

Synthese und physikalische Eigenschaften stabiler 1,3-Oxathiolylum-4-olate¹⁾

Hans Gotthardt* und Hans-Georg Kinzelmann

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 4. Februar 1986

Die Synthese und physikalischen Eigenschaften sowie einige mit dem MNDO-Verfahren berechnete Daten der Titelverbindungen vom Typ **5a–e** und **8**, die zur Klasse der mesoionischen 6π -Hetarene zählen, werden beschrieben.

Synthesis and Physical Properties of Stable 1,3-Oxathiolylum-4-olates¹⁾

The synthesis and physical properties as well as some data, calculated with the MNDO method, of the title compounds of type **5a–e** and **8**, which belong to the class of the mesoionic 6π hetarenes, are described.

Über die in situ-Darstellung der reaktiven 1,3-Oxathiolylum-4-olate und deren $[3 + 2]$ -Cycloadditionen unter Bildung von Furan-Derivaten berichteten wir bereits 1978²⁾. Jüngst gelang uns auch erstmals durch Einführung der Trifluoracetylgruppe sowie von Alkylthiofunktionen in den Fünfring, stabile neue Vertreter der mesoionischen Titelverbindungen zu isolieren^{3,4)} und der Cycloaddition an Alkine zuzuführen^{4,5)}.

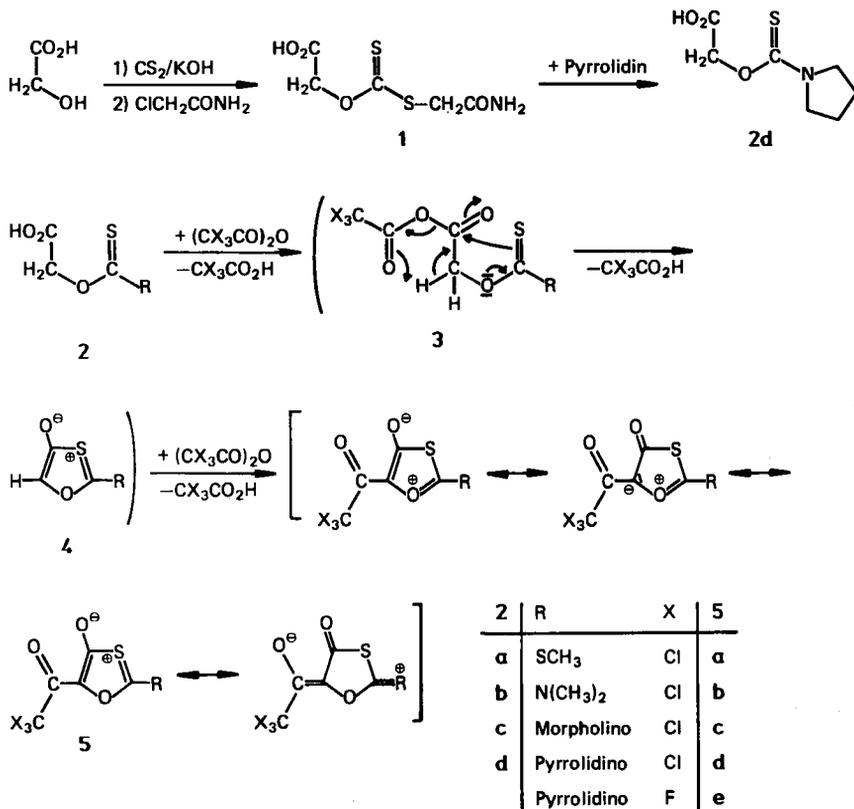
In Fortsetzung dieser Studien berichten wir nachstehend über eine bequeme Synthese sowie über die physikalischen Eigenschaften der synthetisch interessanten 1,3-Oxathiolylum-4-olate mit neuen Substitutionsmustern, die zur Klasse der mesoionischen 6π -Hetarene vom Typ A zählen⁶⁾.

1. Synthese und Eigenschaften der 1,3-Oxathiolylum-4-olate **5** und **8**

Ausgehend von Glycolsäure erhält man analog Lit.²⁾ durch Reaktion mit Carbondisulfid/Kaliumhydroxid und 2-Chloracetamid das Xanthogenat-Derivat **1**, das anschließend mit Pyrrolidin zu [Pyrrolidino(thiocarbonyl)oxy]essigsäure (**2d**) umgesetzt wird. Die weiteren Vorstufen vom Typ **2**, die für die Synthese der mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one benötigt werden, sind bekannt.

Behandelt man die farblose Lösung aus dem Xanthogenat-Derivat **2a**⁴⁾ in absol. Ether unter Argon-Schutz mit überschüssigem Trichloressigsäureanhydrid bei -40°C , so erfolgt beim langsamen Erwärmen ab ca. -20°C Abscheidung des gelben, kristallisierten 2-(Methylthio)-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathiolylum-4-olates (**5a**), das in 80proz. Ausbeute analysenrein erhalten wird. Wegen der Schwerlöslichkeit der Aminogruppen tragenden Glycolsäure-Derivate **2b–d** in Ether nimmt man die Anhydrocyclisierung dieser Verbindungen vorteilhafter in absol. Di-

chlormethan vor und fällt anschließend die mesoionischen Hetarene mit Ether aus. Auf diese Weise gelingt durch Einwirkung von Trichloressigsäure- bzw. Trifluoressigsäureanhydrid auch die Überführung von **2b–d** in die blaßgelben bis orangefarbenen mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one **5b–e** (Tab. 1).



Tab. 1. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und einige spektroskopische Daten der 1,3-Oxathiol-4-one **5** und **8**

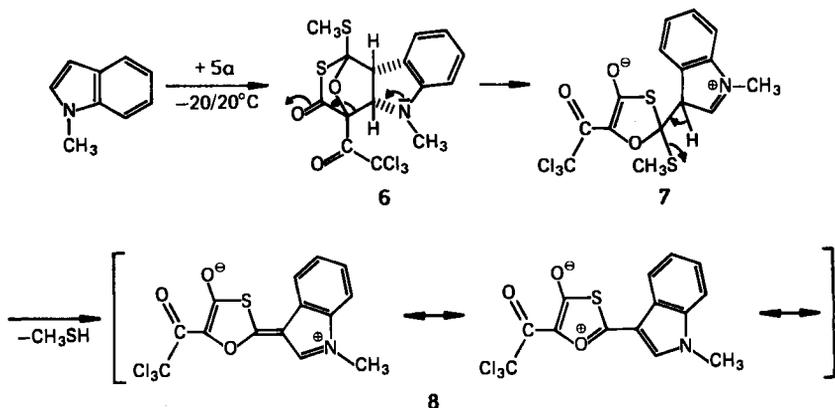
	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C]	IR (KBr) $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [cm ⁻¹]	UV λ_{max} (lg ϵ) [nm]
5a	80	160–161	1727, 1623	389 (3.76) ^{a)} , 399 (3.73) ^{b)} 403.5 (3.63) ^{c)}
5b	44	187–187.5	1717, 1628	
5c	59	166.5–167	1715, 1608	
5d	44	169–169.5	1720, 1626	
5e	8.4	116–117	1713, 1636	
8	52	207–207.5	1702, 1681 sh, 1600	444.6 (4.22) ^{a)} , 453.6 (4.17) ^{b)} 464.8 ^{c)}

^{a)} Acetonitril. — ^{b)} Dichlormethan. — ^{c)} Ether.

Die 5-Bildung wird offensichtlich eingeleitet durch Überführung der Glycolsäure-Derivate **2** in die gemischten Carbonsäureanhydride **3**, die im Sinne einer Esterpyrolyse Trihalogenessigsäure abspalten und Electrocyclisierung zu den sehr reaktiven 1,3-Oxathioylium-4-olaten vom Typ **4** erleiden. Letztere werden rasch in situ durch das Trihalogenessigsäureanhydrid in 5-Stellung elektrophil zu den stabilen mesoionischen 6π -Hetarenen **5** mit Push-Pull-Substitution acyliert. Diese mesoionischen Verbindungen vom Typ **5** sind Resonanzhybride, wobei der Grenzformel mit den beiden exocyclischen Ladungsverteilungen – symbolisiert durch die vierte Grenzformel – ein wesentlicher Beitrag zur Stabilisierung des Grundzustands zukommen dürfte.

Im Vergleich zu den jüngst beschriebenen 2-(Alkylthio)-5-(trifluoracetyl)-1,3-oxathioylium-4-olaten⁴⁾ besitzen die hier vorgestellten Vertreter **5** höhere Zersetzungspunkte, sie sind weniger hygroskopisch, aber noch schwerer löslich in analogen, wenig polaren Lösungsmitteln wie Benzol und chlorierten Methanen. Die Dialkylamino-1,3-oxathiol-4-one **5b–e** lösen sich zwar in getrockneten aprotischen polaren Solventien wie Acetonitril oder Dimethylsulfoxid, jedoch verschwindet die anfänglich gelbe Farbe der Lösung innerhalb kurzer Zeit. Diese extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit erschwert die Registrierung von NMR-Spektren und verhindert die Messung korrekter Elektronenspektren, da die rasche Extinktionsabnahme der längstwelligsten Absorption eine genaue Ermittlung der Wellenlänge verfälscht. Die häufig niedrigen Ausbeuten – insbesondere bei **5e** – sind vermutlich Ergebnis dieser schnellen Zersetzung. Durch Vergrößerung der Substituenten in 2- und 5-Stellung nimmt die Zersetzlichkeit von **5** in Lösung ab.

Einen interessanten Reaktionsverlauf bietet die Umsetzung von **5a** mit 1-Methylindol im Temperaturbereich -20 bis $+20^\circ\text{C}$. So geht die Suspension aus **5a** und 1-Methylindol in Dichlormethan ab -10°C zunächst in eine klare, gelbe Lösung über, aus der sich bei Raumtemperatur ein gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Umkristallisieren aus Dichlormethan liefert überraschend das neue 2-(1-Methyl-3-indolyl)-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathioylium-4-olat (**8**), das laut Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch 0.80 Moläquivv. Dichlormethan eingeschlossen enthält (Tab. 1).



Der Primärschritt dieser überraschenden **8**-Bildung beinhaltet eine [3 + 2]-Cycloaddition des maskierten Carbonyl-ylid-Systems von **5a** an 1-Methylindol zum Addukt **6**, das im Sinne der skizzierten Pfeile Ringöffnung zu einem Zwitterion **7** erleidet. Unter Methanthiol-Abspaltung erfährt dann **7** Stabilisierung zur mesoionischen Verbindung **8**. Daß **6** tatsächlich Zwischenprodukt bei der zu **8** führenden Reaktion ist, belegt die Isolierung von **6** sowie seine Überführung in **8**⁷⁾.

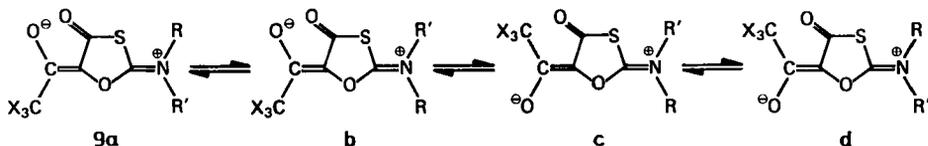
Die Konstitutionen der mesoionischen Verbindungen **5** und **8** folgen aus ihrer Bildungsweise, den Elementaranalysen und spektroskopischen Daten sowie aus chemischen Reaktionen⁷⁾.

2. Spektroskopische Daten von **5** und **8**

Aufgrund der Delokalisierung der negativen Ladung ist der Doppelbindungscharakter beider Carbonylgruppen in den mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-onen **5** und **8** vermindert; die Pseudothiollacton-Valenzschwingung erscheint deshalb im IR-Spektrum bei 1636–1600, während die Trihalogenacetylgruppe bei 1727–1702 cm^{-1} absorbiert (Tab. 1).

Im Vergleich zu den Sydnonen⁸⁾ und mesoionischen 1,3-Dithiolonen⁹⁾ ist beispielsweise bei **5a** und **8** das Phänomen der negativen Solvatochromie stärker ausgeprägt. So zeigt der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang im UV-Spektrum von **5a** und **8** in Lösungsmitteln steigender Polarität (E_T -Parameter¹⁰⁾) eine hypsochrome Verschiebung als Ergebnis einer stärkeren energetischen Stabilisierung des polaren Grundzustands gegenüber dem weniger polaren elektronischen Anregungszustand (Tab. 1).

Durch partielle Übernahme der positiven Ladung durch das Heteroatom des Substituenten in 2-Stellung von **5** werden die Protonen dieses Substituenten deutlich entschirmt, und man beobachtet in den ¹H-NMR-Spektren von **5** eine Tieffeldverschiebung der Protonensignale in 2-Stellung relativ zu den ungeladenen Substituenten in 2^{2,4)}. Als Besonderheit bietet das ¹H-NMR-Spektrum von **5b** für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zwei scharfe Singulets, die auf das Konto eines Rotameren-Gleichgewichts zwischen den Isomeren **9a–d** geht. Da in den Konformeren **9a–d** $\text{R} = \text{R}'$ ist, sind jeweils zwei Konformere identisch.



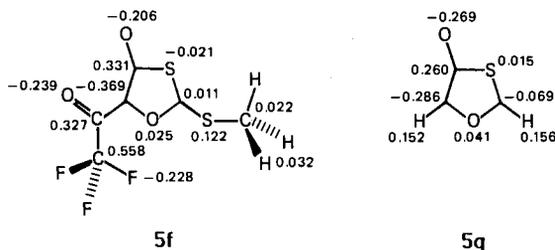
Die im Rahmen der NMR-Zeitskala beobachtete Rotationshinderung ist auf den partiellen Doppelbindungscharakter zwischen C-5 und der Acylgruppe sowie zwischen C-2 und dem exocyclischen Heteroatom zurückzuführen, wobei letzterer zur Erklärung dieser Befunde nicht notwendig ist. Desgleichen zeigen auch die 2-Pyrrolidino-Verbindungen **5d,e** bei der Probenkopftemperatur des Spektrometers jeweils zwei getrennte NCH_2 -Multipletts.

Auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **5e** erscheint die CF_3 -Gruppe als zwei getrennte scharfe Singulets im 56:44-Flächenverhältnis, was ebenfalls für ein Rotameren-Gleichgewicht im Sinne von **9** spricht. Versuche, durch Erwärmen die Rotationsbarriere zu überwinden und eine Koaleszenz der beiden Signale zu erreichen, scheiterten jedoch an der thermischen Labilität von **5e** in Lösung.

Infolge der relativ hohen Temperaturen im Massenspektrometer spielen thermische Zerfallsprozesse neben den durch Elektronenstoß induzierten Fragment-Ionen eine gewichtige Rolle. So liegen die relativen Intensitäten der Molekül-Ionen von **5a–d** und **8** zwischen 0,6 und 4%, während bei **5e** ausnahmsweise 15% erreicht werden. Typische Fragment-Ionen sind $M^+ - CX_3$, CX^+ und COS^+ sowie die Substituenten in 2-Stellung und deren Fragmente. Besonders charakteristisch für alle Massenspektren sind die mit relativ hohen Intensitäten auftretenden Fragment-Ionen RCS^+ und RCO^+ .

3. Nach dem MNDO-Verfahren berechnete Molekülparameter von **5** und **8**

Für Grenzorbital-Betrachtungen zur Reaktivität und Regioselektivität der mit **5** und **8** durchgeführten [3 + 2]-Cycloadditionen⁷⁾ berechneten wir unter Zugrundelegung geschätzter Bindungslängen und -winkel durch iterative Geometrieoptimierung mit der MNDO-Methode¹¹⁾ die Grenzorbital-Koeffizienten und -Energien sowie Standardbildungsenthalpien und Dipolmomente der mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-one **5** und **8** (Tab. 2). In den Formeln **5f**, **g** sind weiterhin noch die Ladungsverteilungen angegeben.



Tab. 2. Grenzorbital-Koeffizienten (c_{ij}), -Energien (HO, LU), Standardbildungsenthalpien (ΔH_f°) und Dipolmomente (μ) von **5** und **8**

	HO(LU)-Koeffizienten		E [eV] HO(LU)	ΔH_f° [kcal · mol ⁻¹]	μ [Debye]
	c_2	c_5			
5a	0.3434 (0.7344)	-0.7424 0.2565	-9.44 -2.15)	-76.9	7.63
5b	0.2236 (0.7650)	-0.7733 0.1514	-8.99 -1.46)	-69.5	10.15
5c	0.2263 (0.7637)	-0.7738 0.1549	-9.12 -1.59)	-99.9	8.57
5d	0.2138 (0.7642)	-0.7731 0.1416	-8.92 -1.33)	-84.9	10.85
5f ^{a)}	0.3317 (0.7418)	-0.7445 0.2489	-9.62 -2.28)	-214.8	8.15
5g ^{b)}	0.4959 (0.7222)	-0.7222 0.3772	-8.78 -1.31)	-27.9	3.74
8	0.2188 (0.7642)	-0.6841 0.2028	-8.74 -1.98)	-29.8	11.56

a) $R^1 = SCH_3$, $R^2 = CF_3CO$. - b) $R^1 = R^2 = H$.

Der Substituenteneinfluß auf die Größe der Grenzorbital-Koeffizienten in 2- und 5-Stellung von **5** ist klar erkennbar. Ein elektronenliefernder Substituent erniedrigt den Koeffizienten im HOMO, ein elektronenanziehender dagegen erhöht ihn. Im LUMO kehrt sich dieses Verhalten in der Regel um. So werden beispielsweise die C-2-Koeffizienten im HOMO von **5a–d, f** im Vergleich zum unsubstituierten Vertreter **5g** durch den +M-Effekt des 2-Substituenten erniedrigt, während der –M-Effekt der 5-Trihalogenacetylgruppe den C-5-Koeffizienten vergrößert. Durch die Push-Pull-Substitution wird das Verhältnis der Grenzorbital-Koeffizienten an C-2 und C-5 entscheidend verändert. Im unsubstituierten 1,3-Oxathiol-4-on (**5g**) beträgt dieses Verhältnis im HOMO etwa 1:1.5 und im LUMO 1.9:1, in den stabilen Vertretern **5a–d, f** und **8** dagegen ca. 1:2.2 bis 1:3.6 (HO) und 2.9:1 bis 5.4:1 (LU). Nimmt man die Größe des C-2-Koeffizienten im LUMO als Maß für den +M-Effekt des 2-Substituenten in **5** und **8**, so ist eine Dialkylamino- oder 3-Indolyl-Gruppe ein besserer π -Donator als ein Methylthio-Substituent.

Exemplarisch sei die Ladungsverteilung des unsubstituierten 1,3-Oxathiol-4-ons (**5g**) mit dem Push-Pull-substituierten Vertreter **5f** verglichen (s. Formelbild). In **5g** werden die positiven Partialladungen im wesentlichen von den Ringatomen O-1, S-3 und C-4 sowie von 2-H und 5-H übernommen, die negativen Partialladungen tragen hingegen C-2, insbesondere C-5 und der exocyclische Sauerstoff. Durch die Push-Pull-Substitution wird die Ladungsverteilung entscheidend beeinflusst. Der Substituent in 2-Stellung von **5f** übernimmt einen Großteil der positiven, während der Substituent in 5-Position einen negativen Anteil der Partialladungen trägt. Weitere negative Partialladungen befinden sich in **5f** auf dem exocyclischen Sauerstoff und C-5 sowie in geringem Maße auf S-3. Der Ring-Sauerstoff in **5f** besitzt zwar noch immer eine positive Partialladung, jedoch ist diese im Vergleich zu **5g** bereits wesentlich gemindert.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms bestens gedankt. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. *W. Thiel*, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit der Benutzung des MNDO-Rechenprogramms und dem *Hochschulrechenzentrum Wuppertal* für die Durchführung der Rechnungen sowie der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. – ^1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Spektren bei 90 MHz registriert. – ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät Varian FT 80A, $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. – ^{19}F -NMR-Spektren (CCl_3F als interner Standard): Gerät Varian FT 80A (84.67 MHz). – Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311A. – Schmelzpunkte: Modell 510 der Fa. Büchi, Aufheizrate $0.5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, unkorrigiert.

[*Pyrrolidino(thiocarbonyl)oxy*]essigsäure (**2d**): Die Mischung aus 76.0 g (1.00 mol) Glycolsäure, 101.4 g (2.20 mol) Kaliumhydroxid, 200 ml dest. Wasser und 80.0 g (1.05 mol) Carbondisulfid schüttelt man analog Lit.²⁾ 2 d bei Raumtemp. und zieht überschüssiges Carbondisulfid im Rotavapor ab. Die eisgekühlte, rote Lösung versetzt man unter Rühren langsam mit 93.5 g (1.00 mol) 2-Chloracetamid, rührt noch 12 h bei Raumtemp., filtriert, säuert das Filtrat vorsichtig mit 2 N H_2SO_4 an und saugt den Niederschlag ab. Der Niederschlag wird in eine wäßrige Lösung aus 213.0 g (3.00 mol) Pyrrolidin eingebracht, 1 d

bei Raumtemp. belassen, vorsichtig mit 2 N HCl angesäuert und das abgeschiedene Öl aus Methanol/Wasser zu 41.6 g (22%) farblosen Kristallen mit Zers.-P. 139–141°C umkristallisiert. — IR (KBr): 3600–2150 (OH), 1700 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ (189.2) Ber. C 44.43 H 5.86 N 7.40 S 16.95
Gef. C 44.36 H 5.84 N 7.16 S 17.18

1,3-Oxathiolylum-4-olate 5 und 8

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von 5: In einem 100-ml-Zweihalskolben mit aufgesetzter Umkehrfritte wird **2** in absol. Ether bzw. Dichlormethan gelöst und unter Argon durch ein Septum mit Trichloressigsäureanhydrid bei –50 bis –40°C (Bad) versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, verdünnt mit absol. Ether, saugt den Niederschlag über die Umkehrfritte ab, wäscht ihn dreimal mit je 10 ml absol. Ether und saugt i. Hochvak. trocken.

2-(Methylthio)-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathiolylum-4-olat (5a): Aus 8.00 g (48.2 mmol) [(Methylthio)(thiocarbonyloxy)jessigsäure (**2a**)⁹], 19.00 ml (104 mmol) Trichloressigsäureanhydrid und 40 ml Ether (–40°C) erhält man 11.25 g (80%) analysenreine, gelbe Kristalle mit Zers.-P. 160–161°C (Gasentwicklung, rotbraune Schmelze). — IR (KBr): 1727 und 1623 (C=O), 1602 (C=C); intensive Banden bei 1378, 809 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 266.5 (4.08), 304.8 (3.82), 389 nm (3.76). (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 267.8 (4.11), 304 (3.82), 399 nm (3.73). (Ether): λ_{max} (lg ϵ) = 268 (4.11), 280 (sh, 4.05), 403.5 nm (3.63). — ¹H-NMR (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 2.97 (s; 3H, SCH_3). — MS (100°C): m/z = 292 (1.5%, M^+), 277 (0.4, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 232 (1.1, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 175 (12, $\text{M}^+ - \text{CCl}_3$), 117 (12, CCl_3^+), 91 (100, CH_3SCS^+), 75 (60, CH_3SCO^+), 60 (12, COS^+), 47 (20, CH_3S^+).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (293.6) Ber. C 24.55 H 1.03 Gef. C 24.33 H 0.90

2-(Dimethylamino)-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathiolylum-4-olat (5b): 0.500 g (3.07 mmol) [(Dimethylamino)(thiocarbonyloxy)jessigsäure¹² (**2b**)], 1.18 ml (6.48 mmol) Trichloressigsäureanhydrid und 25 ml Dichlormethan (–50°C) ergeben nach Verdünnen mit 25 ml Ether 0.394 g (44%) analysenreine, blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 187–187.5°C (Gasentwicklung, braune Schmelze). — IR (KBr): 1717 und 1628 (C=O), 1593 (C=C); intensive Banden bei 1379, 812 cm^{-1} . — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.29 (s; 3H, NCH_3), 3.35 (s; 3H, NCH_3). — MS (143°C): m/z = 289 (4%, M^+), 172 (48, $\text{M}^+ - \text{CCl}_3$), 117 (2, CCl_3^+), 88 (100, $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}^+$), 72 (48, $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}^+$), 60 (9, COS^+), 44 (10, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ (290.6) Ber. C 28.94 H 2.08 N 4.82 Gef. C 28.88 H 2.00 N 4.74

2-Morpholino-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathiolylum-4-olat (5c): 0.300 g (1.46 mmol) [Morpholino(thiocarbonyloxy)jessigsäure (**2c**)¹²], 0.58 ml (3.17 mmol) Trichloressigsäureanhydrid und 10 ml Dichlormethan (–50°C) liefern nach Zugabe von 20 ml Ether 0.287 g (59%) analysenreine, blaßorangefarbene Kristalle mit Zers.-P. 166.5–167°C. — IR (KBr): 1715 und 1608 (C=O), 1587 cm^{-1} (C=C, C=N?). — ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.30–3.73 (m; 4H, 2 OCH_2), 3.76–4.06 (m; 4H, 2 NCH_2). — MS (112°C): m/z = 331 (1%, M^+), 214 (13, $\text{M}^+ - \text{CCl}_3$), 130 (16, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}^+$), 117 (3, CCl_3^+), 114 (100, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2^+$), 86 (17, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}^+$), 60 (15, COS^+), 56 (8, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{S}$ (332.6) Ber. C 32.50 H 2.43 N 4.21 Gef. C 32.35 H 2.40 N 4.24

2-Pyrrolidino-5-(trichloracetyl)-1,3-oxathiolylum-4-olat (5d): Aus 0.500 g (2.65 mmol) **2d**, 0.98 ml (5.34 mmol) Trichloressigsäureanhydrid und 20 ml Dichlormethan (–50°C) erhält man nach Verdünnen mit 30 ml Ether 0.370 g (44%) analysenreine, blaßorangefarbene Kristalle mit Zers.-P. 169–169.5°C. — IR (KBr): 1720 und 1626 (C=O), 1595 cm^{-1} (C=C). —

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.90–2.07 (m; 4H, 2 CH₂), 3.48–3.70 (m; 2H, NCH₂), 3.75–3.87 (m; 2H, NCH₂). – MS (195°C): *m/z* = 315 (0.6%, M⁺), 198 (9, M⁺ – CCl₃), 117 (12, CCl₃⁺), 114 (20, C₅H₈NS⁺), 98 (94, C₅H₈NO⁺), 70 (10, C₄H₈N⁺), 60 (100, COS⁺).

C₉H₈Cl₃NO₃S (316.6) Ber. C 34.14 H 2.55 N 4.42 Gef. C 34.00 H 2.55 N 4.46

2-Pyrrolidino-5-(trifluoressigsäureanhydrid)-1,3-oxathioylium-4-olat (**5e**): 0.500 g (2.65 mmol) **2d**, 0.77 ml (5.57 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid und 20 ml Dichlormethan (–50°C) ergeben nach Zusatz von 150 ml Ether und 7 d Kühlung auf –25°C 59.6 mg (8.4%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 116–117°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 1713 und 1636 (C=O), 1592 cm⁻¹ (C=C, C=N?). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.00–1.33 (m; 4H, 2 CH₂), 2.27–2.60 (m; 2H, NCH₂), 2.73–3.03 (m; 2H, NCH₂). – ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = –73.5 und –74.8 (2 s im 56:44-Flächenverhältnis; CF₃). – MS (122°C): *m/z* = 267 (15%, M⁺), 239 (9, M⁺ – C₂H₄), 198 (4, M⁺ – CF₃), 114 (69, C₄H₈NCS⁺), 98 (100, C₄H₈NCO⁺), 72 (62), 70 (14, C₄H₈N⁺), 69 (15, CF₃⁺), 60 (8, COS⁺).

C₉H₈F₃NO₃S (267.2) Ber. C 40.45 H 3.02 N 5.24 Gef. C 40.17 H 3.20 N 5.44

2-(1-Methyl-3-indolyl)-5-(trichloroessigsäure)-1,3-oxathioylium-4-olat (**8**): Die Suspension aus 1.00 g (3.41 mmol) **5a** und 12 ml absol. Dichlormethan versetzt man bei –20°C (Bad, Argon) mit 0.490 g (3.74 mmol) 1-Methylindol und läßt langsam auf Raumtemp. kommen, wobei man ab –10°C eine klare, gelbe Lösung erhält. Nach 4 h Raumtemp. (Methanthiol-Geruch) wird die nun gelbbraune Suspension mit 20 ml absol. *n*-Pentan versetzt, der Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Dichlormethan zu 0.790 g (52%) orangefarbenen Kristallen mit Zers.-P. 207–207.5°C (Gasentwicklung, dunkelbraune Schmelze) umkristallisiert. – IR (KBr): 1702, 1681 sh und 1600 (C=O), 1531 cm⁻¹ (C=C, C=N?). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 270 (4.12), 274 (sh, 4.11), 319 (3.98), 337 (sh, 3.85), 444.6 nm (4.22). (Dichlormethan): λ_{max} (lg ε) = 270 (4.08), 274.5 (4.07), 319 (3.99), 338 (sh, 3.87), 453.6 nm (4.17). (Ether, gesättigte Lösung): λ_{max} = 270 sh, 275, 338, 464.8 nm. – ¹H-NMR (CDCl₃/CF₃CO₂H): δ = 4.07 (s; 3H, NCH₃), 5.30 (s; CH₂Cl₂), 7.30–8.38 (m; 5H, Indol-H). – MS (222°C): *m/z* = 375 (3.7%, M⁺), 258 (20, M⁺ – CCl₃), 174 (100, C₉H₈NCS⁺), 158 (65, C₉H₈NCO⁺), 130 (18, C₉H₈N⁺), 117 (8, CCl₃⁺), 60 (18, COS⁺); Hochofflösung von M⁺, C₁₄H₈²⁺Cl₃NO₃S: ber. 374.9291, gef. 374.9287.

C₁₄H₈Cl₃NO₃S · 0.80 CH₂Cl₂ (444.6) Ber. C 39.98 H 2.18 N 3.15
Gef. C 40.04 H 2.22 N 3.05

CAS-Registry-Nummern

2a: 76274-60-7 / **2b**: 20940-28-7 / **2c**: 101998-91-8 / **2d**: 101998-92-9 / **5a**: 101998-86-1 / **5b**: 101998-87-2 / **5c**: 101998-88-3 / **5d**: 101998-89-4 / **5e**: 102046-59-3 / **5f**: 82979-47-3 / **5g**: 102046-60-6 / **8**: 101998-90-7 / HOCH₂CO₂H: 79-14-1 / CS₂: 75-15-0 / ClCH₂CONH₂: 79-07-2 / (Cl₃CCO)₂O: 4124-31-6 / (F₃CCO)₂O: 407-25-0 / Pyrrolidin: 123-75-1 / 1-Methylindol: 603-76-9

¹ Aus der Diplomarbeit H.-G. Kinzelmann, Bergische Univ. Wuppertal 1985.

² H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und K. Dörhöfer, Chem. Ber. **111**, 3336 (1978).

³ H. Gotthardt, S. Schoy-Tribbensee und U. Feist, Angew. Chem. **94**, 797 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 779 (1982).

⁴ H. Gotthardt, U. Feist und S. Schoy-Tribbensee, Chem. Ber. **118**, 774 (1985).

⁵ H. Gotthardt und U. Feist, Chem. Ber. **118**, 785 (1985).

- ⁶⁾ Übersichten: *W. D. Ollis* und *C. A. Ramsden*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19**, 1 (1976); *C. G. Newton* und *C. A. Ramsden*, *Tetrahedron* **38**, 2965 (1982); *K. T. Potts* in: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry (A. Padwa)*, Vol. 2, S. 1, J. Wiley & Sons, New York 1984; *W. D. Ollis*, *S. P. Stanforth* und *C. A. Ramsden*, *Tetrahedron* **41**, 2239 (1985).
- ⁷⁾ *H. Gotthardt*, *H.-G. Kinzelmann*, *U. Feist* und *J. Buddrus*, *Chem. Ber.* **119**, 2317 (1986), nachstehend.
- ⁸⁾ *H. Gotthardt* und *F. Reiter*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 63.
- ⁹⁾ *H. Gotthardt*, *M. C. Weissshuhn* und *B. Christl*, *Chem. Ber.* **109**, 740 (1976).
- ¹⁰⁾ *C. Reichardt*, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965).
- ¹¹⁾ *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977).
- ¹²⁾ *M. Matell*, *Acta Chem. Scand.* **14**, 677 (1960).

[21/86]