

## Synthese und Eigenschaften stabiler neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one<sup>1,2)</sup>

Hans Gotthardt\*, Ulrich Feist† und Sabine Schoy-Tribbensee

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

Eingegangen am 8. Februar 1984

Die synthetisch interessanten 1,3-Oxathiolium-4-olate vom Typ **5a–e**, die zur Klasse der mesoionischen  $6\pi$ -Hetarene zählen, werden erstmals isoliert. Ihre Synthese aus den [Alkylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäuren **3a–e**, einige Thermolysen sowie ihre Infrarot-, Elektronen-, NMR- und Massenspektren werden beschrieben.

### Synthesis and Properties of Stable New Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones<sup>1,2)</sup>

The synthetically interesting 1,3-oxathiolium-4-olates of type **5a–e**, which belong to the class of the mesoionic  $6\pi$  hetarenes, are isolated for the first time. Their synthesis from the alkylthio(thiocarbonyloxy)acetic acids **3a–e**, some thermolysis reactions, and their infrared, electronic, NMR, and mass spectra are described.

Jüngst berichteten wir über die *in situ*-Darstellung einiger 1,3-Oxathiolium-4-olate und deren [3 + 2]-Cycloadditionen, die einen neuen Zugang in die Furan-Reihe eröffneten<sup>3)</sup>. Durch die gezielte Einführung zusätzlicher exocyclischer Ladungsstabilisierungen gelang uns jetzt erstmals die Isolierung und spektroskopische Charakterisierung einiger Vertreter dieser neuen 1,3-Oxathiolium-4-olate vom Typ **5**, die zur Klasse der seit ca. zwei Jahrzehnten intensiv untersuchten mesoionischen  $6\pi$ -Hetarene zählen<sup>4,5)</sup>.

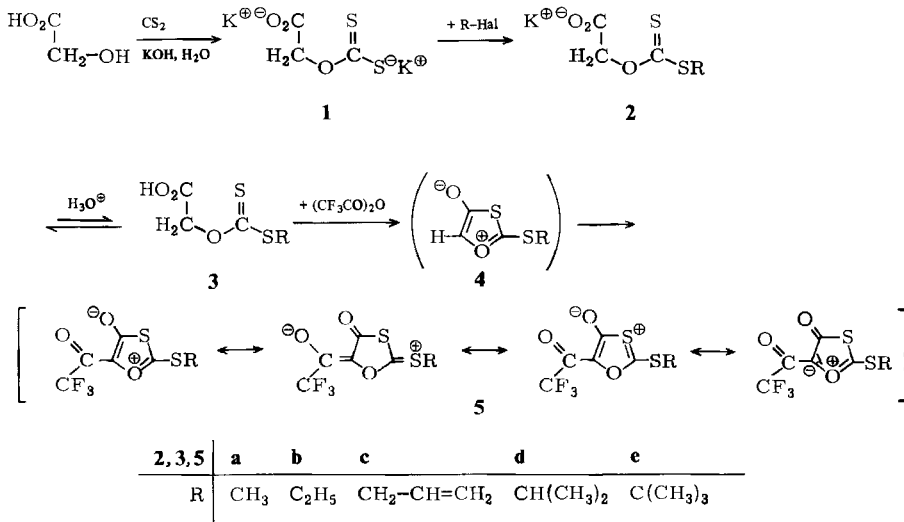
Nachstehend wird ausführlich über die Synthese und die physikalischen Eigenschaften sowie über die Thermolyse isolierbarer neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one berichtet.

### 1. Darstellung und physikalische Eigenschaften der [Alkylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäuren

Als Vorstufen für die Synthese der in Abschnitt 2 beschriebenen mesoionischen 1,3-Oxathiolone **5** dienen die [Alkylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäuren vom Typ **3**. Von den literaturbekannten Synthesewegen zu Dithiokohlensäure-*O,S*-diestern<sup>3,6–8)</sup> hat sich für die Darstellung der Xanthogensäureester **3** am besten die Fixierung von Carbondisulfid an Glycolsäure in wäßrig-alkalischer Lösung bewährt. Die Alkylierung des in Anlehnung an Lit.<sup>3)</sup> hergestellten Dikaliumsalzes **1** mit primären Alkylbromiden bzw. -iodiden zu den Essigsäure-Derivaten **3a–c** (Tab. 1) erfolgt bereits bei Raumtem-

†) Gestorben am 14. 10. 1983.

peratur unter kräftigem Rühren des Zweiphasensystems wäßrige 1-Lösung/Alkylhalogenid.



Tab. 1. Physikalische Daten der [Alkylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäuren 3

3	Ausb. <sup>a)</sup> [%]	Schmp. [°C]	IR (KBr) $\tilde{\nu}(\text{C=O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ [ppm] CO <sub>2</sub> H	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ [ppm] CH <sub>2</sub> O
a	53 (26)	83 – 84	1714	11.53	5.23
b	53 (37)	77 – 78	1715	11.47	5.20
c	56	58 – 59	1720	11.48	5.28
d	6.6 (3.2)	64 – 65	1725, 1710	11.18	5.23
e	(15)	111 – 112	1739, 1709	11.60	5.30

<sup>a)</sup> Bezogen auf eingesetzte Glycolsäure. Die Werte in Klammern wurden ohne Phasentransfer-Katalyse erzielt.

Da jüngst durch Einsatz von Phasentransfer-Katalysatoren bei Alkylierungen von *O*-Alkyl-dithiocarbonaten mit primären Alkylhalogeniden in wäßrigem Medium hohe Ausbeuten in spektakulär kurzen Reaktionszeiten erzielt worden sind<sup>9)</sup>, erhofften wir in unseren Fällen ähnliche Effekte. Allerdings muß bei den Umsetzungen von 1 mit Alkylhalogeniden *a priori* mit deutlich kleineren Reaktionsgeschwindigkeitszunahmen gerechnet werden, da der Transport des Dianions 1 aus der wäßrigen in die organische Phase im Vergleich zu einem Monoanion erschwert ist. Dennoch trägt die Verwendung von Benzyltri-*n*-butylammoniumbromid als Phasentransfer-Katalysator beispielsweise im Falle der 3b-Bildung zu einer Ausbeuteerhöhung von 37 auf 53% bei.

Für die wäßrig-alkalischen Lösungen der Kaliumsalze 2a – c ist kennzeichnend, daß beim Ansäuern mit Mineralsäure nicht wie erwartet die freien Essigsäure-Derivate 3a – c, sondern hauptsächlich die Kaliumsalze 2a – c ausfallen, die sich auch in stark saurer Lösung nicht in die entsprechenden Säuren umwandeln. Die Isolierung und spektroskopische Charakterisierung des Kaliumsalzes 2a spricht beispielsweise für diesen Befund. Daß dennoch eine kleine Stationärkonzentration der Essigsäure-Derivate

**3a–c** in mineralsaurer Lösung vorliegt, belegt die erfolgreiche Extraktion dieser Verbindungen durch mehrfaches und länger andauerndes Ausschütteln mit Ether.

Bei Einsatz von *tert*-Butylbromid als Alkylierungsmittel für **1** gelangt man unter den für primäre Alkylhalogenide optimierten Bedingungen lediglich zu 8.6% **3e**. Diese drastische Ausbeuteminderung ist sowohl auf die leichte HBr-Eliminierung sowie Hydrolysierbarkeit des tertiären Halogenalkans in stark basischem Medium als auch auf die mit fortschreitender Reaktion einhergehende Acidifizierung des Reaktionssystems zurückzuführen, wenn die Hydroxidmenge zur Neutralisation des gebildeten Bromwasserstoffs nicht mehr ausreicht. Wie bei anderen Xanthogenaten festgestellt<sup>10–12)</sup>, erleidet **1** nach Protonierung bereits in schwach saurer Lösung raschen Zerfall. Bessere Ausbeuten bei der Präparation von **3e** kann man daher nur erwarten, wenn es gelingt, den pH-Wert zwischen 6.5 und etwa 8 zu halten. So fällt reines **3e** bei pH-Kontrolle der Alkylierung in 15proz. Ausbeute an. Demgegenüber gelingt die Darstellung der Isopropylverbindung **3d** unter Phasentransfer-Katalyse bis jetzt nur in 6.6proz. Ausbeute.

Die Konstitutionen der Essigsäure-Derivate **3** sind in Einklang mit den elementaranalytischen und spektroskopischen Daten. So zeigen die Verbindungen **3a–e** im IR-Spektrum beispielsweise die C=O-Valenzschwingung bei 1739–1709 cm<sup>-1</sup>, und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bieten neben den Signalen der Alkylgruppen noch zwei Singuletts bei  $\delta = 5.20 - 5.30$  und 11.18–11.60 für die CH<sub>2</sub>O-Gruppe bzw. für das mit D<sub>2</sub>O austauschbare Säureproton im 2:1-Flächenverhältnis (Tab. 1). Bemerkenswert ist die ausgeprägte Entschirmung des Dithiocarbonat-Kohlenstoffs im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3e**, der bei  $\delta = 213.15$  mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 5.8 Hz zum Triplet aufgespalten erscheint, während der Carboxyl-Kohlenstoff als Triplet bei  $\delta = 172.79$  (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 4.6 Hz) absorbiert.

Tab. 2. Molekül-Ionen und einige gemeinsame Schlüsselfragmente in den Massenspektren von **3**

	<b>3a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
	<i>m/e</i> (%)				
M <sup>+</sup>	166 (89)	180 (3)	192 (2)	194 (2)	208 (1)
M <sup>+</sup> – SR	119 (40)	(6)	(3)	(2)	(0.6)
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> /CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	76 (78)	(66)	(43)	(16)	(32)
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	75 (35)	(11)	(4)	(3)	(2)
COS <sup>+</sup> /CH <sub>2</sub> C(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	60 (55)	(100)	(67)	(21)	(15)
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	59 (94)	(100)	(53)	(15)	(5)
HSR <sup>+</sup>	48 (83)	62 (77)	74 (67)	76 (16)	90 (3)
SR <sup>+</sup>	47 (86)	61 (63)	73 (21)		

In den Massenspektren der Essigsäure-Derivate **3** treten die Molekül-Ionen mit relativen Intensitäten zwischen 89 und 1% auf, was vermutlich unterschiedlichen Fragmentierungstendenzen zuzuschreiben ist (Tab. 2). Während **3a** im oberen Massenbereich noch eine Reihe intensiver Peaks aufweist, dominiert im Falle der komplexeren Alkylreste – insbesondere bei **3e** – eine Fragmentierung innerhalb des Kohlenwasserstoff-Teils. Besonders deutlich wird dies bei den Basispeaks, die unterschiedlichen Elementzusammensetzungen entsprechen (s. Exp. Teil).

## 2. Synthese und physikalische Eigenschaften der 1,3-Oxathiolylum-4-olate

Versetzt man die Lösung aus dem Essigsäure-Derivat **3a** in absol. Ether bei tiefer Temperatur unter Argon-Schutzatmosphäre mit 2.12 Moläquiv. Trifluoressigsäureanhydrid, so tritt sofort Gelbfärbung ein, und beim langsamen Erwärmen kommt es ab ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  zur Abscheidung gelber Nadeln des 2-Methylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylum-4-olats (**5a**), das nach Umkristallisation in 67proz. Ausbeute mit Zers.-P.  $103.5-104.5^{\circ}\text{C}$  analysenrein anfällt. In ähnlicher Weise gelingt die Überführung der Essigsäure-Derivate **3b-e** in die tiefgelben mesoionischen Hetarene **5b-e** (Tab. 3). Die erzielten Reinausbeuten hängen wesentlich von der Löslichkeit sowohl in Ether als auch in Benzol/*n*-Hexan ab. Offensichtlich schließt sich im Zuge der 5-Bildung nach der Anhydrocyclisierung von **3** zur mesoionischen Verbindung **4** eine elektrophile Trifluoracetylierung in 5-Position an.

Tab. 3. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und einige spektroskopische Daten von **5**

<b>5</b>	Ausb. [%]	Zers.-P. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	IR (KBr) $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	UV (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}}$ (lg $\epsilon$ ) [nm]	$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ [ppm]
<b>a</b>	67	103.5 – 104.5	1711, 1592	413 (3.50)	$-75.0^{\text{a)}$
<b>b</b>	56	76 – 77.5	1725, 1620, 1610	412 (3.64)	$-73.5$
<b>c</b>	54	67 – 69	1703, 1623	413 (3.56)	$-74.0$
<b>d</b>	45	78 – 79	1725, 1613	412 (3.64)	$-73.7$
<b>e</b>	37	53 – 54	1706, 1600	412 (3.67)	$-73.2, -73.7^{\text{b)}$

a) 2 koaleszierende s;  $\text{CCl}_3\text{F}$  als interner Standard. – b) 2 s im 39:61-Verhältnis.

Die Vertreter **5** besitzen relativ niedrige Zersetzungspunkte und sind hygroskopisch; während **5a-d** in trockener Luft auch bei Raumtemperatur längere Zeit stabil sind, ist **5e** bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Inertgasatmosphäre einige Wochen lagerfähig. Der sehr polare Charakter von **5** spiegelt sich im Lösungsverhalten wider. Nur von Medien genügend hoher Polarität sind günstige Lösungseigenschaften zu erwarten. Da protische Solventien wegen ihrer Reaktivität ausscheiden, können größere Mengen der Oxathiolone beispielsweise nur in Aceton und Acetonitril gelöst werden, während in chlorierten Methanen die Löslichkeit relativ gering ist. Der außerordentlich langsame Lösungsprozeß in Cyclohexan bereitet insbesondere bei der Probenvorbereitung für die UV-VIS-Spektroskopie Schwierigkeiten.

Die mesoionischen Verbindungen vom Typ **5** sind als Resonanzhybride aufzufassen, wobei zahlreiche dipolare Grenzformeln mit unterschiedlichem Gewicht an der energetischen Stabilisierung des Grundzustands beteiligt sind. Von den vier hier skizzierten repräsentativen Grenzformeln trägt sicherlich die zweite Formel mit den beiden zusätzlichen exocyclischen Ladungsverteilungen wesentlich zur Stabilisierung von **5** bei. Durch diesen gezielten experimentellen Trick gelingt auch erst die Isolierung der hier beschriebenen neuen mesoionischen 1,3-Oxathiolone.

Die Konstitutionen von **5** folgen aus der Bildungsweise, den Elementaranalysen und spektroskopischen Daten sowie den chemischen Reaktionen<sup>13)</sup>.

### 2.1. Infrarot- und Elektronenspektren von **5**

In Einklang mit dem mesoionischen Charakter weisen die 1,3-Oxathiol-4-one **5** im IR-Spektrum aufgrund des relativ geringen Doppelbindungsanteils die Pseudothiollacton-Valenzschwingung bei  $1623-1592\text{ cm}^{-1}$  auf, während die Trifluoracetylgruppe bei  $1725-1703\text{ cm}^{-1}$  absorbiert (Tab. 3). Die isomeren, ebenfalls hygroskopischen 2-Aryl-4-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylum-

5-olate<sup>14)</sup> bieten die analogen C=O-Banden bei 1640 bzw. 1815–1800 cm<sup>-1</sup>, und die strukturell ähnlichen mesoionischen 1,3-Dithiolylium-4-olate<sup>15)</sup> zeigen vergleichsweise die Carbonylbande bei 1612–1558 cm<sup>-1</sup>.

Der längstwellige  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang liegt im UV-VIS-Spektrum der mesoionischen 1,3-Oxathiolone **5** an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Lichts und ist für die gelbe Eigenfarbe dieser neuen Substanzklasse verantwortlich.

Tab. 4. Längstwellige Lichtabsorption von **5b** in Lösungsmitteln unterschiedlicher  $E_T$ -Parameter

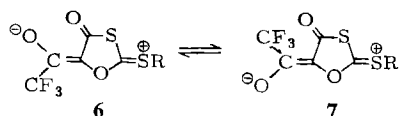
Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_T$	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_T$
Acetonitril	385	46.0	Toluol	403	33.9
Aceton	393	42.2	Carbontetrachlorid	408	32.5
Chloroform	398	39.1	Cyclohexan	412	31.2
1,4-Dioxan	399	36.0			

In Analogie zu den mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen<sup>15)</sup> zeigen auch die 1,3-Oxathiolone **5** in noch ausgeprägter Form das Phänomen der negativen Solvatochromie. So erfährt die längstwellige Elektronenbande von **5** in Lösungsmitteln fallender Polarität eine bathochrome Verschiebung als Ergebnis einer beachtlichen energetischen Stabilisierung des stark polaren Grundzustands gegenüber der geringen Dipol-Dipol-Wechselwirkung im weniger polaren elektronischen Anregungszustand. Bei Verwendung der  $E_T$ -Parameter<sup>16)</sup> als Maß für die Lösungsmittelpolarität erhält man beispielsweise für **5b** aus den Meßdaten der Tab. 4 im Wellenzahl/ $E_T$ -Diagramm eine Gerade  $y = ax + b$  mit  $a = 105.4$  [mol · cm<sup>-1</sup> · kcal<sup>-1</sup>],  $b = 21\,100$  [cm<sup>-1</sup>] und dem Korrelationskoeffizienten  $r = 0.97$ . Demgegenüber weist die Absorptionsbande bei ca.  $\lambda_{\max} = 300$  nm eine positive Solvatochromie auf, wie ein Vergleich der Bandenmaxima in Acetonitril und Cyclohexan lehrt (s. Exp. Teil).

## 2.2. Kernresonanzspektren von **5**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der mesoionischen 1,3-Oxathiolone **5** gleichen weitgehend denen des Alkylthio-Teils der Xanthogensäure-ester **3**. Der einzige, aber wesentliche Unterschied besteht in einer Tieffeldverschiebung sämtlicher Protonen des mesoionischen Systems **5**, da alle Wasserstoffkerne, in besonderem Maße diejenigen, die nur durch zwei Bindungen vom positivierten exocyclischen Schwefelatom getrennt sind, im Vergleich zu den Xanthogensäure-estern **3** deutlich entschirmt werden.

Die chemischen Verschiebungen der Fluorkerne in **5** liegen im für Trifluoracetylgruppen typischen Bereich ( $\delta = -73$  bis  $-75$ ). Als Besonderheit bieten die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von **5a** und **5e** zwei Singuletts: Während **5e** bei der Probenkopftemperatur des Spektrometers zwei scharf aufgelöste Singuletts im 39:61-Flächenverhältnis aufweist, zeigt **5a** lediglich zwei teilweise koaleszierte Singuletts vergleichbarer Intensitäten, die bei Temperaturniedrigung zunehmend aufgetrennt erscheinen. Dieses Phänomen spricht für das Vorliegen eines Rotameren-Gleichgewichts zwischen den Isomeren **6** und **7**, das im Formelblock nur durch eine relevante Grenzformel symbolisiert ist.



Den relativ starken Einfluß des Push-Pull-Systems, insbesondere auf die exocyclische Stabilisierung der negativen Ladung in den 1,3-Oxathiolonen, enthüllen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. So liegen die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome in 4-Stellung von **5a** und **5d** bei  $\delta = 154.56$  bzw.  $154.37$ , und die Trifluoracetyl-Carbonylkohlenstoffe sind bei  $\delta = 144.91$  bzw.  $144.88$  mit einer Kopplungskonstante von ca.  $^2J_{\text{CF}} = 38$  Hz zum Quartett aufgespalten. Diese nach hohem Feld verschobenen Absorptionen liegen somit im Bereich  $\alpha$ -ständiger C-Atome von Enolethern, die typischerweise bei  $\delta = 159 - 145$  in Resonanz treten. Ein Befund, der für einen relativ geringen Doppelbindungscharakter in den Carbonylgruppen spricht und mit der exocyclischen Delokalisierung der negativen Ladung in Einklang ist.

Kommt den Carbonylkohlenstoffen  $\alpha$ -C-Enolether-Charakter zu, so klassifizieren die relevanten Grenzformeln von **5** C-5 als  $\beta$ -ständigen Kern in diesen Enolethern. Erwartungsgemäß liegen auch die chemischen Verschiebungen von C-5 in **5a** und **5d** in diesem Bereich bei  $\delta = 110.26$  bzw.  $110.04$ . Demgegenüber entsprechen die Resonanzen bei  $\delta = 215.49$  und  $213.17$  den stark abgeschirmten Kernen C-2 in **5a** bzw. **5d**; sie sind im Vergleich zur Absorption des Xanthogenat-Kohlenstoffs in **3e** kaum verschoben. Alle anderen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zeigen keine signifikanten Abweichungen.

### 2.3. Massenspektren von **5**

Als Folge ihrer relativ geringen thermischen Stabilität zeigen die Oxathiolone **5** im Massenspektrum die Molekül-Ionen mit relativen Intensitäten zwischen 5 und 0% (Tab. 5).

Tab. 5. Molekül-Ionen, Basispeaks und einige gemeinsame Schlüsselfragmente in den Massenspektren von **5**

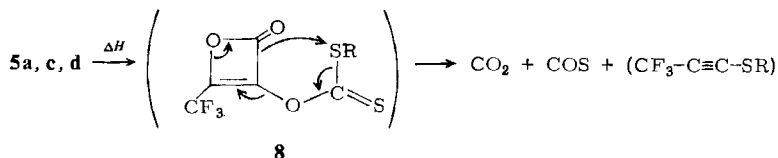
	<b>5a</b>	<b>b</b>	$m/e$ (%) <b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
$\text{M}^+$	244 (3)	258 (1)	270 (5)	272 (3)	
$\text{M}^+ - \text{R}$	229 (2)		(3)	(2)	
$\text{M}^+ - \text{OCSR}$	169 (2)		(3)	(2)	
$\text{RSCS}^+$	91 (29)	105 (48)	117 (15)	119 (2)	
$\text{CF}_3\text{CO}^+$	97 (3)	(1)	(4)	(4)	
$\text{RSCO}^+$	75 (78)	89 (100)	101 (3)	103 (0.5)	
$\text{CF}_3^+$	69 (12)	(16)	(21)	(4)	(21)
$\text{R}^+$		29 (30)	41 (100)	43 (58)	57 (89)
Basispeak	44 (100)			40 (100)	41 (100)

Während in **5a**, **b** bei der Elektronenstoßionisation eine Spaltung in  $\text{RSCS}^+$  und  $\text{RSCO}^+$  überwiegt, leiten sich die hauptsächlichsten Fragment-Ionen in **5c** – **e** aus den Alkylresten ab. So treten beispielsweise im Falle von **5c** das Allyl-Kation (100%), aber auch die Ionen  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  ( $n = 1 - 4$ ) auf, bei **5d** beobachtet man  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  mit  $n = 3 - 7$ . Schließlich finden sich im Massenspektrum von **5e** mehrere solcher Kohlenwasserstoff-Ionen, von denen hier nur  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  (89%) und  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  (100%) genannt seien.

### 3. Thermolysen von **5**

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Stabilität der mesoionischen Oxathiolone – **5a** zersetzt sich erst oberhalb von  $100^\circ\text{C}$ , während **5e** bereits innerhalb mehrerer Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum-Exsikkator Zersetzung erleidet – sollten gezielte Thermolysen mit anschließender IR-spektroskopischer Analyse der freigesetzten

gasförmigen Produkte darüber Aufschluß ergeben, ob möglicherweise verschiedene Zerfallsmechanismen vorliegen.



Tatsächlich bestätigen die Ergebnisse zwei verschiedene primäre Fragmentierungsschritte. Bildet **5e** bei der Thermolyse neben Isobuten nur wenig Carboxysulfid, so ergeben **5a, c, d** Carboxysulfid und überraschend Carbondioxid. Erscheint die Isobuten-Freisetzung als Ergebnis einer HX-Eliminierung aus **5e** plausibel, so bedarf die Carbondioxid-Bildung einer kurzen Interpretation. Eine Möglichkeit bietet die intramolekulare Isomerisierung von **5a, c, d** – möglicherweise direkt oder aber auch über ein valenztautomer Keten – zu dem Oxetanon-Derivat **8**, das anschließend im Sinne der im Formelbild skizzierten Pfeile Fragmentierung erleidet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms gedankt. Der *Bayer AG* danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 580 B. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). – <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (wenn nicht anders vermerkt, diente CCl<sub>3</sub>F als externer Standard): Gerät Varian EM 390. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian FT 80 A. – Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311 A. – Handschuhkasten: Mecaplex Modell GB 3111/1 US. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

### [Alkylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäuren

*Dikalium-O-(carboxylatomethyl)-dithiocarbonat (1)*: In der Lösung aus 80.0 g (1.05 mol) Glycolsäure und 240 ml Wasser werden unter Eiskühlung 129.6 g (2.31 mol) Kaliumhydroxid gelöst, mit 88.0 g (1.16 mol) Carbondisulfid versetzt, 2 d bei Raumtemp. geschüttelt und vom überschüssigen Carbondisulfid im Rotavapor befreit. Die erhaltene rote Lösung aus **1** kann direkt weiterverarbeitet werden.

*Kalium-[methylthio(thiocarbonyloxy)]acetat (2a)*: In die Lösung aus **1** tropft man unter kräftigem Rühren und Eiskühlung innerhalb 1 h 180 g (1.27 mol) Methyljodid, rührt noch 1 h bei 0°C, dann 6 h bei Raumtemp., verdünnt bis zur Lösung des ausgefallenen Niederschlags mit Wasser und schüttelt mit Ether aus. Die mit Aktivkohle bei ca. 40°C geklärte wäßrige Phase wird unter Eiskühlung vorsichtig mit konz. Salzsäure angesäuert und der abgesaugte Niederschlag aus Methanol zu 64.8 g (30%) farblosen Nadeln mit Zers.-P. > 180°C umkristallisiert. – IR (KBr): 2975, 2930, 2915 (CH), 1605 (antisymm. CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup>), 1415 cm<sup>-1</sup> (symm. CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup>); weitere starke Banden bei 1431, 1222, 1073 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 60 MHz, externer TMS-Standard): δ = 2.51 (s; 3H, SCH<sub>3</sub>), 4.92 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>).

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>KO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (204.3) Ber. C 23.51 H 2.47 K 19.14 Gef. C 23.21 H 2.40 K 18.89

[Methylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäure (3a): Die Lösung aus 61.4 g (0.300 mol) **2a** in verd. Kaliumhydroxid versetzt man unter Eiskühlung vorsichtig mit konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, schüttelt dreimal mit je 200 ml Ether aus, wäscht mit konz. NaCl-Lösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Der Eindampfdruckstand liefert aus Ligroin 44.5 g (89%) farblose Nadeln mit Schmp. 83–84°C.

Verfährt man analog der **3b**-Darstellung, so steigt die Gesamtausbeute an **3a** auf 53% (bezogen auf eingesetzte Glycolsäure). – IR (KBr): 3300–2100 (OH), 1714  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); weitere starke Banden bei 1400, 1280, 1242, 1165, 1098  $\text{cm}^{-1}$ . ( $\text{CHCl}_3$ ): 3400–2400 (OH), 2995, 2920 (CH), 1735  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 2.63 (s; 3 H,  $\text{SCH}_3$ ), 5.23 (s; 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 11.53 (s; 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ , Signal ist mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar). – MS:  $m/e$  = 168 (18%,  $\text{M}^+ + 2$ ), 167 (12,  $\text{M}^+ + 1$ ), 166 (89,  $\text{M}^+$ ), 119 (40,  $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$ ), 118 (34), 93 (43), 92 (22), 91 (100,  $\text{CH}_2\text{SCS}^+$ ), 90 (17), 79 (18), 77 (34), 76 (78), 75 (35,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{O}^+$ ), 64 (17), 61 (51), 60 (55), 59 (94,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2^+$ ), 48 (83,  $\text{CH}_3\text{SH}^+$ ), 47 (86,  $\text{CH}_3\text{S}^+$ ), 46 (52), 45 (88), 42 (46), 32 (31), 31 (86,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ), 30 (23,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ), 29 (42,  $\text{CHO}^+$ ).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{S}_2$  (166.2) Ber. C 28.90 H 3.64 S 38.58 Gef. C 28.77 H 3.60 S 38.07

[Ethylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäure (3b): In die frisch bereitete Lösung aus **1** tropft man nach Zugabe einer Spatelspitze Benzyltri-*n*-butylammoniumbromid (Phasentransfer-Katalysator) unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 1 h 146 g (1.34 mol) Ethylbromid, entfernt nach 1 h das Eisbad, rührt 1 d bei Raumtemp., verdünnt bis zur klaren Lösung mit Wasser und schüttelt mit Ether aus. Nach Klärung mit Aktivkohle wird die wäßrige Phase mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert und die erhaltene Suspension mit insgesamt 1500 ml Ether bis zum Verschwinden des Feststoffs mehrfach extrahiert. Der feste Etherphasenrückstand ergibt aus Ligroin 100.1 g (53%) farblose, seidig glänzende Nadeln mit Schmp. 77–78°C. Ohne Phasentransfer-Katalysator beträgt die Ausbeute 37%. – IR (KBr): 3600–3300, 3300–2000 (OH), 2990, 2975, 2960, 2920 (CH), 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 1.38 (t,  $J$  = 7.5 Hz; 3 H,  $\text{SCH}_2 - \text{CH}_3$ ), 3.17 (q,  $J$  = 7.5 Hz; 2 H,  $\text{SCH}_2 - \text{CH}_3$ ), 5.20 (s; 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 11.47 (s; 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). – MS:  $m/e$  = 180 (3%,  $\text{M}^+$ ), 119 (6,  $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$ ), 118 (26), 97 (14), 91 (14), 90 (26), 77 (44), 76 (66), 75 (11,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{O}^+$ ), 71 (22), 62 (77,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^+$ ), 61 (63,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ ), 60 (100,  $\text{COS}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$  ?), 59 (100,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2^+$ ), 58 (29), 57 (36), 55 (22), 47 (44,  $\text{CH}_2\text{SH}^+$ ), 46 (40), 45 (76), 44 (57), 43 (30), 42 (41), 41 (25), 34 (23,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ), 33 (14,  $\text{HS}^+$ ), 31 (82), 30 (65,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2$  (180.3) Ber. C 33.32 H 4.47 S 35.58 Gef. C 33.45 H 4.46 S 35.11

[Allylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäure (3c): Man tropft in die Lösung von **1** und einer Spatelspitze Benzyltri-*n*-butylammoniumbromid unter Eiskühlung und kräftigem Rühren innerhalb 1 h 129 g (1.07 mol) Allylbromid und entfernt nach 15 min das Kühlbad. Die einsetzende exotherme Reaktion kühlt man mit einem 20°C-Wasserbad und arbeitet den Ansatz nach 3 h wie oben beschrieben (Ansäuern mit konz. Salzsäure) über die Etherphase (750 ml) auf. Umkristallisation aus Petrolether liefert 112.4 g (56%) farblose Nadeln mit Schmp. 58–59°C. – IR (KBr): 3600–3300, 3300–2000 (OH), 1720 (C=O), 1638  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); weitere intensive Banden bei 1400, 1278, 1240, 1168, 1095  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 3.88 (mc; 2 H,  $\text{SCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 5.28 (s; 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.17–5.27, 5.43–5.53, 5.75–6.23 (3 m; 3 H,  $\text{SCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 11.48 (s; 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ , Signal ist mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar). – MS:  $m/e$  = 192 (2%,  $\text{M}^+$ ), 119 (3,  $\text{M}^+ - \text{SCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), 118 (7), 76 (43), 75 (4), 74 (67,  $\text{HSCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2^+$ ), 73 (21), 71 (11), 62 (12), 61 (18), 60 (67,  $\text{COS}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$  ?), 59 (53,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2^+$ ), 57 (28), 55 (12), 47 (26,  $\text{CH}_2\text{SH}^+$ ), 46 (28,  $\text{CH}_2\text{S}^+$ ), 45 (67), 44 (62), 43 (17), 42 (23), 41 (77,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), 40 (34,  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ ), 39 (78), 38 (35), 37 (20), 34 (16,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ), 33 (9), 32 (71), 30 (54,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ), 29 (55), 28 (100,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ), 27 (37), 26 (18).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2$  (192.3) Ber. C 37.48 H 4.19 S 33.36 Gef. C 37.67 H 4.18 S 32.94



**[Isopropylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäure (3d):** Zu der mit 120 ml Ethanol und einer Spatelspitze Benzyltri-*n*-butylammoniumbromid versetzten Lösung aus **1** tropft man unter Eiskühlung 196 g (1.59 mol) Isopropylbromid, rührt 3 d bei Raumtemp. und zieht die flüchtigen organischen Bestandteile im Rotavapor ab. Die übliche Aufarbeitung (Gasentwicklung beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure) ergibt über die Etherphase (1200 ml) nach Umkristallisieren aus Hexan 13.50 g (6.6%) farblose Kristalle mit Schmp. 64–65°C.

Bei Einsatz von Isopropyliodid (1.024 mol) ohne Zusatz des Phasentransfer-Katalysators beträgt die Ausbeute an **3d** 3.2%. – IR (KBr): 3600–3300, 3300–2000 (OH), 2980, 2960, 2920, 2860 (CH), 1725, 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); intensive Banden bei 1440, 1415, 1240, 1210, 1080, 994, 910  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.47 (d,  $J$  = 6.9 Hz; 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.87 (sept,  $J$  = 6.9 Hz; 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.23 (s; 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 11.18 (s; 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). – MS:  $m/e$  = 194 (2%,  $\text{M}^+$ ), 119 (2,  $\text{M}^+ - \text{SC}_3\text{H}_7$ ), 78 (10), 76 (16), 75 (3), 71 (10), 60 (21,  $\text{COS}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$ ), 59 (15,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2^+$ ), 57 (29), 56 (10), 55 (14), 44 (29), 43 (72,  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), 42 (100,  $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ), 41 (62,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), 39 (32), 32 (79), 31 (10,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ), 30 (13,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ), 29 (18), 27 (46).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$  (194.3) Ber. C 37.09 H 5.19 Gef. C 37.25 H 5.19

**[tert-Butylthio(thiocarbonyloxy)]essigsäure (3e):** Nach Zugabe von 120 ml Methanol zur Lösung aus **1** tropft man während 1 h unter Eiskühlung 205.5 g (1.50 mol) frisch dest. *tert*-Butylbromid zu und läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen. Wenn die schmutziggelbe Farbe plötzlich nach prächtig Gelb umschlägt, muß sofort festes Kaliumhydroxid zugesetzt werden, um einen pH-Wert von 7–8 zu erreichen; die Reaktionsmischung nimmt dabei wieder die vorherige Farbe an. Während der nächsten 3 h muß der pH-Wert ständig, sodann in Abständen von ca. 0.5–1 h kontrolliert werden; gegebenenfalls ist festes Kaliumhydroxid hinzuzufügen. Nach insgesamt 12 h saugt man ab, wäscht den Niederschlag mit verd. Kalilauge, engt die vereinigten Filtrate im Rotavapor bis zur Trübung ein, extrahiert zweimal mit je 200 ml Ether, klärt die wäßrige Phase in der Wärme (ca. 50°C) mit Aktivkohle und säuert unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure an. Aufarbeitung über die Etherphase liefert aus Ligroin 32.4 g (15%) farblose Spieße mit Schmp. 111–112°C. Ohne pH-Kontrolle sinkt die Ausbeute auf 8.6%. – IR (KBr): 3600–3300, 3300–2400 (OH), 2975, 2960, 2925, 2900 (CH), 1739, 1709  $\text{cm}^{-1}$  schwach (C=O); weitere intensive Banden bei 1278, 1252, 1168, 1092  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.57 (s; 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.30 (s; 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 11.60 (s; 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ , Signal ist mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.60 (q von sept,  $^1J$  = 128.0 Hz,  $^3J$  = 4.4 Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 51.94 (Dezett,  $^2J$  = 4.0 Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 65.76 (t,  $^1J$  = 151.1 Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 172.79 (t,  $^2J$  = 4.6 Hz;  $\text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ ), 213.15 (t,  $^3J$  = 5.8 Hz;  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{S})\text{S}$ ). – MS:  $m/e$  = 208 (1%,  $\text{M}^+$ ), 119 (0.6,  $\text{M}^+ - \text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 90 (3,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}^+$ ), 76 (32,  $\text{CS}_2^+$ ,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{OH}^+$ ), 75 (2), 60 (15), 59 (5), 57 (75,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), 56 (27), 55 (18,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), 44 (39), 43 (15,  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), 41 (100,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), 40 (9), 39 (41,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ), 34 (4,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2$  (208.3) Ber. C 40.36 H 5.81 S 30.79 Gef. C 40.38 H 5.79 S 30.86

### 1,3-Oxathiolylum-4-olate

**2-Methylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylum-4-olat (5a):** Zur gerührten Lösung aus 4.00 g (24.07 mmol) **3a** in 20 ml absol. Ether tropft man bei –40°C innerhalb 1 min 10.7 g (51 mmol) Trifluoressigsäure-anhydrid, wobei unter Gelbfärbung nach 20 min bei –10°C ein feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Man erwärmt auf 10°C, saugt die Kristalle unter Argon-Schutzatmosphäre ab, wäscht mit absol. *n*-Hexan und löst sie bei 50°C in 30 ml absol. Benzol. Nach Zugabe von 25 ml absol. *n*-Hexan läßt man zunächst bei Raumtemp., dann im Kühlschrank kristallisieren und trocknet die abgesaugten, mit absol. *n*-Hexan gewaschenen, gelben Kristalle i. Vak. über Phosphor(V)-oxid und Kaliumhydroxid. Ausb. 3.941 g (67%), Zers.-P. 103.5–104.5°C (nach Rotfärbung ab 90°C). Bei Raumtemp. ist **5a** in trockener Luft mehrere Wochen haltbar. – IR

(KBr): 3010, 2995, 2920, 2850 (CH), 1711, 1592  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); weitere intensive Banden bei 1430, 1308, 1255, 1238, 1205, 1159, 1130, 1110, 969, 564  $\text{cm}^{-1}$ . (CHCl<sub>3</sub>): 1745, 1638  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 264 (4.11), 285 (3.94), 413 nm (3.50). (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 266 (4.24), 299 (4.00), 383 nm (3.83). (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 393 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 2.97 (s; 3H, SCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 20.00 (s; SCH<sub>3</sub>), 110.26 (s; C-5), 118.51 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 275.5 Hz; CF<sub>3</sub>), 144.91 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 37.8 Hz; CF<sub>3</sub>–C=O), 154.56 (s; C-4), 215.49 (s; C-2). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>F als interner Standard):  $\delta$  = –75.0 (2 koaleszierende s; CF<sub>3</sub>). – MS:  $m/e$  = 245 (3%, M<sup>+</sup> + 1), 244 (3, M<sup>+</sup>), 229 (2), 169 (2, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>SCO), 97 (3, CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>), 91 (29, CH<sub>3</sub>SCS<sup>+</sup>), 75 (78, CH<sub>3</sub>SCO<sup>+</sup>), 69 (12, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 61 (13, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>), 60 (21, COS), 47 (24, CH<sub>3</sub>S<sup>+</sup>), 45 (12), 44 (100, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CS<sup>+</sup> ?), 34 (22, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (244.2) Ber. C 29.51 H 1.24 F 23.3 S 26.26

Gef. C 29.39 H 1.20 F 23.8 S 26.13

**2-Ethylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylum-4-olat (5b):** Analog erhält man aus 2.70 g (15.0 mmol) **3b**, 7.40 g (35.2 mmol) Trifluoressigsäure-anhydrid und 20 ml absol. Ether nach Umkristallisation aus absol. Benzol/*n*-Hexan 2.174 g (56%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 76–77.5°C. – IR (KBr): 2985, 2935, 2880 (CH), 1725, 1620, 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); weitere intensive Banden bei 1430, 1255, 1236, 1208, 1140, 966  $\text{cm}^{-1}$ . (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1635  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 267 (4.26), 286 (4.02), 412 nm (3.64). (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 267 (4.21), 297 (3.98), 385 nm (3.79). (Aceton):  $\lambda_{\text{max}}$  = 393 nm. (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 398 nm. (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 403 nm. (CCl<sub>4</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 408 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.60 (t,  $J$  = 7.5 Hz; 3H, SCH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 3.53 (q,  $J$  = 7.5 Hz; 2H, SCH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –73.5 (s; CF<sub>3</sub>). – MS:  $m/e$  = 258 (1%, M<sup>+</sup>), 128 (12), 108 (20), 105 (48, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCS<sup>+</sup>), 97 (1, CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>), 89 (100, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCO<sup>+</sup>), 77 (31), 76 (15, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 69 (16), 62 (11, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH<sup>+</sup>), 61 (26), 60 (19, COS<sup>+</sup>), 47 (10, CH<sub>2</sub>SH<sup>+</sup>), 46 (6), 45 (11, CHS<sup>+</sup>), 44 (20), 34 (3, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), 29 (30), 27 (53).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (258.3) Ber. C 32.56 H 1.95 Gef. C 32.54 H 1.97

**2-Allylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylum-4-olat (5c):** 5.77 g (30.0 mmol) **3c**, 14.7 g (70 mmol) Trifluoressigsäure-anhydrid und 25 ml absol. Ether ergeben in gleicher Weise nach Umkristallisieren aus 50 ml absol. Benzol unter Zusatz von ca. 40 ml absol. *n*-Hexan 4.37 g (54%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 67–69°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 1703, 1623  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); weitere intensive Banden bei 1208, 1199, 1153, 1109  $\text{cm}^{-1}$ . (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1635  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 269 (4.22), 285 (4.00), 413 nm (3.56). (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 (4.32), 278 sh (4.24), 387 nm (3.70). (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 398 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 4.18 (X<sub>2</sub> von ABCX<sub>2</sub>; 2H, SCH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), 5.37–6.35 (ABC von ABCX<sub>2</sub>; 3H, SCH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –74.0 (s; CF<sub>3</sub>). – MS:  $m/e$  = 270 (5%, M<sup>+</sup>), 229 (3, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>), 169 (3, M<sup>+</sup> – OCSC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>), 117 (15, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>SCS<sup>+</sup>), 101 (3, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>SCO<sup>+</sup>), 97 (4, CF<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>), 76 (30, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 74 (14), 73 (6, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>), 69 (21, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>), 61 (8, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>), 60 (21, COS<sup>+</sup>), 45 (14, CHS<sup>+</sup>), 44 (30), 43 (13), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 40 (99, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>), 39 (40, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>), 38 (4), 37 (2), 34 (4, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), 29 (39).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (270.3) Ber. C 35.55 H 1.86 Gef. C 35.45 H 1.75

Molmasse Ber. 269.9631 Gef. 269.9637 (MS)

**2-Isopropylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolylum-4-olat (5d):** Aus 4.66 g (24.0 mmol) **3d**, 11.8 g (56 mmol) Trifluoressigsäure-anhydrid und 15 ml absol. Ether erhält man analog unter Handschuhkasten-Bedingungen nach Absaugen bei –10°C und Umkristallisation aus 20 ml absol. Benzol unter Zusatz von ca. 25 ml absol. *n*-Hexan 2.95 g (45%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 78–79°C (Gasentwicklung). – IR (KBr): 2985, 2965, 2935, 2870 (CH), 1725, 1613  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); weitere intensive Banden bei 1425, 1321, 1255, 1247, 1230, 1202, 1157, 1140, 1123, 1104, 1092, 966  $\text{cm}^{-1}$ . (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1635  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 267

(4.26), 286 (4.02), 412 nm (3.64). (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 (4.24), 299 (3.98), 387 nm (3.79). (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  = 399 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 1.62 (d,  $J$  = 6.8 Hz; 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.18 (sept,  $J$  = 6.8 Hz; 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 21.37 (s;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.26 (s;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 110.04 (s; C-5), 118.40 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 275.6 Hz;  $\text{CF}_3$ ), 144.88 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 37.9 Hz;  $\text{CF}_3\text{C}=\text{O}$ ), 154.37 (s; C-4), 213.17 (s; C-2). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –73.7 (s;  $\text{CF}_3$ ). – MS:  $m/e$  = 272 (3%,  $\text{M}^+$ ), 229 (2,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 169 (2,  $\text{M}^+ - \text{OCSCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 119 (2,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHSC}^+$ ), 103 (0.5,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCO}^+$ ), 97 (4,  $\text{CF}_3\text{CO}^+$ ), 76 (8,  $\text{CS}_2^+$ ), 69 (4,  $\text{CF}_3^+$ ), 60 (5,  $\text{COS}^+$ ), 57 (13), 44 (22), 43 (58,  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), 42 (8), 41 (27,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), 40 (100,  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ ), 39 (14), 34 (5,  $\text{H}_2\text{S}^+$ ).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (272.3) Ber. C 35.29 H 2.59 Gef. C 35.32 H 2.59

Molmasse Ber. 271.9787 Gef. 271.9798 (MS)

**2-tert-Butylthio-5-trifluoracetyl-1,3-oxathiolium-4-olat (5e):** Die analoge Umsetzung von 6.25 g (30.0 mmol) **3e** und 13.9 g (66 mmol) Trifluoressigsäure-anhydrid in 20 ml absol. Ether bei –50°C unter Argon-Schutzatmosphäre im Handschuhkasten liefert nach Lösen in 15 ml absol. Benzol (25°C) und Zusatz von 25 ml absol. *n*-Hexan 3.15 g (37%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 53–54°C. **5e** ist bei –30°C unter Schutzgasatmosphäre mehrere Wochen haltbar. – IR (KBr): 3015, 2975, 2930, 2910, 2870 (CH), 1706, 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); weitere intensive Banden bei 1429, 1315, 1253, 1237, 1200, 1133, 1099, 968  $\text{cm}^{-1}$ . ( $\text{CHCl}_3$ ): 1735, 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 (4.27), 287 (4.03), 412 nm (3.67). (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 269 (4.26), 302 (3.97), 387 nm (3.80). (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  = 399 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.78 (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –73.2, –73.7 (2 s; 39:61-Verhältnis;  $\text{CF}_3$ ). – MS:  $m/e$  = 231 (15%,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ), 202 (11), 126 (63), 98 (16), 78 (26), 76 (37,  $\text{CS}_2^+$ ), 69 (21,  $\text{CF}_3^+$ ), 57 (89,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), 56 (45,  $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ), 55 (21,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), 44 (21), 41 (100,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), 40 (89,  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ ), 39 (32).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2$  (286.3) Ber. C 37.76 H 3.17 Gef. C 37.95 H 3.27

**Thermolysen von 5:** Eine feste Probe von **5** wird oberhalb des Zers.-P. erhitzt, die flüchtigen Produkte werden in einer IR-Gasküvette gesammelt. Die Identifizierung erfolgt IR-spektroskopisch durch Vergleich mit literaturbekannten IR-Banden. **5a, c, d** ergeben Carbondioxid und Carbonoxysulfid, während **5e** neben wenig Carbonoxysulfid als Hauptprodukt Isobuten liefert.

- <sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit U. Feist, Bergische Univ. Wuppertal, 1983.
- <sup>2)</sup> Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt, S. Schoy-Tribbensee und U. Feist, *Angew. Chem.* **94**, 797 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 779 (1982).
- <sup>3)</sup> H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und K. Dörhöfer, *Chem. Ber.* **111**, 3336 (1978).
- <sup>4)</sup> W. D. Ollis und C. A. Ramsden in *Advances in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky und A. J. Boulton)*, Bd. 19, S. 1, Academic Press, New York, 1976, und dort zitierte Literatur.
- <sup>5)</sup> C. G. Newton und C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38**, 2965 (1982).
- <sup>6)</sup> M. Matell, *Acta Chem. Scand.* **14**, 677 (1960).
- <sup>7)</sup> H. R. Nace, *Org. React.* **12**, 57 (1962).
- <sup>8)</sup> D. J. Faulkner, *Synthesis* **1971**, 175.
- <sup>9)</sup> I. Degani und R. Fochi, *Synthesis* **1978**, 365.
- <sup>10)</sup> H. Dautzenberg und B. Philipp, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **243**, 364 (1970).
- <sup>11)</sup> M. Eusuf und M. H. Khundkar, *Anal. Chim. Acta* **24**, 419 (1961).
- <sup>12)</sup> R. J. Millican, M. Angelopoulos, A. Bose, B. Riegel, D. Robinson und C. K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3622 (1983).
- <sup>13)</sup> H. Gotthardt und U. Feist †, *Chem. Ber.* **118**, 785 (1985), nachstehend.
- <sup>14)</sup> K. T. Potts, J. Kane, E. Carnahan und U. P. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 417.
- <sup>15)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **109**, 740 (1976).
- <sup>16)</sup> C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965).

[49/84]