

Notizen

Elektroreduktion organischer Verbindungen, 9¹⁾

Vereinfachte elektrochemische Darstellung von Thioacetalen aus Dithioestern

Gisela Drost \ddot{e} n, Peter Mischke und J $\ddot{u}rgen Voß*$

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

Eingegangen am 6. April 1987

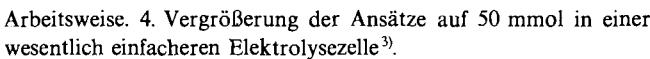
Electroreduction of Organic Compounds, 9¹). — Convenient Electrochemical Preparation of Thioacetals from Dithioesters

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-diaryl-1,2-bis-(methylthio)ethenes are formed as byproducts. No reduction to form benzyl sulfides occurs.

Die elektrochemische Reduktion von Dithiobenzoesäure-alkyl-estern führt in Gegenwart von Alkylierungsmitteln in wasserfreiem Acetonitril, aber auch in protonischen Lösungsmitteln zu Thio-acetalen^{2,3)}. 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 zusetzt⁴⁾.

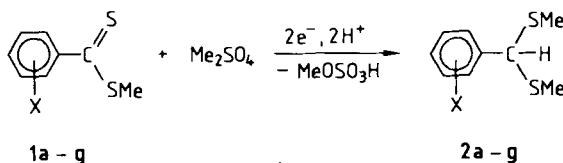
Im Hinblick auf eine Anwendung dieser Reaktion für präparative Zwecke haben wir die Arbeitsweise vereinfacht und die Methode auf kernsubstituierte Vertreter ausgedehnt.

Versuchsserien mit Dithiobenzoësäure-methylester (**1a**) als Modellsubstanz führten zu folgenden Vereinfachungen und Verbesserungen gegenüber Lit.²⁾: 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



Die Ergebnisse der methylierenden Elektroreduktion von **1a–g** in der Becherglaszelle (vgl. Abb. in Lit³⁾) mit Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz zeigt Tab. 1. Die übertragene Ladungsmenge betrug 2.2–2.4 F.

Als Hauptprodukte entstanden die Thioacetale **2a**–**g**⁵⁾, 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.



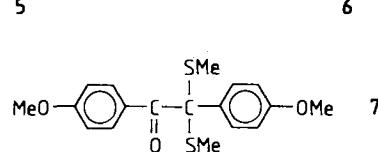
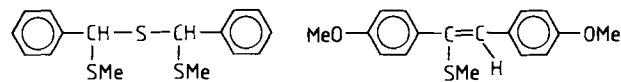
| | X |
|----------|--------------------|
| a | H |
| b | 4-Cl |
| c | 3-Cl |
| d | 2-Cl |
| e | 4-OCH ₃ |
| f | 3-OCH ₃ |
| g | 2-OCH ₃ |



3a-c, f



4a-c, e, f



Tab. 1. Methylierende Elektroreduktion der Dithioester **1a–g**⁵⁾ an Blei- und Quecksilber-Kathoden in Methanol

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

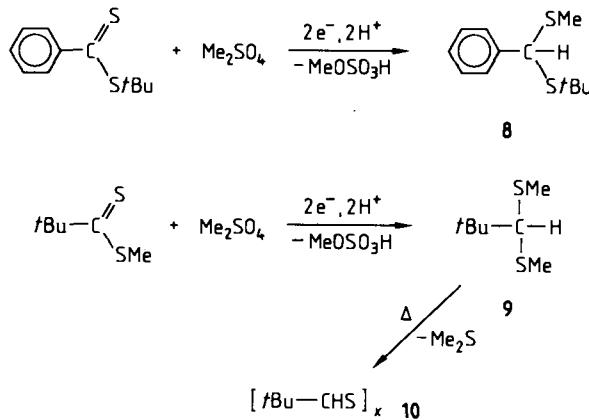
^{a)} Gemessen in Methanol, Referenzelektrode: GKE. — ^{b)} NMR-Spektroskopisch bestimmt. — ^{c)} In der in Lit.⁸⁾ abgebildeten Inertgaszelle entstanden 69% **2d** und 70% **2g**. — ^{d)} Daneben Spuren von 4-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzoësäure-methylester und Thioacetal 7. — ^{e)} Da nur wenig **1f** zur Verfügung stand, wurde mit der Intertgaszelle⁸⁾ 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 Diastereomerengemisch aus ungefähr gleichen Teilen *meso*- (*R,S*-) und *rac*- (*R,R*- + *S,S*-) Form.

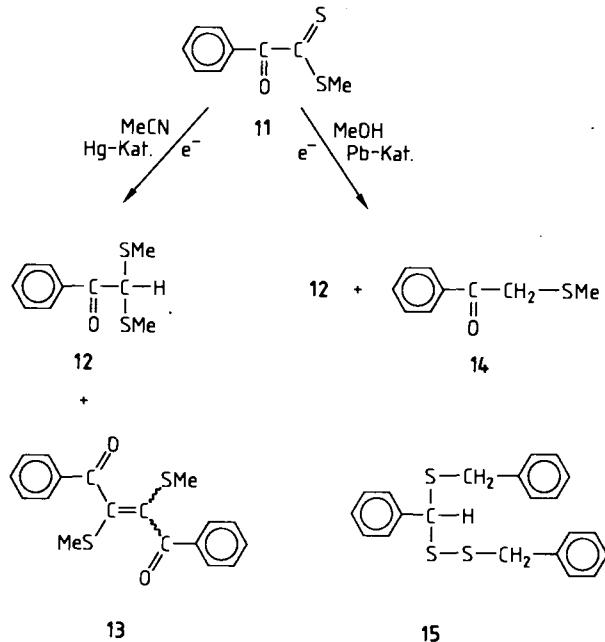
Um die Grenze der Anwendbarkeit unserer stationären Elektrolysemethode zu erkunden, haben wir in einem orientierenden Versuch 25 g (150 mmol) **1a** in einem 2-l-Becherglas mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle bei einer Klemmenspannung von 6 V und einer Stromstärke von 3 A (Stromdichte $11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) elektrolytisch

siert. Das Ergebnis war eine Rohausbeute von 39% Thioacetal **2a** neben 13% durch Methanolysen 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 Dithiopivalinsäure-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 Mitarbeitern⁹⁾ beschrieben. Monomerer Thiopivalaldehyd ist in Substanz nicht beständig, sondern polymerisiert¹⁰⁾.



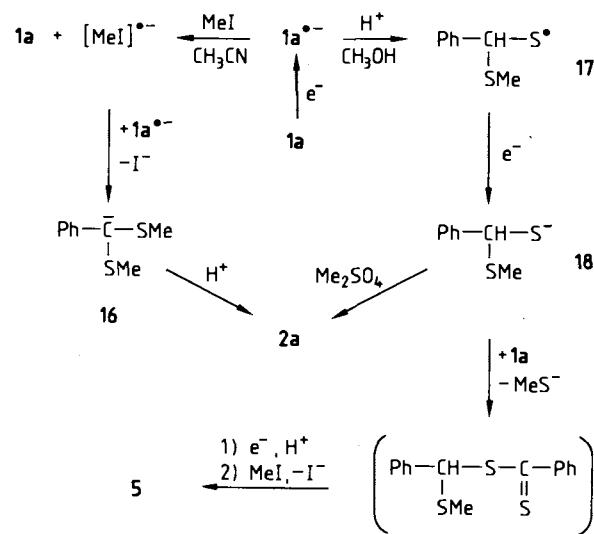
Die Elektroreduktion des 2-Oxodithioesters **11** wurde zunächst an Quecksilber in wasserfreiem Acetonitril mit Iodmethan als Alkylierungsmittel durchgeführt. Dabei entstanden 26% des erwarteten Thioacetals **12** und 20% eines 2:3-Gemisches aus (*Z*)- und (*E*)-2,3-Bis(methylthio)-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion (**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 α -Ketogruppe angegriffen wird⁸⁾.

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 Phenylmethanithiol, Di-benzyldisulfid, Benzylmethylsulfid und sehr wenig (Benzylidithio)-(benzylthio)phenylmethan (**15**).

Diskussion

Für die Co-Elektrolyse von **1a** mit Iodmethan in wasserfreiem Acetonitril haben wir einen elektrokatalytischen Verlauf vorgeschlagen²⁾, bei dem das Radikal-anion **1a•-** mit dem Iodmethan-Radikal-anion unter Bildung des 1,1-Bis(methylthio)benzyl-Anions **16** reagiert, aus dem das Thioacetal **2a** entsteht. In Methanol wird dagegen vermutlich **1a•-** 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 Mitarbeiter¹¹⁾ gefunden haben. Die Halbstufenpotentiale lassen sich gut mit Hammett-Konstanten korrelieren. Es gilt $E_{1/2}(V) = -1.26 V + 0.26; r = 0.988$. 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 vorherrscht¹¹⁾, bleibt aus. Lediglich aus **11** entsteht der Phenacylthioether **14**. Ebensowenig beobachten wir eine Enthalogenierung von **1b–d**, die bei der Elektroreduktion von *o*-Chlorthiobenzamiden¹²⁾, *o*-Chlorbenzoesäure-phenylester, -thiobenzoesäure-*S*- und -*O*-phenylester¹³⁾ in aprotischen Lösungsmitteln gelegentlich auftritt. Offenbar werden in Methanol die an-

ionischen Spezies, aus denen Chlorid eliminiert werden könnte, schnell genug protoniert¹⁴⁾.

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. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Tetramethylsilan als innerer Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80, Tetramethylsilan als innerer Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH 7. — Polarogramme wurden mit den in Lit.⁸⁾ 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

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

1d¹⁶⁾: Ausb. 52% rotes Öl, Sdp. 127–130°C/4 Torr. — IR: $\nu = 1233\text{ cm}^{-1}$ (C=S). — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 2.70$ (s, 3H, SCH_3), 7.1–7.5 (m, 4H, ArH).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClS}_2$ (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-Methoxydithiobenzoësäure-methylester (1e), 3-Methoxydithiobenzoësäure-methylester (1f) und 2-Methoxydithiobenzoësäure-methylester (1g) stellten wir nach Lit.¹⁷⁾ durch Überführen der isomeren Methoxybenzaldehyde mit Schwefel und Morpholin in die Methoxythiobenzmorpholide und deren Umsetzung mit Dimethylsulfat und Schwefelwasserstoff dar.

4-Methoxythiobenzmorpholid¹⁷⁾ (Ausb. 97%) und **2-Methoxythiobenzmorpholid¹⁸⁾** (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). — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.60$ (s, 4H, CH_2), 3.74–4.07 (m, 5H, CH_2 , OCH_3), 4.30–4.62 (m, 2H, CH_2), 6.72–7.43 (m, 4H, ArH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (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

1e¹¹⁾ (Ausb. 40%) und **1g**¹⁹⁾ (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])) |
|-------------------------|------------------|--|-------------|---|
| 1a | Pb | Bis(methylthio)phenylmethan (2a) | 4.05 (44) | (105–108/1.5) ^{a)} |
| | | Thiobenzoësäure- <i>O</i> -methylester | 2.05 (9) | (108–111/12) ^{b)} |
| | Hg | Bis[α -(methylthio)benzyl]sulfid (5) | 0.69 (9) | farbloses Öl |
| | | (Z)-1,2-Bis(methylthio)-1,2-diphenylethen (3a) (E)-1,2-Bis(methylthio)-1,2-diphenylethen (4a) | 1.02 (15) | gelbliche Kristalle |
| 1b | Pb | (4-Chlorphenyl)bis(methylthio)methan (2b) | 3.39 (31) | 33.5–34 ^{c)} , (116–118/0.2) |
| | | (Z)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (3b) | 0.34 (4) | 129–130.5 (Methanol) |
| | | (E)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (4b) | 0.43 (5) | 169–171 (Petrolether) |
| 1c | Pb | (3-Chlorphenyl)bis(methylthio)methan (2c) | 3.94 (36) | 44.5–45, (122–124/0.2) |
| | | (Z)-1,2-Bis(3-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (3c) | 0.26 (3) | 118–119 (Methanol) |
| | | (E)-1,2-Bis(3-chlorphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (4c) | 0.09 (1) | 140–140.5 (Methanol) |
| 1d | Pb | (2-Chlorphenyl)bis(methylthio)methan (2d) | 5.25 (48) | (114–117/0.2) |
| 1e | Pb | (4-Methoxyphenyl)bis(methylthio)methan (2e) | 3.64 (34) | 46.5–48.5, (129–132/0.2) |
| | Hg | (E)-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (4e) | 0.17 (2) | 187 (Petrolether/ CHCl_3) |
| 1f | | 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1-(methylthio)ethen (6) | 0.21 (3) | 71–72 (Petrolether) |
| | | 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2,2-bis(methylthio)-1-ethanon (7) | 0.03 (0.3) | farblose Kristalle |
| | Hg | (3-Methoxyphenyl)bis(methylthio)methan (2f) | 0.32 (30) | farbloses Öl |
| | | (Z)-1,2-Bis(3-methoxyphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (3f) (E)-1,2-Bis(3-methoxyphenyl)-1,2-bis(methylthio)ethen (4f) | 0.84 (10) | gelbliche Kristalle |
| 1g ^{d)} | Hg | (2-Methoxyphenyl)bis(methylthio)methan (2g) | 4.28 (40) | (120–122/0.05) |
| | Pb | (<i>tert</i> -Butylthio)(methylthio)phenylmethan (8) | 3.96 (35) | farbloses Öl |
| e) | Pb | 2,2-Dimethyl-1,1-bis(methylthio)propan (9) | 1.23 (15) | (87–88/17) |
| | | Poly(thiopivalaldehyd) (10) | 1.18 (23) | >200 (Zers.) |
| 11 | Pb | 2,2-Bis(methylthio)-1-phenyl-1-ethanon (12) | 2.73 (39) | 65 (Ethanol) ^{f)} |
| | | 2-(Methylthio)-1-phenyl-1-ethanon (14) | 1.37 (25) | (118/3) ^{g)} |
| | Hg ^{h)} | (Z)- und (E)-2,3-Bis(methylthio)-1,4-diphenyl-2-butene-1,4-dion (13) | 0.17 (20) | gelbliche Kristalle |
| ⁱ⁾ | Pb | (Benzylthio)(benzylthio)phenylmethan (15) | 0.18 (1) | farbloses Öl |

^{a)} Lit.²⁷⁾ Sdp. 70°C/0.15 Torr. — ^{b)} Lit.²⁸⁾ Sdp. 111°C/11 Torr. — ^{c)} Lit.²⁹⁾ Schmp. 35°C. — ^{d)} Dithiobenzoësäure-*tert*-butylester. — ^{e)} Dithiopivalinsäure-methylester. — ^{f)} Lit.³⁰⁾ Schmp. 69°C. — ^{g)} Lit.³¹⁾ Sdp. 118–119°C/3 Torr. — ^{h)} Inertgaszelle⁸⁾, Lösungsmittel: wasserfreies Acetonitril. — ⁱ⁾ Tetraethylammonium-dithiobenzoat.

1f: Ausb. 6% rotes Öl, Sdp. 130–132°C/0.04 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.72 (s, 3H, SCH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.78–7.65 (m, 4H, ArH) [Lit.²⁰] (in CDCl₃): δ = 3.74]; neben 3-Methoxythiobenzoesäure-S-methylester: Ausb. 38% gelbliches Öl, Sdp. 95–99°C/0.03 Torr. — IR: ν = 1660 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.37 (s, 3H, SCH₃), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 6.82–7.58 (m, 4H, ArH).

C₉H₁₀O₂S (182.2) Ber. C 59.32 H 5.53 S 17.60
Gef. C 59.53 H 5.54 S 17.53

Dithiobenzoesäure-tert-butylester: 18.8 g (88.7 mmol) Dithiobenzoesäure-carboxymethylester²¹ 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 röhrt 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 MgSO₄ getrocknet, i. Vak. eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 12.3 g (66%) tiefrote Flüssigkeit, Sdp. 108°C/0.3 Torr (Lit.¹¹) Sdp. 105°C/0.5 Torr). — IR: ν = 1035 cm⁻¹ (CS). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.65 (s, 9H, CH₃), 7.35 (m, 3H, ArH), 7.8 (m, 2H, ArH).

*Dithiopivalinsäure-methylester*²² und *2-Oxo-2-phenyldithioethansäure-methylester*²³ wurden nach Lit.-Angaben hergestellt.

Tetraethylammonium-dithiobenzoat²⁴: Eine, wie in Lit.³ beschriebene, aus Benzylchlorid, Schwefel und Natriummethanolat erhaltenen, mit Chloroform gewaschene Natrium-dithiobenzoat-Lösung wurde zur Entfernung von Lösungsmittelresten i. Vak. um 10% eingeengt. Unter Röhren tropfte man nun bei Raumtemp. eine konz. wäßrige Lösung von 1 Äquiv. Tetraethylammoniumbromid hinzu.

Tab. 3. Analytische und spektroskopische Daten^{a,b)} in der Lit. nicht oder unvollständig beschriebener Elektrolyseprodukte

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

^{a)} Charakteristische IR-Banden (Filme) für 7: ν = 1642 cm⁻¹ (CO); 13: 1660 (CO), 1582 (C=C); 14: 1660 (CO). — ^{b)} MS (70 eV): m/z (%) für 5: 258 (41, M — MeSH), 137 (100, PhCH₂Me), 121 (73, PhCS); 8: 226 (1.4, M⁺), 179 (43, M — SMe), 137 (100, M — StBu), 123 (83, PhCHSH), 121 (41, PhCS); 10: 306 [4, (tBuCH₂)₃], 249 (10, 306 — tBu), 204 [2, (tBuCH₂)₂], 102 (73, tBuCH₂S); 13: 328 (3, M⁺), 105 (100, PhCO); 15: 213 (31, PhCH₂SCHPh), 121 (12, PhCS). — ^{c)} Reinigung der Analysenproben durch Umkristallisation (vgl. Tab. 2) oder PSC an Kieselgel [Laufmittel CCl₄: **2b, e**; CH₂Cl₂: **14**; Petrolether (60–70°C)/Ethylacetat (19:1): **2c, d, f, g**; CH₂Cl₂/Petrolether (60–70°C) (4:1): **8, 12, 13, 15**; einige flüssige Substanzen waren nicht analysenrein zu erhalten. — ^{d)} Die Zuordnung der Z/E-Isomeren 3/4 erfolgte in Anlehnung an Lit.³. — ^{e)} Gemessen in CDCl₃ statt CCl₄. — ^{g)} Diastereomerengemisch aus meso- und d,l-5 (Mengenverhältnis ca. 1:1).

Das ausgesallene 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). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 250.2$ (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.^{3,25} beschriebenen Weise [Becherglaszelle, 50 mmol Substrat²⁶, 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.^{2,8,12} beschriebenen Weise (Inertgaszelle⁸, 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.³ 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)/ CH_2Cl_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^{6,7)}. 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. Sehnig, Ed.), Bd. 4, S. 69, Thieme, Stuttgart 1979.
- ¹⁶⁾ R. Mayer, H. Viola, W. Thiel, Erf., 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]