

# Notizen

Elektroreduktion organischer Verbindungen, 9<sup>1)</sup>

## Vereinfachte elektrochemische Darstellung von Thioacetalen aus Dithioestern

Gisela Drosten, Peter Mischke und Jürgen Voß\*

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

Eingegangen am 6. April 1987

### Electroreduction of Organic Compounds, 9<sup>1)</sup>. — Convenient Electrochemical Preparation of Thioacetals from Dithioesters

Thioacetals are obtained as main products on electroreduction of alkyl dithiocarboxylates of various types in the presence of dimethyl sulfate in methanol. (*Z*)- and (*E*)-1,2-bis(alkylthio)-1,2-diphenylethene, the man als Hauptprodukt erhält, wenn man das Alkylierungsmittel erst nach beendeter Elektrolyse zusetzt<sup>4)</sup>.

Die elektrochemische Reduktion von Dithiobenzoesäure-alkylestern führt in Gegenwart von Alkylierungsmitteln in wasserfreiem Acetonitril, aber auch in protonischen Lösungsmitteln zu Thioacetalen<sup>2,3)</sup>. Daneben entstehen (*Z*)- und (*E*)-1,2-Bis(alkylthio)-1,2-diphenylethene, die man als Hauptprodukt erhält, wenn man das Alkylierungsmittel erst nach beendeter Elektrolyse zusetzt<sup>4)</sup>.

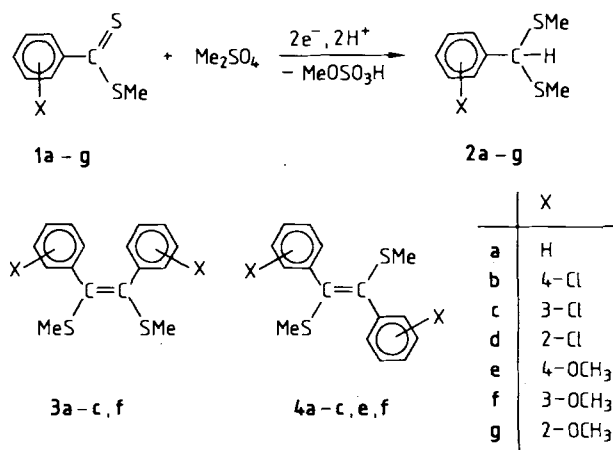
Im Hinblick auf eine Anwendung dieser Reaktion für präparative Zwecke haben wir die Arbeitsweise vereinfacht und die Methode auf kernsubstituierte Vertreter ausgedehnt.

Versuchsreihen mit Dithiobenzoesäure-methylester (**1a**) als Modellschubstanz führten zu folgenden Vereinfachungen und Verbesserungen gegenüber Lit.<sup>2)</sup>: 1. Verwendung von Dimethylsulfat in geringem anstatt Iodmethan in mehrfachem Überschuß. 2. Handelsübliches Methanol statt wasserfreiem Acetonitril als Lösungsmittel. 3. Blei- anstatt Quecksilber-Kathoden bei galvanostatischer

Arbeitsweise. 4. Vergrößerung der Ansätze auf 50 mmol in einer wesentlich einfacheren Elektrolysezelle<sup>3)</sup>.

Die Ergebnisse der methylierenden Elektroreduktion von **1a–g** in der Becherglaszelle (vgl. Abb. in Lit.<sup>3)</sup>) mit Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz zeigt Tab. 1. Die übertragene Ladungsmenge betrug 2.2–2.4 F.

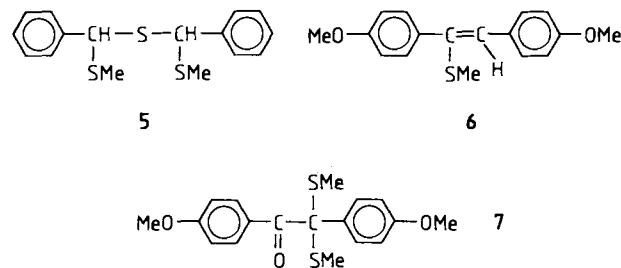
Als Hauptprodukte entstanden die Thioacetale **2a–g**<sup>3)</sup>, die von den Nebenprodukten **3**, **4** und anderen durch Destillation und Kristallisation abgetrennt wurden. Analysenreine Produkte erhielt man durch Chromatographie. An Blei-Kathoden ergaben sich meist etwas höhere Ausbeuten als an Quecksilber, und es entstanden weniger Nebenprodukte.



Tab. 1. Methylierende Elektroreduktion der Dithioester **1a–g**<sup>3)</sup> an Blei- und Quecksilber-Kathoden in Methanol

Nr.	$E_{1/2}$ [V] <sup>a)</sup>	Kath.	Produktausbeuten <sup>b)</sup> (%)			
<b>1a</b>	–1.26	Pb	61	<b>2a</b> , 45	13	<b>5</b>
		Hg		<b>2a</b> , 17	3	<b>4a</b>
<b>1b</b>	–1.19	Hg	38	<b>2b</b> , 11	6	<b>4b</b>
<b>1c</b>	–1.15	Pb	46	<b>2c</b> , 13	6	<b>4c</b>
<b>1d</b>	–1.28	Pb	55	<b>2d</b> , 53		
		Hg		<b>2d</b> <sup>c)</sup>		
<b>1e</b>	–1.32	Pb	48	<b>2e</b> , 40	5	<b>4e</b> , 5
		Hg		<b>2e</b> , 15	4	<b>4f</b>
<b>1f</b>	–1.24	Hg <sup>e)</sup>	35	<b>2f</b> , 40		
<b>1g</b>	–1.37	Pb	40	<b>2g</b> , 53		
		Hg		<b>2g</b> <sup>c)</sup>		

<sup>a)</sup> Gemessen in Methanol, Referenzelektrode: GKE. — <sup>b)</sup> NMR-Spektroskopisch bestimmt. — <sup>c)</sup> In der in Lit.<sup>8)</sup> abgebildeten Inertgaszelle entstanden 69% **2d** und 70% **2g**. — <sup>d)</sup> Daneben Spuren von 4-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzoesäure-methylester und Thioacetal **7**. — <sup>e)</sup> Da nur wenig **1f** zur Verfügung stand, wurde mit der Intertgaszelle<sup>8)</sup> gearbeitet.

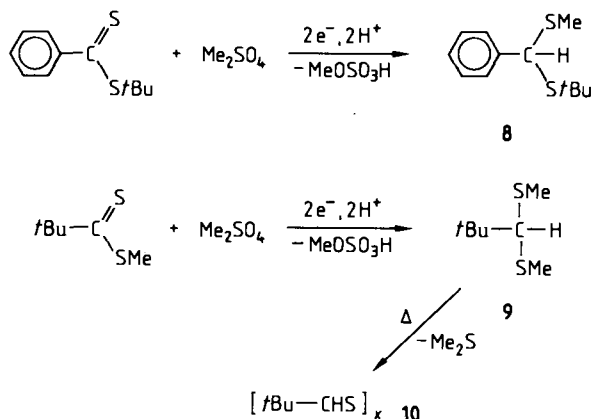


Bei den substituierten Stilbenen überwog stets das *Z*-Isomere **3** gegenüber dem *E*-Isomeren **4**. Das Bisthioacetal **5** entstand bei der Elektroreduktion von **1a** als Diastereomerenmischung aus ungefähr gleichen Teilen *meso*- (*R,S*-) und *rac*- (*R,R*- + *S,S*-) Form.

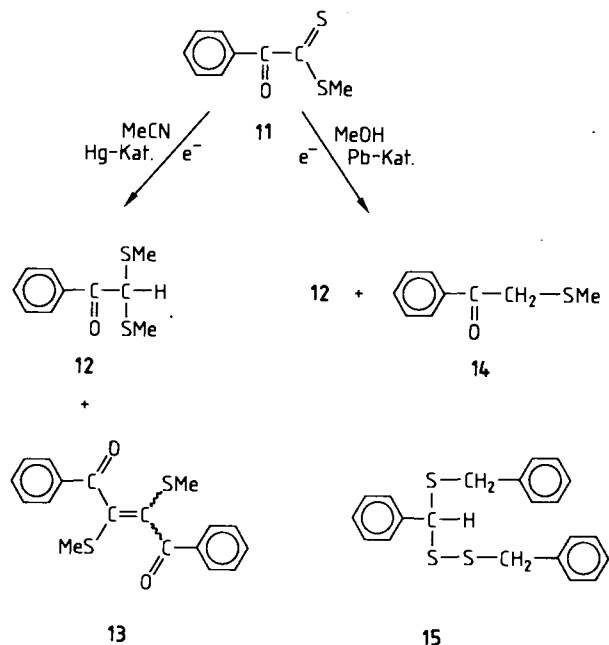
Um die Grenze der Anwendbarkeit unserer stationären Elektrolysemethode zu erkunden, haben wir in einem orientierenden Versuch 25 g (150 mmol) **1a** in einem 2-l-Becherglas mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle bei einer Klemmenspannung von 6 V und einer Stromstärke von 3 A (Stromdichte 11 mA · cm<sup>–2</sup>) elektroly-

siert. Das Ergebnis war eine Rohausbeute von 39% Thioacetal **2a** neben 13% durch Methanolyse von **1a** entstandenem Thiobenzoesäure-*O*-methylester, die sich durch — allerdings verlustreiche — Destillation trennen ließen.

Setzt man statt **1a** Dithiobenzoesäure-*tert*-butylester ein, so erhält man das Thioacetal **8** (40% Ausbeute) neben 3% Thiobenzoesäure-*O*-methylester. — Der aliphatische Dithiopiivalinsäure-methylester liefert bei der methylierenden Elektroreduktion an der Blei-Kathode 1,1-Bis(methylthio)-2,2-dimethylpropan (**9**) mit 38% Ausbeute.



Bei der Destillation des Rohprodukts zersetzte sich das Thioacetal **9** teilweise, und es entstand schwerlöslicher, polymerer Thiopivalaldehyd (**10**). Eine ähnliche Thermolyse von Thioacetalen unter Bildung der zugrundeliegenden Thiocarbonylverbindungen wurde von Schönberg und Mitarbeitern<sup>9)</sup> beschrieben. Monomerer Thiopivalaldehyd ist in Substanz nicht beständig, sondern polymerisiert<sup>10)</sup>.



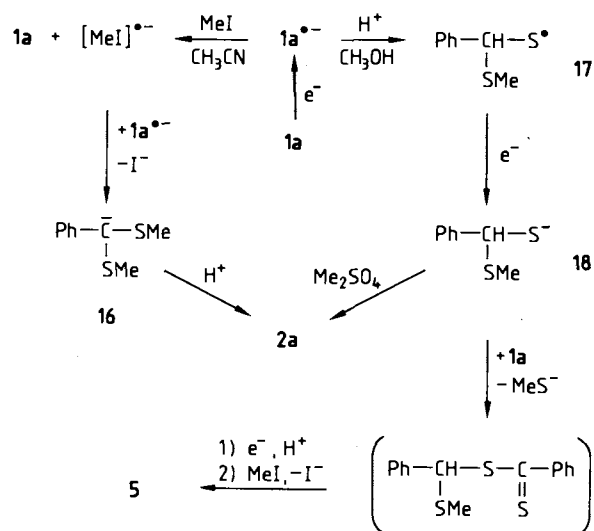
Die Elektroreduktion des 2-Oxodithioesters **11** wurde zunächst an Quecksilber in wasserfreiem Acetonitril mit Iodmethan als Alkylierungsmittel durchgeführt. Dabei entstanden 26% des erwarteten Thioacetals **12** und 20% eines 2:3-Gemisches aus (*Z*)- und (*E*)-2,3-Bis(methylthio)-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion (**13**), das we-

der durch Kristallisation noch durch Chromatographie in die reinen Isomeren aufgetrennt werden konnte. — Dagegen erhielten wir in Methanol an der Blei-Kathode kein **13**, sondern neben 39% **12** den Phenacylthioether **14** (25%). Es wird aber stets nur die Thiocarbonylgruppe von **11** reduziert, während Phenylglyoxylsäure-methylester bei der Elektroreduktion nur an der  $\alpha$ -Ketogruppe angegriffen wird<sup>8)</sup>.

Zum Vergleich mit den Dithioestern haben wir auch das Salz Tetraethylammonium-dithiobenzoat — ohne Alkylierungsmittel, da dieses das Salz in den Dithioester überführen würde — in Methanol an Blei reduziert. Dabei wurden mehr als 4 F Ladung übertragen, und es entstand ein Gemisch aus Phenylmethanthiol, Dibenzyldisulfid, Benzylmethylsulfid und sehr wenig (Benzylthio)-(benzylthio)phenylmethan (**15**).

## Diskussion

Für die Co-Elektrolyse von **1a** mit Iodmethan in wasserfreiem Acetonitril haben wir einen elektrokatalytischen Verlauf vorgeschlagen<sup>2)</sup>, bei dem das Radikalanion **1a**<sup>•-</sup> mit dem Iodmethan-Radikalanion unter Bildung des 1,1-Bis(methylthio)benzyl-Anions **16** reagiert, aus dem das Thioacetal **2a** entsteht. In Methanol wird dagegen vermutlich **1a**<sup>•-</sup> zum Radikal **17** protoniert, das leicht ein weiteres Elektron aufnimmt. Das gebildete Thiolat-Anion **18** reagiert mit Dimethylsulfat, das selbst nicht reduzierbar ist, zu **2a**. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, daß Dithiobenzoesäureester in Methanol nur eine polarographische Reduktionsstufe zeigen (vgl. Tab. 1), wie auch Mayer und Mitarbeiter<sup>11)</sup> gefunden haben. Die Halbstufenpotentiale lassen sich gut mit Hammett-Konstanten korrelieren. Es gilt  $E_{1/2}(\text{V}) = -1.26 \text{ V} + 0.26; r = 0.988$ . Beim Potential dieser Stufe werden zwei Elektronen (und ein Proton) übertragen. — Die Bildung des Nebenprodukts **5** läßt sich durch nucleophilen Angriff von **18** am funktionellen C-Atom von **1a** und anschließende reduktive Methylierung erklären.



Bemerkenswerterweise werden bei unseren Elektrolysen ganz überwiegend die Thioacetale **2** gebildet. Die Reduktion zu Benzylsulfiden, die bei Elektrolysen in Abwesenheit von Alkylierungsmitteln vorherrscht<sup>11)</sup>, bleibt aus. Lediglich aus **11** entsteht der Phenacylthioether **14**. Ebenso wenig beobachten wir eine Enthalogenie von **1b-d**, die bei der Elektroreduktion von *o*-Chlorthiobenzamiden<sup>12)</sup>, *o*-Chlorbenzoesäure-phenylester, -thiobenzoesäure-*S*- und -*O*-phenylester<sup>13)</sup> in aprotischen Lösungsmitteln gelegentlich auftritt. Offenbar werden in Methanol die an-

ionischen Spezies, aus denen Chlorid eliminiert werden könnte, schnell genug protoniert<sup>14)</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399, KBr-Preßlinge oder Filme. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60, Tetramethylsilan als innerer Standard. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 80, Tetramethylsilan als innerer Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH 7. — Polarogramme wurden mit den in Lit.<sup>8)</sup> angegebenen Geräten in 0,2 M methanolischer Tetraethylammoniumbromid-Lösung aufgenommen; Depolarisatorkonzentration:  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Referenzelektrode: Silberdraht (Potentialdifferenz -0,290 V gegen die GKE).

### Ausgangsverbindungen

Dithiobenzoesäure-methylester (**1a**), 4-Chlordithiobenzoesäure-methylester (**1b**), 3-Chlordithiobenzoesäure-methylester (**1c**) und 2-Chlordithiobenzoesäure-methylester (**1d**) wurden aus den durch Chlorierung der isomeren Chlortoluole mit Sulfurylchlorid leicht zugänglichen Chlorbenzylchloriden nach den Angaben für **1a** in Lit.<sup>3)</sup> dargestellt. Die Eigenschaften von **1b**<sup>11)</sup> (Ausb. 47%) und **1c**<sup>15)</sup> (Ausb. 49%) stimmen mit den Lit.-Angaben überein.

**1d**<sup>16)</sup>: Ausb. 52% rotes Öl, Sdp. 127–130°C/4 Torr. — IR:  $\nu = 1233 \text{ cm}^{-1}$  (C=S). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 2.70$  (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 7.1–7.5 (m, 4H, ArH).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ClS<sub>2</sub> (202.7) Ber. C 47.40 H 3.48 Cl 17.49 S 31.63  
Gef. C 47.29 H 3.48 Cl 17.61 S 31.51

4-Methoxydithiobenzoesäure-methylester (**1e**), 3-Methoxydithiobenzoesäure-methylester (**1f**) und 2-Methoxydithiobenzoesäure-methylester (**1g**) stellten wir nach Lit.<sup>17)</sup> durch Überführen der isomeren Methoxybenzaldehyde mit Schwefel und Morpholin in die Methoxythiobenzmorpholide und deren Umsetzung mit Dimethylsulfat und Schwefelwasserstoff dar.

4-Methoxythiobenzmorpholid<sup>17)</sup> (Ausb. 97%) und 2-Methoxythiobenzmorpholid<sup>18)</sup> (Ausb. 92%) stimmten im Schmp. mit den Lit.-Angaben überein.

3-Methoxythiobenzmorpholid: Ausb. 94% gelbliche Prismen, Schmp. 135.5–136.5°C (Ethanol/Aceton). — IR:  $\nu = 1495 \text{ cm}^{-1}$  (Thioamid). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.60$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.74–4.07 (m, 5H, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>), 4.30–4.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.72–7.43 (m, 4H, ArH).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S (237.3) Ber. C 60.73 H 6.37 N 5.90 S 13.51  
Gef. C 60.52 H 6.39 N 5.88 S 13.50

**1e**<sup>11)</sup> (Ausb. 40%) und **1g**<sup>19)</sup> (Ausb. 41%) stimmen im Schmp. und Sdp. mit Lit.-Angaben überein.

Tab. 2. Isolierte Ausbeuten (NMR-spektroskopisch bestimmte Produktausbeuten vgl. Tab. 1) und physikalische Eigenschaften der Elektrolyseprodukte

Edukt	Kath.	Produkt	Ausb. g (%)	Schmp. [°C] (Umkrist. aus) (Sdp. [°C/Torr])
<b>1a</b>	Pb	Bis(methylthio)phenylmethan ( <b>2a</b> )	4.05 (44)	(105–108/1.5) <sup>a)</sup>
		Thiobenzoesäure-O-methylester	2.05 (9)	(108–111/12) <sup>b)</sup>
	Hg	Bis[ $\alpha$ -(methylthio)benzyl]sulfid ( <b>5</b> )	0.69 (9)	farbloses Öl
<b>1b</b>		(Z)-1,2-Bis(methylthio)-1,2-diphenylethen ( <b>3a</b> )	1.02 (15)	gelbliche Kristalle
		(E)-1,2-Bis(methylthio)-1,2-diphenylethen ( <b>4a</b> )		
	Pb	(4-Chlorphenyl)bis(methylthio)methan ( <b>2b</b> )	3.39 (31)	33.5–34 <sup>c)</sup> , (116–118/0.2)
<b>1c</b>		(Z)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>3b</b> )	0.34 (4)	129–130.5 (Methanol)
		(E)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>4b</b> )	0.43 (5)	169–171 (Petrolether)
	Pb	(3-Chlorphenyl)bis(methylthio)methan ( <b>2c</b> )	3.94 (36)	44.5–45, (122–124/0.2)
<b>1d</b>		(Z)-1,2-Bis(3-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>3c</b> )	0.26 (3)	118–119 (Methanol)
		(E)-1,2-Bis(3-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>4c</b> )	0.09 (1)	140–140.5 (Methanol)
	Pb	(2-Chlorphenyl)bis(methylthio)methan ( <b>2d</b> )	5.25 (48)	(114–117/0.2)
<b>1e</b>	Pb	(4-Methoxyphenyl)bis(methylthio)methan ( <b>2e</b> )	3.64 (34)	46.5–48.5, (129–132/0.2)
	Hg	(E)-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>4e</b> )	0.17 (2)	187 (Petrolether/CHCl <sub>3</sub> )
		1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1-(methylthio)ethen ( <b>6</b> )	0.21 (3)	71–72 (Petrolether)
<b>1f</b>		1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2,2-bis(methylthio)-1-ethanon ( <b>7</b> )	0.03 (0.3)	farblose Kristalle
	Hg	(3-Methoxyphenyl)bis(methylthio)methan ( <b>2f</b> )	0.32 (30)	farbloses Öl
		(Z)-1,2-Bis(3-methoxyphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>3f</b> )	0.84 (10)	gelbliche Kristalle
<b>1g</b>		(E)-1,2-Bis(3-methoxyphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen ( <b>4f</b> )		
	Hg	(2-Methoxyphenyl)bis(methylthio)methan ( <b>2g</b> )	4.28 (40)	(120–122/0.05)
<sup>d)</sup> <sup>e)</sup>	Pb	(tert-Butylthio)(methylthio)phenylmethan ( <b>8</b> )	3.96 (35)	farbloses Öl
		2,2-Dimethyl-1,1-bis(methylthio)propan ( <b>9</b> )	1.23 (15)	(87–88/17)
		Poly(thiopivalaldehyd) ( <b>10</b> )	1.18 (23)	> 200 (Zers.)
<b>11</b>	Pb	2,2-Bis(methylthio)-1-phenyl-1-ethanon ( <b>12</b> )	2.73 (39)	65 (Ethanol) <sup>g)</sup>
		2-(Methylthio)-1-phenyl-1-ethanon ( <b>14</b> )	1.37 (25)	(118/3) <sup>h)</sup>
	Hg <sup>h)</sup>	(Z)- und (E)-2,3-Bis(methylthio)-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion ( <b>13</b> )	0.17 (20)	gelbliche Kristalle
<sup>i)</sup>	Pb	(Benzylthio)(benzylthio)phenylmethan ( <b>15</b> )	0.18 (1)	farbloses Öl

<sup>a)</sup> Lit.<sup>27)</sup> Sdp. 70°C/0.15 Torr. — <sup>b)</sup> Lit.<sup>28)</sup> Sdp. 111°C/11 Torr. — <sup>c)</sup> Lit.<sup>29)</sup> Schmp. 35°C. — <sup>d)</sup> Dithiobenzoesäure-tert-butylester. — <sup>e)</sup> Dithiopivalinsäure-methylester. — <sup>f)</sup> Lit.<sup>30)</sup> Schmp. 69°C. — <sup>g)</sup> Lit.<sup>31)</sup> Sdp. 118–119°C/3 Torr. — <sup>h)</sup> Inertgaszelle<sup>8)</sup>, Lösungsmittel: waserfreies Acetonitril. — <sup>i)</sup> Tetraethylammonium-dithiobenzoat.

**1f:** Ausb. 6% rotes Öl, Sdp. 130–132°C/0.04 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.72 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.78–7.65 (m, 4H, ArH) [Lit.<sup>20</sup>] (in CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.74; neben 3-Methoxythiobenzoessäure-S-methylester: Ausb. 38% gelbliches Öl, Sdp. 95–99°C/0.03 Torr. — IR: ν = 1660 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.37 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.82–7.58 (m, 4H, ArH).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (182.2) Ber. C 59.32 H 5.53 S 17.60  
Gef. C 59.53 H 5.54 S 17.53

**Dithiobenzoessäure-tert-butylester:** 18.8 g (88.7 mmol) Dithiobenzoessäure-carboxymethylester<sup>21</sup> und 7.1 g (177 mmol) NaOH werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 8.0 g (88.7 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol versetzt; man rührt 30 min bei Raumtemp., wobei sich ein rotes Öl abscheidet. Dieses wird mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit 1 N NaOH und zweimal mit Wasser

gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, i. Vak. eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 12.3 g (66%) tiefrote Flüssigkeit, Sdp. 108°C/0.3 Torr (Lit.<sup>11</sup>) Sdp. 105°C/0.5 Torr). — IR: ν = 1035 cm<sup>-1</sup> (CS). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.65 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.35 (m, 3H, ArH), 7.8 (m, 2H, ArH).

**Dithiopalinsäure-methylester<sup>22</sup> und 2-Oxo-2-phenyldithioethansäure-methylester<sup>23</sup>** wurden nach Lit.-Angaben hergestellt.

**Tetraethylammonium-dithiobenzoat<sup>24</sup>:** Eine, wie in Lit.<sup>3</sup> beschrieben, aus Benzylchlorid, Schwefel und Natriummethanolat erhaltene, mit Chloroform gewaschene Natrium-dithiobenzoat-Lösung wurde zur Entfernung von Lösungsmittelresten i. Vak. um 10% eingengt. Unter Rühren tropfte man nun bei Raumtemp. eine konz. wäßrige Lösung von 1 Äquiv. Tetraethylammoniumbromid hinzu.

Tab. 3. Analytische und spektroskopische Daten <sup>a,b</sup>) in der Lit. nicht oder unvollständig beschriebener Elektrolyseprodukte

Verb.	Summenformel (Molmasse)		C	Analyse <sup>c)</sup> H	Cl	S	<sup>1</sup> H-NMR-Verschiebungen <sup>d)</sup> [ppm] (CCl <sub>4</sub> )
<b>2b</b>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClS <sub>2</sub> (218.8)	Ber.	49.41	5.07	16.21	29.31	2.04 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 4.67 (s, 1H), 7.3 (s, 4H, ArH)
		Gef.	49.30	5.20	16.12	29.47	
<b>2c</b>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClS <sub>2</sub>	Gef.	49.59	5.08	16.30	29.45	2.03 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 4.64 (s, 1H), 6.9–7.5 (m, 4H, ArH)
<b>2d</b>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClS <sub>2</sub>	Gef.	50.39	5.55	16.46	29.34	2.06 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 5.23 (s, 1H), 7.1–7.6 (m, 4H, ArH)
<b>2e</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> OS <sub>2</sub> (214.4)	Ber.	56.03	6.58		29.92	2.03 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 3.75 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.68 (s, 1H), 6.6–7.5 (m, 4H, ArH)
		Gef.	55.33	6.62		30.46	
<b>2f</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> OS <sub>2</sub>	Gef.	55.94	6.92		29.70	2.02 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 3.73 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.65 (s, 1H), 6.5–7.3 (m, 4H, ArH)
<b>2g</b>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> OS <sub>2</sub>	Gef.	55.46	6.52		29.43	2.02 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 3.79 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 5.25 (s, 1H), 6.6–7.5 (m, 4H, ArH)
<b>3b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (341.3)	Ber.	56.30	4.13	20.78	18.79	1.92 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 7.0–7.3 (m, 8H, ArH)
		Gef.	56.13	4.15	21.19	19.13	
<b>3c</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.	56.31	4.17	20.83	18.92	1.89 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 6.8–7.2 (m, 8H, ArH)
<b>3f</b>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (332.5)	Ber.	65.03	6.06		19.29	1.92 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 3.60 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 6.4–7.4 (m, 8H, ArH)
		Gef.	65.03	6.01		19.24	
<b>4f</b>							1.73 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 3.84 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 6.4–7.4 (m, 8H, ArH)
<b>4b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (341.3)	Ber.	56.30	4.13	20.78	18.79	1.73 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 7.2–7.5 (m, 8H, ArH)
		Gef.	56.34	3.98	20.99	18.52	
<b>4c</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.	55.94	3.97	20.70	18.98	1.72 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 7.1–7.4 (m, 8H, ArH)
<b>4e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (332.5)	Ber.	65.03	6.06		19.29	1.77 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 6.8–7.5 (m, 8H, ArH) <sup>e)</sup>
		Gef.	64.62	5.99		19.45	
<b>5<sup>0</sup></b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub> (306.5)	Ber.	62.70	5.92		31.38	2.02 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 4.70/4.87 (s, 1H) <sup>f)</sup> , 7.1–7.5 (m, 10H, ArH)
		Gef.	63.11	5.98		30.83	
<b>6</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S (286.4)	Ber.	71.30	6.34		11.20	1.95 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ), 3.78 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 6.5–7.7 (m, 9H, ArH, C=CH)
		Gef.	71.07	6.55		11.12	
<b>7</b>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (348.5)						2.38 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 3.80 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 6.7–7.0 (m, 4H, ArH), 7.7–8.0 (m, 4H, ArH)
<b>8</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> (226.4)	Ber.	63.66	8.01		28.32	1.28 (s, 9H, CCH <sub>3</sub> ), 2.02 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ), 4.73 (s, 1H), 7.0–7.4 (m, 5H) <sup>e)</sup>
		Gef.	63.09	7.69		28.50	
<b>9</b>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub> (164.3)	Ber.	51.16	9.81		39.03	1.08 (s, 9H, CCH <sub>3</sub> ), 2.18 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ), 3.32 (s, 1H) <sup>e)</sup>
		Gef.	51.27	9.68		39.19	
<b>10</b>	(C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> S) <sub>x</sub> (102.2) <sub>x</sub>	Ber.	58.76	9.86		31.38	
		Gef.	58.81	10.11		31.39	
<b>13</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (328.4)	Ber.	65.82	4.91		19.53	2.18 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> ), 7.5 (m, 6H, ArH), 7.9 (m, 4H, ArH) <sup>e)</sup>
		Gef.	65.78	5.09		19.39	
<b>14</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> OS (166.2)	Ber.	65.02	6.06		19.29	2.17 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ), 3.80 (s, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 7.5 (m, 3H, ArH), 8.0 (m, 2H, ArH) <sup>e)</sup>
		Gef.	64.82	6.07		19.10	
<b>15</b>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> S <sub>3</sub> (368.6)	Ber.	68.43	5.47		26.10	3.53 (s, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 3.87 (s, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 4.53 (s, 1H), 7.0–7.5 (m, 15H, ArH) <sup>e)</sup>
		Gef.	68.32	5.68		26.06	

<sup>a)</sup> Charakteristische IR-Banden (Filme) für **7**: ν = 1642 cm<sup>-1</sup> (CO); **13**: 1660 (CO), 1582 (C=C); **14**: 1660 (CO). — <sup>b)</sup> MS (70 eV): m/z (%) für **5**: 258 (41, M – MeSH), 137 (100, PhCHSMe), 121 (73, PhCS); **8**: 226 (1.4, M<sup>+</sup>), 179 (43, M – SMe), 137 (100, M – SiBu), 123 (83, PhCHSH), 121 (41, PhCS); **10**: 306 [4, (tBuCHS)<sub>2</sub>], 249 (10, 306 – tBu), 204 [2, (tBuCHS)<sub>2</sub>], 102 (73, tBuCHS); **13**: 328 (3, M<sup>+</sup>), 105 (100, PhCO); **15**: 213 (31, PhCH<sub>2</sub>SCHPh), 121 (12, PhCS). — <sup>c)</sup> Reinigung der Analysenproben durch Umkristallisation (vgl. Tab. 2) oder PSC an Kieselgel [Laufmittel CCl<sub>4</sub>: **2b, e**; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: **14**; Petrolether (60–70°C)/Ethylacetat (19:1): **2c, d, f, g**; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (60–70°C) (4:1): **8, 12, 13, 15**]; einige flüssige Substanzen waren nicht analysenrein zu erhalten. — <sup>d)</sup> Die Zuordnung der Z/E-Isomeren 3/4 erfolgte in Anlehnung an Lit.<sup>4)</sup>. — <sup>e)</sup> Gemessen in CDCl<sub>3</sub> statt CCl<sub>4</sub>. — <sup>f)</sup> Diastereomerenmischung aus meso- und d,l-5 (Mengenverhältnis ca. 1:1).

Das ausgefallene Salz wurde dreimal mit reichlich Wasser und zweimal mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 49% dunkel violettrote Kristalle, Schmp. 139–141.5°C. — IR:  $\nu = 1485\text{ cm}^{-1}$ , 1000 (br), 985, 905, 790. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.22$  (t, 12H), 3.24 (q, 8H), 7.1–7.4 (m, 3H, ArH), 8.1–8.4 (m, 2H, ArH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 250.2$  ( $\text{CS}_2$ ), 153.0, 127.8, 126.2, 126.1, 51.7, 7.2.

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NS}_2$  (283.5) Ber. C 63.55 H 8.89 N 4.94 S 22.62

Gef. C 63.18 H 8.90 N 4.77 S 22.62

#### Elektrolysen

Die Elektroreduktion in Methanol erfolgte galvanostatisch in der in Lit.<sup>3,25</sup> beschriebenen Weise [Becherglaszelle, 50 mmol Substrat<sup>26</sup>, 60 mmol Dimethylsulfat, Blei- oder Quecksilber-Kathode (vgl. Tab. 1), 0.2 M Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz], bei 1 mittels des Potentiostaten 834 von Juul electronic, bei den übrigen Verbindungen mit der regelbaren Gleichspannungsquelle HP 6274 B von Hewlett-Packard. Die Stromstärke betrug anfangs 1 A. Die Elektrolyse wurde beendet, wenn 2 F Ladung übertragen waren (nach ca. 3 h), wobei gegen Ende das Potential nachgeregelt wurde, um die Stromstärke auf mindestens 0.4 A zu halten.

Die Elektroreduktion von 1f und 11 in wasserfreiem Acetonitril erfolgte potentiostatisch in der in Lit.<sup>2,8,12</sup> beschriebenen Weise (Inertgaszelle<sup>8</sup>, 5.10 mmol Substrat, 7.65 mmol Iodmethan, Quecksilber-Kathode, 0.2 M Tetrapropylammonium-perchlorat als Leitsalz) mittels des Potentiostaten 834 von Juul electronic bei einem Potential von –1.44 V (gegen GKE). Es wurden 1.1 F Ladung übertragen.

Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte sofort nach beendeter Elektrolyse, wie in Lit.<sup>3</sup> beschrieben. In einem aliquoten Teil des Produktgemisches wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die einzelnen Ausbeuten bestimmt. — Aus der Hauptmenge wurden die Thioacetale 2a–e, g und 9 durch Destillation i. Vak., 2f und 12 durch PSC (2-mm-Kieselgel-Fertigplatten, Merck, Laufmittel Petrolether (60–70°C)/Essigsäure-ethylester, 9:1), 8 durch SC (Kieselgel, Laufmittel Petrolether (60–70°C)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1) isoliert. Analysenproben erhielt man durch PSC. — Aus den Destillationsrückständen wurden die Ethene 3, 4 und 13 sowie die Nebenprodukte 5–7, 14 und 15 durch fraktionierende Kristallisation und Chromatographie erhalten. — Tab. 2 und 3 enthalten die Daten der einzelnen Verbindungen. — Polymerer Thiopivalaldehyd blieb bei der Destillation des Elektrolyserohprodukts von Dithiopivalinsäure-methylester als in allen Lösungsmitteln schwer lösliches, farbloses, amorphes Pulver in Destillationskolben und -brücke zurück.

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 2168-78-7 / 1b: 5990-17-0 / 1c: 108593-00-6 / 1d: 22777-78-2 / 1e: 5874-09-9 / 1f: 37407-45-7 / 1g: 108593-01-7 / 2a: 14252-44-9 / 2b: 61094-67-5 / 2c: 35493-30-2 / 2d: 108593-02-8 / 2e: 30038-29-0 / 2f: 108593-03-9 / 2g: 108593-04-0 / 3a: 57094-00-5 / 3b: 108593-05-1 / 3c: 108593-06-2 / 3f: 108593-07-3 / 4a: 57093-97-7 / 4b: 108593-08-4 / 4c: 108593-09-5 / 4e: 108593-10-8 / 4f: 108593-14-2 / 5 (rac): 108593-11-9 / 5 (meso): 108593-12-0 / 6: 108593-13-1 / 8: 108593-15-3 / 9: 108593-16-4 / 10: 108593-20-0 / 11: 66739-

97-7 / 12: 17565-23-0 / 13 (Z-Isomer): 21537-94-0 / 13 (E-Isomer): 21517-43-1 / 14: 5398-93-6 / 15: 108593-17-5 / Dithiobenzoesäure-tert-butylester: 5925-55-3 / Dithiopivalinsäure-methylester: 40920-16-9 / Tetraethylammonium-dithiobenzoat: 19911-87-6

- 1) 8. Mitteilung: L. S. Prangova, A. Böge, B. Wollny, J. Voss, *J. Chem. Res.* **1987**, (S) 182, (M) 1601.
- 2) L. Kistenbrügger, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 472.
- 3) J. Voß, C. von Bülow, T. Drews, P. Mischke, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 519.
- 4) G. Adiwidjaja, L. Kistenbrügger, J. Voß, *J. Chem. Res.* **1981**, (S) 88; (M) 1227.
- 5) Die methylierende Elektroreduktion von 4-Nitrodithiobenzoesäure-methylester verläuft selbst in Acetonitril sehr unübersichtlich<sup>6,7</sup>. Wir konnten aber aus den komplexen Produktgemischen das Thioacetal Bis(methylthio)(4-nitrophenyl)methan (26%) isolieren und werden über unsere Ergebnisse an Nitrodithiobenzoesäureestern gesondert berichten.
- 6) P. Mischke, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1984.
- 7) B. Wollny, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg, 1986.
- 8) L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß, G. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 461.
- 9) A. Schönberg, O. Schütz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62** (1929) 2322; A. Schönberg, O. Schütz, V. Bruckner, J. Peter, *ibid.* **62** (1929) 2550.
- 10) E. Vedejs, D. A. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1683; E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *ibid.* **108** (1986) 2985.
- 11) R. Mayer, S. Scheithauer, D. Kunz, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1393.
- 12) J. Voß, G. Wiegand, K. Hülsmeier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4806.
- 13) J. Voß, K. Grünwald, unveröffentlicht; vgl. K. Grünwald, *Staatsexamensarbeit*, Univ. Hamburg, 1979.
- 14) K. Alwair, J. Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 1150.
- 15) E. Schinke, *Dissertation*, Techn. Univ. Dresden, 1969; S. Scheithauer, R. Mayer, in *Topics in Sulfur Chemistry* (A. Senning, Ed.), Bd. 4, S. 69, Thieme, Stuttgart 1979.
- 16) R. Mayer, H. Viola, W. Thiel, Erl., *Dtsch. Pat. (DDR)* 12875 (7. Dez. 1977) [*Chem. Abstr.* **89** (1978) P 146624r].
- 17) D. A. Peak, F. Stansfield, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4067.
- 18) Genot-Boulanger-Dausse, Société marocaine de procédés, brevets et marques et Société B. M. C., *Franz. Pat.* 1031571 (24. Juni 1953) [*Chem. Abstr.* **52** (1958) P 13806d].
- 19) F. Höhn, J. Bloch, *J. Prakt. Chem.* **82** (1910) 486.
- 20) H. Yoshida, H. Taketani, T. Ogata, S. Inokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 3134.
- 21) F. Kurzer, A. Lawson, *Org. Synth., Coll. Vol. V* (1973) 1046.
- 22) H. Westmijze, H. Kleijn, J. Meijer, P. Vermeer, *Synthesis* **1979**, 432.
- 23) A. Sawluk, J. Voß, *Synthesis* **1986**, 968.
- 24) Dieses Salz ist nur in schwer zugänglicher Literatur erwähnt: J. Skrivelis, E. Jansons, J. Bankovskis, *Uch. Zap. Latv. Gos. Univ.* **88** (1967) 107 [*Chem. Abstr.* **69** (1968) 86571w]. Wir beschreiben daher unsere bequeme Darstellungsweise.
- 25) K. Langner, S. Tesch-Schmidtke, J. Voß, *Chem. Ber.* **120** (1987) 67.
- 26) Ganz entsprechend wurden in einem 2-l-Becherglas 25 g (150 mmol) 1a elektrolysiert.
- 27) A. Schönberg, K. Praefcke, *Chem. Ber.* **100** (1967) 778.
- 28) P. Vermeer, J. Meijer, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **93** (1974) 51.
- 29) M. Hojo, R. Masuda, K. Hakotani, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1121.
- 30) H. D. Becker, G. J. Mikol, G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3410; G. A. Russell, L. A. Ochrymowycz, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3618.
- 31) S. Yamaguchi, K. Kabuto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 3033.

[111/87]