (C), desgleichen die Cyclisierung zu **6** (D).

Die Oxidation **6** → **4** wurde wie folgt durchgeführt:

(E): Zu 2 mmol **6** und 2 mmol 3-Chlorperbenzoesäure werden unter Rühren und Kühlen 20 ml Aceton gegeben. Nach erfolgter Reaktion (1–2 h) wird das Aceton abgezogen und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Abtrennung der 3-Chlorbenzoesäure erfolgt entweder chromatographisch oder durch Ausschütteln mit NaHCO_3 -Lösung.

Die Säurechloride **6ä**, **6ö**, **6ü** wurden mittels Thionylchlorid dargestellt:

(F): 14 mmol der entsprechenden Carbonsäure werden in 10 ml Thionylchlorid unter Rühren und Erwärmen gelöst und solange bei 77°C gehalten, bis die Gasentwicklung beendet ist (einige h). Überschüssiges Thionylchlorid wird i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand aus wenig wasserfreiem Ether umkristallisiert.

Die Umsetzung der Säurechloride zu Amidinen und Estern erfolgte nach 3 Methoden:

(G): 3 ml 40proz. wäßrige Aminlösung werden mit 20 ml Ether überschichtet und unter Rühren und Kühlen 3 mmol Säurechlorid in 20 ml Ether zugetropft. Nach 30 min werden 20 ml Ether zugegeben und die Etherphase mehrmals gewaschen ($2 \times \text{HCl}$; $1 \times \text{H}_2\text{O}$; $2 \times \text{NaHCO}_3$; $3 \times \text{H}_2\text{O}$), getrocknet, eingeengt und der Rückstand umkristallisiert bzw. chromatographiert.

(H): 3 mmol Säurechlorid werden in 20 ml wasserfreiem Ether oder THF gelöst und dazu eine Lösung von 3 mmol Amin + 3.3 mmol NEt_3 in 20 ml Ether (THF) unter Rühren und Kühlen zugetropft. Nach ca. 30 min wird wie in (G) aufgearbeitet.

(I): Zur Lösung von 1 mmol Säurechlorid in 10 ml wasserfreiem Ether werden 2 mmol Alkohol und 1.1 mmol NEt_3 in 10 ml Ether zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird analog (G) aufgearbeitet.

Da einige Carbonsäuren nicht analysenrein zu erhalten waren, wurden ihre Methylester mit Diazomethan dargestellt:

(K): Ca. 100 mg Carbonsäure werden unter Rühren mit einer etherischen Diazomethanlösung versetzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört und die gelbe Farbe bestehen bleibt. Einengen und chromatographische Aufarbeitung liefert die Methylester in hoher Ausbeute.

Der Isophthalsäure-monomethylester **10** wurde aus dem Dimethylester analog Lit.²³ dargestellt.

Die Ringkontraktion der 4*H*-3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxide **4** wurde folgendermaßen durchgeführt:

(L): 1 mmol Sulfoxid **4** wird in 2.5 ml CHCl₃ unter Rückfluß gekocht, bis dünnschichtchromatographisch keine Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen ist (5 min – 3 h). Einengen und Abtrennen des entstandenen Aldehyds liefert die ringverengten Produkte **2** bzw. **8**.

Verbindungen **4** mit kleinen Substituenten in 8-Stellung (H, Me, OMe, CN) reagieren unter diesen Bedingungen nicht. Wird in einem höher siedenden Lösungsmittel erhitzt (z. B. DMSO), entstehen dunkle, komplexe Gemische, deren Trennung und Isolierung nicht gelang.

Tab. 2 enthält Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der dargestellten Verbindungen, und in Tab. 3 sind deren spektroskopische Daten aufgeführt.

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	S
1a	2-(Methylsulfinyl)-benzoesäure	64 C	167 – 168 (Lit. ¹⁹⁾ 176 (Zers.)					
1b	2-(Benzylsulfinyl)-benzoesäure	66 C	148 – 149 (Lit. ²⁰⁾ –)					
1c	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylsulfinyl)-3-methylbenzoesäure	85 C	135 – 138	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ S (268.4)	Ber. 62.65 Gef. 62.81	7.53 7.75	– –	11.94 11.76
1d	2-(Benzylsulfinyl)-5- <i>tert</i> -butyl-3-methylbenzoesäure	82 C	149 – 159 (Zers.)	C ₁₉ H ₂₂ O ₃ S (330.5)	Unbefriedigende Analyse			
1e	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(ethylsulfinyl)-benzoesäure	89 C	155 – 156 (Lit. ¹⁸⁾)					
1f	2-(Benzylsulfinyl)-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzoesäure	84 C	171 – 173 (Lit. ¹⁸⁾)					
1g	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylsulfinyl)-3-methoxybenzoesäure	87 C	171 – 173	C ₁₄ H ₂₀ O ₄ S (284.4)	Ber. 59.12 Gef. 59.03	7.10 7.38	– –	11.27 11.03
1h	2-(Benzylsulfinyl)-5- <i>tert</i> -butyl-3-methoxybenzoesäure	78 C	127 – 132	C ₁₉ H ₂₂ O ₄ S (346.5)	Ber. 65.86 Gef. 65.51	6.41 6.56	– –	9.25 9.31
1i	2-(Ethylsulfinyl)-3-nitrobenzoesäure	5 C	162 – 163	C ₉ H ₉ NO ₅ S (243.3)	Ber. 44.44 Gef. 44.55	3.74 3.78	5.76 5.72	13.18 13.15
1j	2-(Benzylsulfinyl)-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)benzoesäure	57 E	110 – 120 (Zers.) (Lit. ¹⁸⁾)					
1k	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylsulfinyl)isophthalsäure	80 C	164 – 165	C ₁₄ H ₁₈ O ₅ S (298.4)	Ber. 56.35 Gef. 56.27	6.09 6.10	– –	10.74 10.80
1l	2-(Methylsulfinyl)isophthalsäure	78 C	245 – 247 (Lit. ¹⁴⁾)					
1m	2-(Ethylsulfinyl)isophthalsäure	65 C	270 – 271 (Lit. ¹⁴⁾)					

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	S	
1n	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylsulfinyl)- <i>N,N</i> -dimethylisophthal-säuremonoamid	66 E	133 – 137	C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ S (325.5)	Ber. Gef.	59.04 58.81	7.14 7.18	4.30 4.18	9.85 9.93
1o	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylsulfinyl)isophthal-säure-monomethyl-ester	26 –	163 – 165	C ₁₅ H ₂₀ O ₅ S (312.4)	Ber. Gef.	57.66 57.70	6.47 6.36	– –	10.26 10.19
2a	3-Oxo-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carbon-säure	62 D	270 – 280 (Lit. ¹⁾)						
2b	5- <i>tert</i> -Butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carbonsäure	95 D	273 – 275 (Lit. ³⁾ –)						
2c	5- <i>tert</i> -Butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carbon-säure-methylester	91 L	171 – 172	C ₁₃ H ₁₄ O ₄ S (266.3)	Ber. Gef.	58.62 59.33	5.31 5.34	– –	12.04 11.96
2d	7-Nitro-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-3-on	92 D	161 – 162 (Lit. ²⁾)						
2e	5- <i>tert</i> -Butyl- <i>N,N</i> -dimethyl-3-oxo-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carboxamid	85 D	185 – 187	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S (279.4)	Ber. Gef.	60.18 59.62	6.15 6.13	5.01 4.90	11.48 11.31
2f	<i>N,N</i> -Dimethyl-3-oxo-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carboxamid	60 D	223 – 224 (Lit. ²⁾)						
2g	5,7-Di- <i>tert</i> -butyl-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-3-on	99 L	60 (Lit. ¹⁸⁾)						
2h	7-(1-Acetoxy-1-methylethyl)-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-3-on	93 L	135 – 137 (Lit. ¹⁸⁾)						
2i	3-Oxo-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carbon-säure-methylester	95 K	178 – 180 (Lit. ¹⁾)						
2k	5- <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -methyl-3-oxo- <i>N</i> -phenyl-3 <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-7-carboxamid	93 L	181 – 183	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃ S (341.5)	Ber. Gef.	66.83 67.33	5.62 5.48	4.10 4.07	9.39 9.18
4a	4 <i>H</i> -3,1-Benzoxathiin-4-on-1-oxid	71 E	105 – 110 (Lit. ¹¹⁾ 112)						
4b	2-Phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	40 E	142 (<i>RR</i> , <i>SS</i>) (Lit. ¹¹⁾ 132) 146 (<i>RS</i> , <i>SR</i>) (Lit. ¹¹⁾ 135)						
4c	6- <i>tert</i> -Butyl-2,8-dimethyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-oxid	60 E	114 – 116 (Zers.)	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ S (266.4)	Ber. Gef.	63.12 62.85	6.82 6.96	– –	12.04 12.08

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse					
					C	H	N	S		
4d	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methyl-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	52 E	132 – 133	C ₁₉ H ₂₀ O ₃ S (328.5)	Ber. Gef.	69.47 68.23	6.15 6.14	– –	9.76 9.40	
4e	6,8-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	97 E	140 – 141 (Lit. ¹⁸⁾)							
4f	6,8-Di- <i>tert</i> -butyl-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	Nicht isoliert								
4g	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methoxy-2-methyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	60 E	144 – 147	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ S (282.4)	Ber. Gef.	59.54 59.23	6.44 6.45	– –	11.35 11.26	
4h	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methoxy-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	84 E	136 – 150	C ₁₉ H ₂₀ O ₄ S (344.5)	Ber. Gef.	66.25 66.11	5.86 5.90	– –	9.31 9.27	
4i	2-Methyl-8-nitro-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	41 E	163 – 165	C ₉ H ₇ NO ₅ S (241.2)	Ber. Gef.	44.81 44.84	2.93 2.64	5.81 5.71	13.29 13.23	
4j	8-(1-Acetoxy-1-methylethyl)-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1-oxid	81 E	112 – 114 (Lit. ¹⁸⁾)							
4m	2-Methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-1-oxid	70 E	270 – 280	C ₁₀ H ₈ O ₅ S (240.2)	Ber. Gef.	50.00 50.27	3.36 3.43	– –	13.35 13.52	
4n	6- <i>tert</i> -Butyl- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1-oxid	92 E	152 – 153 (Zers.)	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄ S (323.4)	Ber. Gef.	59.41 58.88	6.56 6.56	4.33 4.25	9.91 9.52	
4o	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-methylester-1-oxid	81 E	169 – 170	C ₁₅ H ₁₈ O ₅ S (310.4)	Ber. Gef.	58.04 57.99	5.86 5.96	– –	10.33 10.31	
4p	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonitril-1-oxid	72 E	150 – 152 (Zers.)	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃ S (277.4)	Ber. Gef.	60.62 60.82	5.46 5.44	5.05 5.43	11.56 11.38	
4q	2-Methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-methylester-1-oxid	90 E	Nicht isoliert							
4r	4-Oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-methylester-1-oxid	65 E	Nicht isoliert							

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	S	
4s	<i>N,N,N</i> -Trimethyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1-oxid	85 E	Nicht isoliert						
4v	<i>N-tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1-oxid	82 E	Nicht isoliert						
4y	<i>N</i> -Acetyl-6- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1-oxid	80 E	130 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₉ NO ₅ S (337.4)	Ber. 56.95 Gef. 56.44	5.69 5.62	4.15 4.05	9.50 9.51	
4z	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1-oxid	96 E	300	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₆ S (416.5)	Ber. 57.67 Gef. 57.73	4.85 4.90	6.73 6.61	7.70 7.79	
5a	2-(Methylthio)benzoesäure	91 B	168–169 (Lit. ¹⁶) 164)						
5b	2-(Benzylthio)benzoesäure	77 B	187–188 (Lit. ¹⁷) 189)						
5c	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylthio)-3-methylbenzoesäure	– A	69	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ S (252.4)	Ber. 66.62 Gef. 66.52	8.00 7.96	– –	12.70 12.73	
5d	2-(Benzylthio)-5- <i>tert</i> -butyl-3-methylbenzoesäure	83 B	Öl	C ₁₉ H ₂₂ O ₂ S (314.5)	Unbefriedigende Analyse				
5e	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(ethylthio)benzoesäure	67 A	142–143 (Lit. ¹⁸)						
5f	2-(Benzylthio)-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzoesäure	82 A	113–115 (Lit. ¹⁸)						
5g	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylthio)-3-methoxybenzoesäure	50 A	106–108	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ S (268.4)	Ber. 62.65 Gef. 62.26	7.53 7.76	– –	11.94 12.14	
5h	2-(Benzylthio)-5- <i>tert</i> -butyl-3-methoxybenzoesäure	52 A	92–96	C ₁₉ H ₂₂ O ₃ S (330.5)	Ber. 69.05 Gef. 68.61	6.72 6.71	– –	9.70 9.59	
5i	2-(Ethylthio)-3-nitrobenzoesäure	– A	Nicht isoliert, siehe 1i.						
5j	2-(Benzylthio)-3-(1-hydroxy-1-methylethyl)benzoesäure	72 –	135–136 (Lit. ¹⁸)						
5k	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylthio)isophthalsäure	78 A	135–136	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ S · 1/2 H ₂ O (291.4)	Ber. 57.70 Gef. 57.66	6.59 6.58	– –	11.00 10.98	
5l	2-(Methylthio)isophthalsäure	80 B	190–191 (Lit. ¹⁴)						
5m	2-(Ethylthio)isophthalsäure	80 A	145–147 (Lit. ¹⁴)						

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	S
5n	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethylthio)- <i>N,N</i> -dimethylisophthalsäuremonamid	72 B	128 – 129	C ₁₆ H ₂₃ NO ₃ S (309.5)	Ber. 62.10 Gef. 62.14	7.51 7.57	4.52 4.16	10.36 10.10
6a	4 <i>H</i> -3,1-Benzoxathiin-4-on	33 D	39 (Lit. ²¹⁾ 45)					
6b	2-Phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	95 D	87 – 89 (Lit. ²²⁾ 90)					
6c	6- <i>tert</i> -Butyl-2,8-dimethyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	99 D	58 – 59	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ S (250.4)	Ber. 67.15 Gef. 67.25	7.26 7.45	– –	12.80 12.63
6d	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methyl-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	53 D	109 – 111	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ S (312.5)	Ber. 73.03 Gef. 71.77	6.47 6.47	– –	10.26 10.09
6e	6,8-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	92 D	112 – 113 (Lit. ¹⁸⁾)					
6f	6,8-Di- <i>tert</i> -butyl-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	20 D	170 – 172 (Lit. ¹⁸⁾)					
6g	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methoxy-2-methyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	52 D	100 – 101	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ S (266.4)	Ber. 63.12 Gef. 63.00	6.82 6.83	– –	12.04 12.17
6h	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methoxy-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	78 D	164 – 166	C ₁₉ H ₂₀ O ₃ S (328.5)	Ber. 69.47 Gef. 69.28	6.15 6.20	– –	9.76 9.92
6i	2-Methyl-8-nitro-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	92 D	138 – 139	C ₉ H ₇ NO ₄ S (225.2)	Ber. 47.99 Gef. 47.67	3.14 3.12	6.22 6.14	14.23 14.36
6j	8-(1-Acetoxy-1-methylethyl)-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on	30 D	162 – 163 (Lit. ¹⁸⁾)					
6k	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure	97 D	227 – 230	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ S (280.4)	Ber. 59.97 Gef. 59.86	5.76 5.80	– –	11.44 11.52
6l	4-Oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure	80 D	249 – 250 (Lit. ¹⁴⁾)					
6m	2-Methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure	78 D	266 – 268 (Lit. ¹⁴⁾)					
6n	6- <i>tert</i> -Butyl- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	96 G	133 – 134	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ S (307.4)	Ber. 62.50 Gef. 62.36	6.90 6.94	4.56 4.54	10.43 10.37

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	S	
6o	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-methylester	92 I	Öl	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ S (294.4)	Ber. 61.20 Gef. 60.64	6.18 6.24	— —	10.89 10.60	
6p	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonitril	46 D	120 – 123	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ S (261.4)	Ber. 64.33 Gef. 64.44	5.80 5.96	5.36 5.30	12.27 12.07	
6q	2-Methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-methylester	95 I	119	C ₁₁ H ₁₀ O ₄ S (238.3)	Ber. 55.45 Gef. 55.37	4.24 4.15	— —	13.46 13.22	
6r	4-Oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonsäure-methylester	52 I	145 – 146	C ₁₀ H ₈ O ₄ S (224.2)	Ber. 53.56 Gef. 53.36	3.60 3.58	— —	14.30 14.25	
6s	<i>N,N</i> ,2-Trimethyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	66 G	Öl	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ S (251.3)	Ber. 57.35 Gef. 56.99	5.22 5.33	5.57 5.39	12.76 12.58	
6t	6- <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> ,2-dimethyl-4-oxo- <i>N</i> -phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	90 H	129 – 130	C ₂₁ H ₂₃ NO ₃ S (369.5)	Ber. 68.26 Gef. 68.24	6.29 6.38	3.79 3.85	8.68 8.69	
6u	<i>N-tert</i> -Butyl-4-oxo-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	95 H	205 – 207	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃ S (341.4)	Ber. 66.84 Gef. 66.76	5.61 5.61	4.10 4.11	9.39 9.42	
6v	<i>N-tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	96 H	153 – 155	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S (279.4)	Ber. 60.18 Gef. 60.11	6.15 6.22	5.01 5.04	11.48 11.68	
6w	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	91 H	198	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S (279.4)	Ber. 60.18 Gef. 60.48	6.15 6.38	5.01 5.01	11.48 11.65	
6x	6- <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> ,2-dimethyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	82 H	187	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ S (293.4)	Ber. 61.40 Gef. 61.42	6.54 6.18	4.77 4.85	10.93 10.70	
6y	<i>N</i> -Acetyl-6- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	20 D	145 – 146	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ S (321.4)	Ber. 59.78 Gef. 52.36	5.97 5.23	4.36 3.73	9.97 8.56	
6z	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid	54 H	245 – 246	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₅ S (400.5)	Ber. 59.98 Gef. 59.22	5.04 4.97	7.00 6.95	8.01 7.88	
6ä	2-Methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonylchlorid	97 F	138	C ₁₀ H ₇ ClO ₃ S (242.7)	Nicht bestimmt				

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	S	
6ö	4-Oxo-2-phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonylchlorid	89 F	143 – 145	C ₁₅ H ₉ ClO ₃ S ^{b)} (304.8)	Ber. 59.12 Gef. 58.52	2.98 2.81	–	–	10.52 10.71
6ü	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonylchlorid	96 F	110 – 111	C ₁₄ H ₁₅ ClO ₃ S ^{c)} (298.8)	Ber. 56.27 Gef. 56.34	5.07 4.96	–	–	10.73 10.95
7c	6- <i>tert</i> -Butyl-2,8-dimethyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1,1-dioxid	14 E	135 – 136 (Zers.)	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ S (282.4)	Ber. 59.54 Gef. 60.10	6.44 6.69	–	–	11.35 10.95
7g	6- <i>tert</i> -Butyl-8-methoxy-2-methyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-4-on-1,1-dioxid	13 E	150	C ₁₄ H ₁₈ O ₅ S (298.4)	Ber. 56.35 Gef. 56.42	6.09 5.93	–	–	10.74 10.67
7n	6- <i>tert</i> -Butyl- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1,1-dioxid	8 E	250 – 253	C ₁₆ H ₂₁ NO ₅ S (339.4)	Ber. 56.61 Gef. 54.95	6.25 6.11	4.13 3.98	9.44 9.12	
7p	6- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-4-oxo-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carbonitril-1,1-dioxid	10 E	210 – 211	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ S (293.4)	Ber. 57.31 Gef. 57.08	5.16 5.10	4.77 4.71	10.93 11.01	
7t	6- <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> ,2-dimethyl-4-oxo- <i>N</i> -phenyl-4 <i>H</i> -3,1-benzoxathiin-8-carboxamid-1,1-dioxid	10 E	210 – 220 (Zers.)	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅ S (401.5)	Ber. 62.82 Gef. 62.69	5.79 5.81	3.49 3.44	7.98 7.95	
8a	2- <i>tert</i> -Butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure	90 H	217 – 218 (Lit. ²⁾)						
8b	5- <i>tert</i> -Butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure	67 L	320 – 327	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ S (251.3)	Unbefriedigende Analyse s. 9b				
8c	5- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure	70 D	250 – 252	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ S (265.4)	Ber. 58.84 Gef. 58.84	5.71 5.70	5.28 5.16	12.08 12.02	
8d	2-Acetyl-5- <i>tert</i> -butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure	78 D	263 – 266	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ S (293.4)	Unbefriedigende Analyse s. 9c				
8e	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(4-nitrophenyl)-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure	89 L	302	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₅ S (372.4)	Ber. 58.05 Gef. 56.55	4.34 4.21	7.52 7.24	8.61 8.05	
9a	2- <i>tert</i> -Butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure-methylester	90 K	104 – 105 (Lit. ²⁾)						

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C] ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	S
9b	5- <i>tert</i> -Butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure-methylester	70 K	259–260	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ S (265.4)	Ber. 58.84 Gef. 58.64	5.71 5.83	5.28 5.20	12.08 11.92
9c	5- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure-methylester	86 K	122–127	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S (279.4)	Ber. 60.18 Gef. 60.34	6.15 6.12	5.01 5.00	11.48 11.66
9d	2-Acetyl-5- <i>tert</i> -butyl-3-oxo-3 <i>H</i> -1,2-benzisothiazol-7-carbonsäure-methylester	95 K	198–201	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄ S (307.4)	Ber. 58.61 Gef. 58.50	5.59 5.53	4.56 4.53	– –

^{a)} Die Verbindungen wurden aus Chloroform/Petrolether (30–50°C) bzw. Dichlormethan/Petrolether (30–50°C) umkristallisiert. Dazu wurden sie in wenig CHCl₃ bzw. CH₂Cl₂ gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von PE zur Kristallisation gebracht. – ^{b)} Ber. Cl 11.64 Gef. Cl 11.85. – ^{c)} Ber. Cl 11.87 Gef. Cl 11.81.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen
Lösungsmittel: CDCl₃ (C) und [D₆]DMSO (D)

1a	IR: 3100–2200 (OH); 1690 (CO); 960 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 12.67 (s, br., 1H); 8.20–7.40 (m, 4H); 2.78 (s, 3H).
1b	IR: 3100–2450 (OH); 1698 (CO); 1005 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 12.33 (s, br., 1H); 8.12–7.43 (m, 4H); 7.16 (mc, 5H); 4.52–3.65 (AB, 2H).
1c	IR: 3000–2300/2000–1900 (OH); 1689 (CO); 985 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 12.86 (s, 1H); 7.90 (d, 1H); 7.36 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 3.64–3.02 (m, 2H); 2.64 (s, 3H); 1.40 (t, 3H); 1.33 (s, 9H).
1d	IR: 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1715 (CO); 1012 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 10.52 (s, 1H); 7.82 (d, 1H); 7.24 (s, br., 6H); 4.62 (s, br., 2H); 2.26 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
1e	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
1f	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
1g	IR: 3100–2500 (OH); 2970 (<i>t</i> Bu); 1735 (CO); 1000 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 10.40 (s, br., 1H); 7.37 (d, 1H), 7.10 (d, 1H), <i>J</i> = 1.8 Hz; 3.97 (s, 3H); 3.58–3.06 (m, 2H); 1.37 (s, 9H); 1.34 (t, 3H).
1h	IR: 3100–2300 (OH); 1695 (CO); 1005 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 10.26 (s, br., 1H); 7.64 (d, 1H); 7.26 (s, 5H); 7.01 (d, 1H, <i>J</i> = 2 Hz); 4.80–4.35 (AB, 2H); 3.74 (s, 3H); 1.33 (s, 9H).
1i	IR: 3200–2500 (OH); 1737 (CO); 1527/1345 (NO ₂); 1010 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 8.27–7.70 (m, 4H); 3.69–3.23 (m, 2H); 1.42 (t, 3H, <i>J</i> = 7.8 Hz).
1j	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
1k	IR: 3300–2400 (OH); 1736/1692 (CO); 950 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 12.19 (s, br., 2H); 7.87 (s, 2H); 3.74–3.12 (m, 2H); 1.43 (t, 3H); 1.37 (s, 9H).
1l	IR: 3200–2500 (OH); 1723/1692 (CO); 980 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 12.78 (s, br., 2H); 7.90–7.32 (A ₂ B, 3H); 3.08 (s, 3H).

Tab. 3 (Fortsetzung)

1m	IR: 3200–2500 (OH); 1730/1690 (CO); 950 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 10.80 (s, br., 2H); 7.82–7.33 (A ₂ B, 3H); 3.32 (mc, 2H); 1.33 (t, 3H).
1n	IR: 3200–2400 (OH); 1700/1640 (CO); 990 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 11.17 (s, br., 1H); 8.11 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), <i>J</i> = 2.1 Hz; 3.53 (q, 2H); 3.16 (s, 3H); 2.84 (s, 3H); 1.47 (t, 3H, <i>J</i> = 7.1 Hz); 1.36 (s, 9H).
1o	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 2600–2300/1900–1800 (OH); 1730/1696 (CO); 960 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 11.62 (s, br., 1H); 8.07 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 3.96 (s, 3H); 3.73–3.19 (m, 2H); 1.53 (t, 3H, <i>J</i> = 7.9 Hz); 1.36 (s, 9H).
2a	IR: 1705/1650 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (D): δ = 8.07–7.31 (m).
2b	IR: 3300–2800 (OH); 1710/1660 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 11.21 (s, br., 1H); 8.23 (s, 2H); 1.43 (s, 9H).
2c	IR: 2965 (<i>t</i> Bu); 1750/1670 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.33–8.22 (AB, 2H); 4.06 (s, 3H); 1.43 (s, 9H).
2d	IR: 1752 (CO); 1510/1308 cm ⁻¹ (NO ₂). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.57–8.20 (m, 2H); 7.77–7.47 (m, 1H).
2e	IR: 1712/(1611)/(1593)/1567 cm ⁻¹ (CO); CHCl ₃ : 1720/(1613)/(1590)/1568 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.19 (s, 2H); 3.41 (s, 6H); 1.42 (s, 9H).
2f	IR: 1702/1595/1563 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.19–8.11 (m, 2H); 7.58–7.41 (m, 1H); 3.42 (s, 6H).
2g	Siehe Lit. ¹⁸ .
2h	Siehe Lit. ¹⁸ .
2i	IR: 1750/1650 cm ⁻¹ (CO). CHCl ₃ : 1741/1675 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.05–7.17 (m, 3H); 3.93 (s, 3H).
2k	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 1725/1552 cm ⁻¹ (CO); CHCl ₃ : 1720 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.04 (d, 1H); 7.76–7.38 (m, 5H); 6.79 (d, 1H); 3.54 (s, 3H); 1.01 (s, 9H).
4a	IR: 1723 (CO); 1045 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 8.17–7.93 (m, 1H); 7.88–7.57 (m, 3H); 5.43 (s, 2H).
4b	IR: <i>RR/SS</i> : 1727 (CO); 1060 cm ⁻¹ (SO). <i>RS/SR</i> : 1742 (CO); 1050 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): <i>RR/SS</i> : δ = 8.20–7.63 (m, 4H); 7.42 (mc, 5H); 5.93 (s, 1H). <i>RS/SR</i> : δ = 8.37–7.97 (m, 1H); 7.87–7.60 (m, 3H); 7.40 (mc, 5H); 6.10 (s, 1H).
4c	IR: 2965 (<i>t</i> Bu); 1732 (CO); 1060/1045 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.26–8.15 (m, 1H); 7.65–7.56 (m, 1H); 1.36 (s, 9H); 5.60 (q, 1H); 2.72 (s, 3H); 1.60 (d, 3H, <i>J</i> = 6.5 Hz); 5.14 (q, 1H); 2.74 (s, 3H); 1.93 (d, 3H, <i>J</i> = 6.5 Hz).
4d	IR: 1735/1719 (CO); 1060/1050/1037/1030 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.25 (d, 1H); 7.72–7.36 (m, 6H); 6.03 (s, 1H); 2.69 (s, 3H); 1.37 (s, 9H). 8.19 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 7.35 (s, 5H); 6.55 (s, 1H); 2.59 (s, 3H); 1.33 (s, 9H).
4e	Siehe Lit. ¹⁸ .
4f	–
4g	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 1728 (CO); 1060/1050 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 7.97 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), <i>J</i> = 1.8 Hz; 5.66 (q, 1H); 4.03 (s, 3H); 1.51 (d, 3H, <i>J</i> = 6.6 Hz); 1.39 (s, 9H). 7.97 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), <i>J</i> = 1.8 Hz; 5.12 (q, 1H); 4.03 (s, 3H); 1.90 (d, 3H, <i>J</i> = 6.4 Hz); 1.38 (s, 9H).
4h	IR: 1729 (CO); 1040/1033 cm ⁻¹ (SO). 1738 (CO); 1052/1027 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.01 (d, 1H); 7.20 (d, 1H); 7.28 (s, 5H); 6.70 (s, 1H); 3.89 (s, 3H); 1.33 (s, 9H). 7.96 (d, 1H); 7.67–7.32 (m, 6H); 6.04 (s, 1H); 4.00 (s, 3H); 1.38 (s, 9H).
4i	IR: 1738 (CO); 1529/1360 (NO ₂); 1030 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 8.59–8.39 (m, 2H); 8.06 (mc, 1H); 5.70–5.50 (m, 1H); 1.80 (d, 3H, <i>J</i> = 6.8 Hz).

Tab. 3 (Fortsetzung)

4j	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
4m	IR: 3100–2450 (OH); 1730/1710/1675 (CO); 1008/995 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 12.27 (s, br., 1H); 8.48–8.16 (m, 2H); 8.04–7.87 (m, 1H); 5.97–5.74 (q) + 5.71–5.48 (q, 1H); 1.83 (d) + 1.55 (d, 3H).
4n	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 1737/1642 (CO); 1050 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.36 (d, 1H); 7.71 (d, 1H); 5.57–5.21 (m, 1H); 3.18 (s, 3H); 2.93 (s, 3H); 1.85 (d, 3H, <i>J</i> = 6.6 Hz); 1.39 (s, 9H). 8.24 (d, 1H); 7.71 (d, 1H); 5.57–5.21 (m, 1H); 3.13 (s, 3H); 2.96 (s, 3H); 1.72 (d, 3H, <i>J</i> = 6.8 Hz); 1.39 (s, 9H).
4o	IR: 2970 (<i>t</i> Bu); 1719 (CO); 1058 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.39 (d, 1H); 8.24 (d, 1H); 5.55–5.33 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 1.70 (d, 3H, <i>J</i> = 6.7 Hz); 1.41 (s, 9H).
4p	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 2230 (CN); 1735 (CO); 1060 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.55 (d, 1H), 8.09 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 5.32 (q, 1H), 1.94 (d, 3H), <i>J</i> = 6.7 Hz; 1.40 (s, 9H). 8.45 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 5.63 (q, 1H), 1.73 (d, 3H), <i>J</i> = 7 Hz; 1.40 (s, 9H).
4q	IR: 1720/1715 (CO); 1032 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.43–8.13 (m, 2H); 7.80 (t, 1H, <i>J</i> = 7.9 Hz); 5.48 (q, 1H); 4.00 (s, 3H); 1.69 (d, 3H, <i>J</i> = 6.2 Hz).
4r	IR: 1735/1712 (CO); 1021 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 8.24–7.56 (m, 3H); 5.44 (ABC, 2H); 3.82 (s, 3H).
4s	¹ H-NMR (C): δ = 8.31 (d) + 8.04 (d, 1H), <i>J</i> ₁ = 6.2 Hz, <i>J</i> ₂ = 2.2 Hz; 7.88–7.60 (m, 2H); 5.47 (q, 1H); 3.11 (s, 3H); 2.95 (s, 3H); 1.72 (d, 3H, <i>J</i> = 6.6 Hz).
4v	¹ H-NMR (C): δ = 8.29 (d) + 8.11 (d, 1H), 7.93 (d) + 7.78 (d, 1H), <i>J</i> ₁ = 7.8 Hz, <i>J</i> ₂ = 1.8 Hz; 7.68 (t, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz); 6.46 (s, br., 1H); 5.47 (q, 1H), 1.66 (d, 3H), <i>J</i> = 7 Hz; 1.50 (s, 9H).
4y	IR: 3350 (NH); 1710 (CO); 1070/1020 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 11.45 (s, br., 1H); 8.22 (d, 1H); 8.00 (d, 1H); 5.51 (q, 1H); 2.39 (s, 3H); 1.66 (t, 3H, <i>J</i> = 6.7 Hz); 1.41 (s, 9H). 11.37 (s, br., 1H); 8.18 (d, 1H); 7.89 (d, 1H); 5.87 (q, 1H); 2.32 (s, 3H); 1.74 (t, 3H, <i>J</i> = 6.7 Hz); 1.41 (s, 9H).
4z	IR: 3305 (NH); 1740/1729/1665/1550 (CO); 1508/1340 (NO ₂); 1050 cm ⁻¹ (SO). – ¹ H-NMR (D): δ = 11.39 (s, br., 1H); 8.38–7.89 (m, 6H); 5.89–5.56 (m, 1H); 1.63 (d) + 1.54 (d, 3H), <i>J</i> = 6.8 Hz; 1.43 (s, 9H).
5a	IR: 3200–2500 (OH); 1670 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (D): δ = 7.93–7.74 (m, 1H); 7.57–6.93 (m, 3H); 2.35 (s, 3H).
5b	IR: 3100–2500 (OH); 1673 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (D): δ = 11.07 (s, br., 1H); 7.80–7.63 (m, 1H); 7.40–6.87 (m, 8H); 4.03 (s, 2H).
5c	IR: 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1688 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 10.39 (s, 1H); 7.62 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 2.78 (q, 2H); 2.53 (s, 3H); 1.30 (s, 9H); 1.16 (t, 3H, <i>J</i> = 7 Hz).
5d	IR (Film): 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1698 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 9.57 (s, br., 1H); 7.70 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), <i>J</i> = 2.2 Hz; 7.15 (s, 5H); 3.99 (s, 2H); 2.35 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).
5e	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
5f	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
5g	IR: 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1680 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 9.17 (s, br., 1H); 7.61 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), <i>J</i> = 2.1 Hz; 3.93 (s, 3H); 2.90 (q, 2H); 1.35 (s, 9H); 1.19 (t, 3H, <i>J</i> = 7.5 Hz).
5h	IR: 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1685 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 10.63 (s, br., 1H); 7.46 (d, 1H); 7.08 (s, 5H); 6.97 (d, 1H, <i>J</i> = 1.8 Hz); 4.02 (s, 2H); 3.84 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).
5i	Nicht isoliert, s. 1i.
5j	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .

Tab. 3 (Fortsetzung)

5k	IR: 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1705/1680 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 12.26 (s, 2H); 8.05 (s, 2H); 3.06 (q, 2H); 1.39 (s, 9H); 1.29 (t, 3H, <i>J</i> = 7.5 Hz).
5l	IR: 3200–2500 (OH); 1690 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C/D): 12.50 (s, br., 2H); 7.70–7.16 (A ₂ B, 3H); 2.33 (s, 3H).
5m	IR: 3200–2500 (OH); 1700 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (D): δ = 12.14 (s, br., 2H); 7.63–7.20 (A ₂ B, 3H); 2.85 (q, 2H); 1.07 (t, 3H).
5n	IR: 3200–2500 (OH); 1710/1600/1590 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 11.09 (s, br., 1H); 7.84 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 3.19 (s, 3H); 2.94 (q, 2H); 2.81 (s, 3H); 1.29 (s, 9H); 1.17 (t, 3H, <i>J</i> = 7.4 Hz).
6a	IR: 1720 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.06–7.87 (m, 1H); 7.37–7.00 (m, 3H); 5.30 (s, 2H).
6b	IR: 1730 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.16–7.96 (m, 1H); 7.54–7.00 (m, 8H); 6.40 (s, 1H).
6c	IR (Film): 2960 (<i>t</i> Bu); 1720 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.05 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), <i>J</i> = 2.1 Hz; 5.55 (q, 1H); 2.30 (s, 3H); 1.77 (d, 3H, <i>J</i> = 6.3 Hz); 1.31 (s, 9H).
6d	IR: 2965 (<i>t</i> Bu); 1705 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.14 (d, 1H, <i>J</i> = 2 Hz); 7.70–7.23 (m, 6H); 6.43 (s, 1H); 2.31 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).
6e	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
6f	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
6g	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 1711 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 7.82 (d, 1H), 7.10 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 5.57 (q, 1H); 3.92 (s, 3H); 1.79 (d, 3H, <i>J</i> = 6 Hz); 1.34 (s, 9H).
6h	IR: 2955 (<i>t</i> Bu); 1720 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 7.89 (d, 1H); 7.69–7.31 (m, 5H); 7.10 (d, 1H, <i>J</i> = 1.8 Hz); 6.45 (s, 1H); 3.89 (s, 3H); 1.36 (s, 9H).
6i	IR: 1722 (CO); 1505/1340 cm ⁻¹ (NO ₂). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.57–8.37 (m, 2H); 7.58–7.37 (m, 1H); 5.58 (q, 1H), 1.85 (d, 3H), <i>J</i> = 6.5 Hz.
6j	Siehe Lit. ¹⁸⁾ .
6k	IR: 3200–2500 (OH); 2960 (<i>t</i> Bu); 1733/1685 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C/D): δ = 11.91 (s, br., 1H); 8.30 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), <i>J</i> = 2.2 Hz; 5.53 (q, 1H), 1.78 (d, 3H), <i>J</i> = 6.4 Hz; 1.36 (s, 9H).
6l	IR: 1720/1668 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (D): δ = 13.25 (s, br., 1H); 8.24–7.96 (m, 2H); 7.54–7.20 (m, 1H); 5.41 (s, 2H).
6m	IR: 1723/1667 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (D): δ = 12.14 (s, br., 1H); 8.25–8.00 (m, 2H); 7.50–7.24 (m, 1H); 5.68 (q, 1H), 1.67 (d, 3H), <i>J</i> = 6.4 Hz.
6n	IR: 1723/1642 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.23 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 5.64 (q, 1H); 3.14 (s, 3H); 2.92 (s, 3H); 1.79 (d, 3H, <i>J</i> = 6.3 Hz); 1.35 (s, 9H).
6o	IR (Film): 1725 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.41 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), <i>J</i> = 2.4 Hz; 5.50 (q, 1H); 3.96 (s, 3H); 1.80 (d, 3H, <i>J</i> = 6.4 Hz); 1.37 (s, 9H).
6p	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 2230 (CN); 1728 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.39 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 5.74 (q, 1H), 1.86 (d, 3H), <i>J</i> = 6.3 Hz; 1.37 (s, 9H).
6q	IR: 1720/1710 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.44–8.10 (m, 2H); 7.43–7.25 (m, 1H); 5.51 (q, 1H); 3.95 (s, 3H); 1.81 (d, 3H, <i>J</i> = 6.4 Hz).
6r	IR: 1731/1693 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.17–7.84 (m, 2H); 7.24–6.96 (m, 1H); 5.12 (s, 2H); 3.82 (s, 3H).
6s	IR (Film): 1725/1635 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.14–8.07 (m, 1H); 7.55–7.27 (m, 2H); 5.73 (q, 1H); 3.07 (s, br., 3H); 2.90 (s, br., 3H); 1.74 (d, 3H, <i>J</i> = 6.4 Hz).

Tab. 3 (Fortsetzung)

6t	IR: 1717/1643 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.02$ (d, 1H), 7.20 (d, 1H), $J = 2.2$ Hz; 7.14 (mc, 5H); 5.56 (q, 1H); 3.51 (s, 3H); 1.80 (d, 3H), $J = 6.5$ Hz; 1.07 (s, 9H).
6u	IR: 3300 (NH); 1720/1630/1535 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C/D): $\delta = 8.36$ –7.16 (m, 9H); 6.50 (s, 1H); 1.43 (s) + 1.40 (s, 9H).
6v	IR: 3270 (NH); 1722/1630/1540 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.17$ –8.03 (dd, 1H); 7.67–7.52 (dd, 1H); 7.28–7.10 (m, 1H); 6.22 (s, br., 1H); 5.46 (q, 1H), 1.75 (d, 3H), $J = 6.4$ Hz; 1.47 (s, 9H).
6w	IR: 3360/3290/3200/3160 (NH); 1730/1652 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.33$ (d, 1H), 7.82 (d, 1H), $J = 2.2$ Hz; 6.40 (s, br., 2H); 5.55 (q, 1H), 1.79 (d, 3H), $J = 6.1$ Hz; 1.34 (s, 9H).
6x	IR: 3390 (NH); 1732/1645/1550 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C/D): $\delta = 8.21$ (d, 1H); 7.97 (q, br., 1H); 7.85 (d, 1H), $J = 2.2$ Hz; 5.47 (q, 1H), 2.92 (d, 3H), $J = 5.2$ Hz; 1.74 (d, 3H), $J = 6.5$ Hz; 1.34 (s, 9H).
6y	IR: 3220/3140 (NH); 1728/1714/1690/1672 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 10.27$ (s, 1H); 8.39 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), $J = 2$ Hz; 5.51 (q, 1H); 2.59 (s, 3H); 1.78 (d, 3H), $J = 6.3$ Hz; 1.40 (s, 9H).
6z	IR: 3300 (NH); 1728/1652/1540 (CO); 1505/1332 cm^{-1} (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 9.49$ (s, br., 1H); 8.33–7.83 (m, 6H); 5.50 (q, 1H), 1.73 (d, 3H), $J = 6.7$ Hz; 1.33 (s, 9H).
6ä	IR: 1740/1720 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.57$ –8.38 (m, 2H); 7.57–7.39 (m, 1H); 5.55 (q, 1H), 1.84 (d, 3H), $J = 6.5$ Hz.
6ö	IR: 1750/1718 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C/D): $\delta = 8.33$ –7.96 (m, 2H); 7.64–7.17 (m, 6H); 6.54 (s, 1H).
6ü	IR: 1740/1725 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.53$ (s, 2H); 5.53 (q, 1H), 1.82 (d, 3H), $J = 6.5$ Hz; 1.41 (s, 9H).
7c	IR: 1740 (CO); 1325/1110 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.11$ (d, 1H), 7.60 (d, 1H), $J = 2$ Hz; 5.55 (q, 1H); 2.76 (s, 3H); 1.82 (d, 3H), $J = 6.3$ Hz; 1.37 (s, 9H).
7g	IR: 1731 (CO); 1327/1119 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 7.83$ (d, 1H), 7.41 (d, 1H), $J = 1.8$ Hz; 5.51 (q, 1H); 4.06 (s, 3H); 1.77 (d, 3H), $J = 6.4$ Hz; 1.37 (s, 9H).
7n	IR: 1745/1655 (CO); 1330/1110 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.24$ (d, 1H), 7.72 (d, 1H), $J = 2$ Hz; 5.51 (q, 1H); 3.15 (s, 3H); 2.92 (s, 3H); 1.79 (d, 3H), $J = 6.7$ Hz; 1.38 (s, 9H).
7p	IR: 2240 (CN); 1750 (CO); 1330/1108 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (C/D): $\delta = 8.43$ –8.26 (AB, 2H); 6.10 (q, 1H), 1.80 (d, 3H), $J = 6.6$ Hz; 1.43 (s, 9H).
7t	IR: 1750/1658 (CO); 1327/1110 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.01$ (d, 1H), 7.37 (d, 1H), $J = 2$ Hz; 7.23 (s, 5H); 5.41 (q, 1H); 3.57 (s, 3H); 1.83 (d, 3H), $J = 6.6$ Hz; 1.11 (s, 9H).
8a	IR: 3300–2400 (OH); 1683/1655/1600 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 11.42$ (s, br., 1H); 8.35–8.26 (m, 2H); 7.60–7.43 (m, 1H); 1.77 (s, 9H).
8b	IR: 3400–2300 (NH, OH); 1678/1620/1590/1570 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C/D): $\delta = 8.32$ (d, 1H), 8.18 (d, 1H), $J = 1.8$ Hz; 7.74 (s, br., 4H) ^a ; 1.43 (s, 9H).
8c	IR: 3200–2500 (OH); 1680/1620 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (D): $\delta = 8.77$ (s, br., 1H); 8.21 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), $J = 1.6$ Hz; 3.37 (s, 3H); 1.40 (s, 9H).
8d	IR: 3200–2800 (OH); 1710/1690/1650 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C/D): $\delta = 10.33$ (s, br., 1H); 8.32 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), $J = 1.8$ Hz; 2.71 (s, 3H); 1.42 (s, 9H).
8e	IR: 3200–2450 (OH); 1695/1685/1650 (CO); 1515/1345/1325/1282 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (D): $\delta = 10.67$ (s, br., 1H); 8.29–7.93 (m, 6H); 1.40 (s, 9H).
9a	IR: 1692/1645/1632 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C): $\delta = 8.21$ –8.12 (m, 2H); 7.52–7.35 (m, 1H); 4.01 (s, 3H); 1.74 (s, 9H).

Tab. 3 (Fortsetzung)

9b	IR: 3100–2500 (OH); 1695/1640 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.37 (s, 2H); 4.06 (s, 3H); 3.47 (s, 1H); 1.45 (s, 9H).
9c	IR: 1690/1660 cm ⁻¹ (CO). – ¹ H-NMR (C): δ = 8.24 (s, 2H); 4.04 (s, 3H); 3.44 (s, 3H); 1.41 (s, 9H).
9d	IR: 2960 (<i>t</i> Bu); 1705/1691 (CO); 1440; 1365 cm ⁻¹ . – ¹ H-NMR (C): δ = 8.33 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), <i>J</i> = 2 Hz; 4.04 (s, 3H); 2.75 (s, 3H); 1.42 (s, 9H).

a) Probe enthielt Wasser.

- 1) *W. Walter, B. Krische, G. Adiwidjaja und J. Voß*, Chem. Ber. **111**, 1685 (1978).
- 2) *W. Walter, B. Krische und G. Adiwidjaja*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 14.
- 3) *P. H. W. Lau und J. C. Martin*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7077 (1978).
- 4) *B. C. Challis, J. Challis und J. Zabicky*, The Chemistry of Amides, S. 731, Interscience Publ., New York 1970.
- 5) *L. Field, P. M. Giles und D. L. Tuleen*, J. Org. Chem. **36**, 623 (1971).
- 6) *P. A. Bell, D. R. Hogg und A. Robertson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 1246.
- 7) *M. Nishio*, Chem. Commun. **1969**, 51.
- 8) *R. R. Fraser und Y. Y. Wigfield*, J. Chem. Soc. D **1970**, 1471.
- 9) *Y. Kodama, K. Nishihata und M. Nishio*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1490.
- 10) *Y. Kodama, K. Nishihata, M. Nishio und N. Nakagawa*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2105.
- 11) *B. S. Larsen, J. Kolc und S.-O. Lawesson*, Tetrahedron **27**, 5163 (1971).
- 12) Kinetische Messungen liegen bisher jedoch nicht vor.
- 13) *R. B. Morin und D. O. Spry*, J. Chem. Soc. D **1970**, 335.
- 14) *W. Walter, B. Krische und J. Voß*, J. Chem. Res. (M) **1978**, 4101; (S) 332.
- 15) *A. A. El-Barbary, K. Clausen und S.-O. Lawesson*, Tetrahedron **36**, 3309 (1980).
- 16) *P. Friedlaender*, Liebigs Ann. Chem. **351**, 390 (1907).
- 17) *H. Apitzsch*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3091 (1913).
- 18) *B. Krische, W. Walter und G. Adiwidjaja*, Chem. Ber. **115**, 3842 (1982).
- 19) *F. Arndt, A. Kirsch und P. Nachtwey*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1074 (1926).
- 20) *G. F. Holland, J. G. Lombardini und R. C. Koch*, Ger. Offen. 1911 539 [Chem. Abstr. **72**, P 78701 k (1970)].
- 21) *A. Sennig und S.-O. Lawesson*, Acta Chem. Scand. **14**, 2230 (1960).
- 22) *D. T. Mowry*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2362 (1947).
- 23) *S. Kasina und J. Nematollahi*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1403.

[268/82]