

Bildung benzoanellierter Schwefelheterocyclen durch intramolekulare kathodische Cyclisierung von Dithiocarbonsäureestern²⁾

Thomas Gade³⁾, Michael Streek⁴⁾ und Jürgen Voß*

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

Eingegangen am 21. Juni 1991

Key Words: Dithiopivaloates, S-aryl, S-benzyl / Electroreduction

Electroreduction of Organic Compounds, 19¹⁾. – Formation of Benzoanellated Sulfur Heterocycles by Intramolecular Cathodic Cyclization of Dithiocarboxylic Esters²⁾

Cathodic reduction of aryl (3) and benzyl (5) dithiopivaloates and related dithioesters with leaving groups at the benzene ring or a side chain yield the sulfur heterocycles 23, 30–32, and 34 depending on the nature of the starting material and the reaction conditions. In case of the α -oxo-dithioester 22, thioindigo (44) is formed. – The corresponding thioamides 14,

16, and 18 show a strong tendency to reductive dehalogenation but the S,N-heterocycles 38 and 39 are also formed in minor amounts. – The formation of the rearranged products 29–32, and 34 is discussed in terms of C,S-splitting in the primarily formed radical anion and subsequent C,C-coupling of the fragments and follow-up reactions.

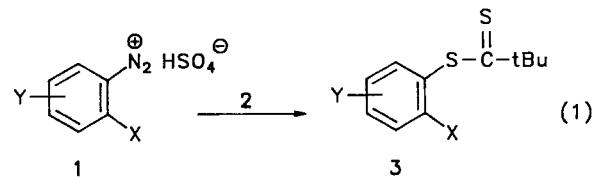
Die Nucleophilie der kathodisch erzeugten Radikalanionen oder eventuell daraus durch Disproportionierung gebildeten Dianionen von Dithiopivalinsäure-methylester reicht aus, um aktivierte Halogenaromaten – wahrscheinlich nach einem S_NAr-Mechanismus – zu substituieren. Dabei entstehen u.a. S-Arylthioacetale⁵⁾. – Andererseits erhält man bei der Elektroreduktion von Dithiocarbonsäure- ω -Halogenalkylestern⁶⁾ und ω -Halogenalkandithiosäure-methylestern⁷⁾ durch intramolekulare Alkylierung Schwefelheterocyclen.

Wir berichten hier über die Elektroreduktion von Dithiocarbonsäureestern mit Halogen-substituierten aromatischen Resten, bei der sich durch entsprechende intramolekulare Cyclisierung benzoanellierte Schwefelheterocyclen bilden sollten⁵⁾.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die benötigten Dithiopivalinsäure-(2-halogenaryl)ester 3 sind in der Literatur nicht beschrieben. Sie könnten grundsätzlich durch Thioacylierung der entsprechenden Thiophenole dargestellt werden. Letztere sind jedoch häufig nicht gut zugänglich. Wir haben die Dithioester 3 daher aus den entsprechenden Anilinen über die Diazoniumsalze 1 hergestellt. Die Reaktion von Natrium-dithiobenzoat mit Benzoldiazonium-chlorid ist in einer Monographie von Scheitauer und Mayer⁸⁾ erwähnt, jedoch ohne nähere Angaben. Deshalb haben wir eine Methode ausgearbeitet, die die Dithioester 3 in Ausbeuten um 50% liefert⁹⁾. Dazu werden die nach Hodgson und Walker¹⁰⁾ dargestellten, isolierten Diazonium-hydrogensulfate 1 in einer zweiphasigen Mischung aus Wasser und Diethylether mit Natrium-dithiopivalat (2) umgesetzt [Gl. (1)]. Man vermeidet so, daß in der normalerweise verwendeten sauren wäßrigen Diazoniumsalz-Lös-

sung aus 2 Dithiopivalinsäure freigesetzt und durch Oxidationsreaktionen zersetzt wird. Der gebildete empfindliche Dithioester 3 löst sich im Ether und ist ebenfalls vor unerwünschten Reaktionen geschützt.

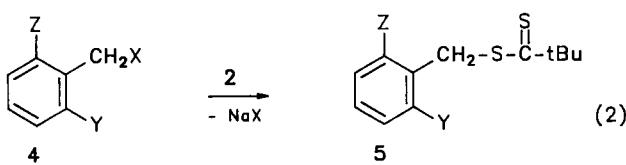


2 : tBu—CS₂Na

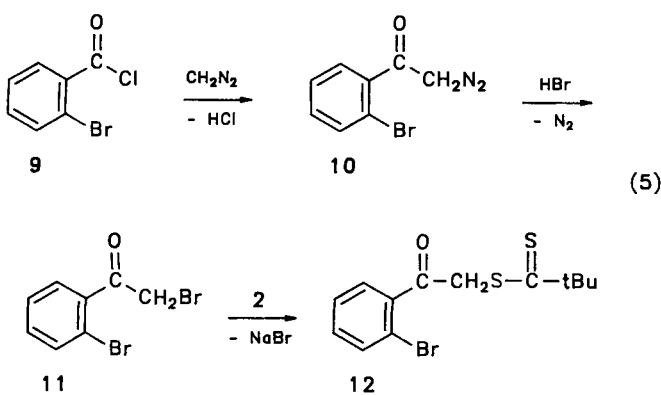
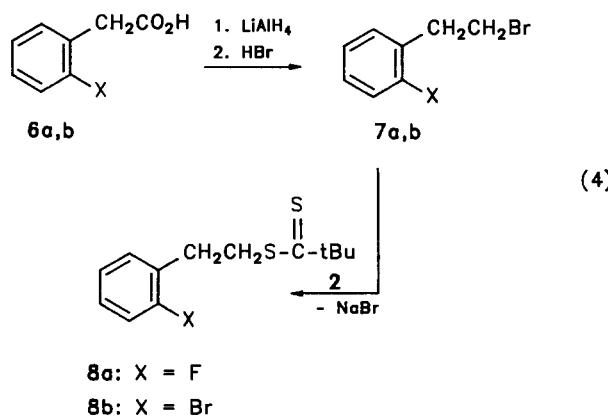
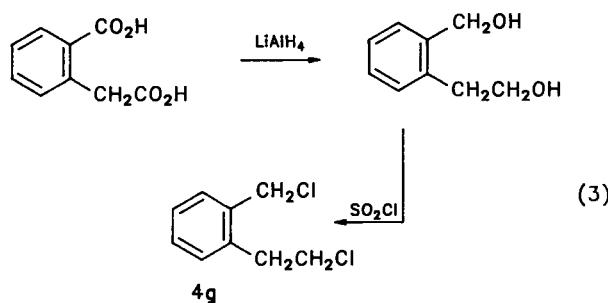
	a	b	c	d	e	f	g	h
X	F	Cl	Br	I	NO ₂	CN	Cl	Cl
Y	H	H	H	H	H	H	3-Cl	5-Cl

Die gleichfalls zu Elektroreduktionsversuchen herangezogenen *ortho*-substituierten Dithiopivalinsäure-benzylester 5, - β -arylalkylester 8 und den *ortho*-Bromphenacylester 12 haben wir entsprechend Gl. (2), (4) und (5) durch phasen-transfer-katalysierte Alkylierung von 2 mit den Halogenverbindungen 4, 7 und 11 erhalten. Das zur Darstellung von 5g benötigte 1-Chlor-2-(2-chlormethylphenyl)ethan (4g) wurde durch Reduktion von Homophthalsäure mit Lithiumalanat und anschließende Umsetzung des Diols mit Thionylchlorid gewonnen [Gl. (3)]. Es reagierte mit 2 selektiv an der aktivierten Benzylstellung zu 5g. Dagegen entstand aus o-Xylylendibromid mit 2 nur das disubstituierte Produkt 5h.

Die β -Arylethylbromide 7 stellten wir durch Reduktion der Arylessigsäuren 6 mit Lithiumalanat und Umsetzung



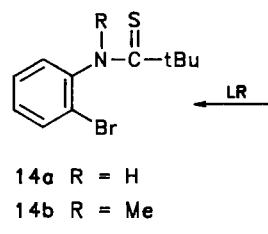
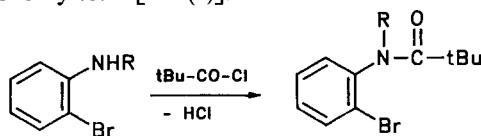
4,5	X	Y	Z	Ausb. 5 (%)
a	Cl	F	H	95
b	Cl	Cl	H	95
c	Cl	Br	H	67
d	Cl	I	H	91
e	Br	Cl	Cl	85
f	Cl	NO ₂	H	71
g	Cl	CH ₂ CH ₂ Cl	H	75
h	Br	CH ₂ S-CS-tBu	H	93



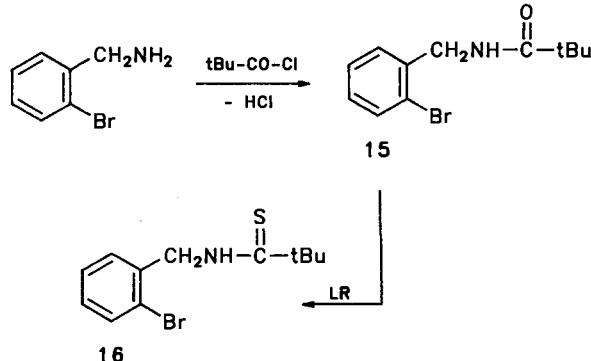
der Alkohole mit Bromwasserstoff dar. Sie lieferten mit 2 die Dithiopivalinsäureester 8. Das *o*-Bromphenacylbromid (11) ist aus 2-Brombenzoylchlorid (9) über das Diazoketon 10 zugänglich.

Um das elektrochemische Verhalten der Dithioester 3, 5, 8 und 12 vergleichen zu können, haben wir auch Amide und Thioamide in die Untersuchungen einbezogen. Diese Verbindungen weisen Reduktionspotentiale auf, die gegenüber denen der Dithioester deutlich in negativer Richtung verschoben sind (s.u.). Dementsprechend sollten ihre Radikal-anionen stärkere Nucleophile sein, so daß die kathodische Reduktion auch in den Fällen zur intramolekularen Substitution von Halogenid führen könnte, in denen der aromatische Ring nicht aktiviert ist.

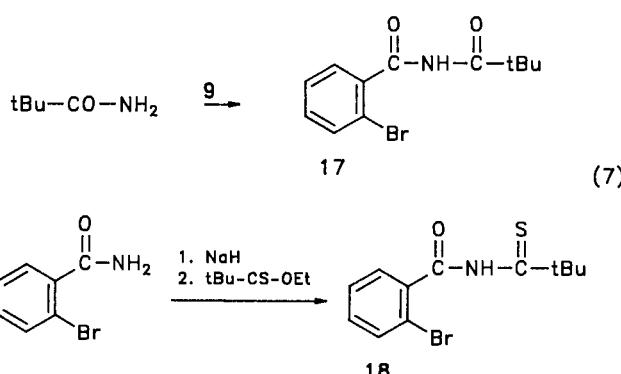
Das Brompivalinanolid 13a, sein *N*-Methylderivat 13b und das Brombenzylpivalinamid 15 wurden aus den entsprechenden Aminen mit Pivaloylchlorid dargestellt. Schwefelung mit Lawessons Reagens (LR) lieferte die entsprechenden Thioamide 14 und 16 [Gl. (6)]. *N*-Pivaloyl-2-brombenzamid (17) erhielten wir aus 9 und Pivalinamid. Es ließ sich weder mit Phosphor(V)-sulfid noch mit Lawessons Reagens oder dem reaktiveren Davy-Reagens (DR)¹¹ zu einem Thioamid umsetzen. Auch die Acylierung von Thiopivalinamid mit 9 gelang nicht. Das Thioamid 18 entstand aber mit einer Ausbeute von 25% durch Umsetzung von 2-Brombenzamid mit Natriumhydrid und anschließend mit Thiopivalinsäure-*O*-ethylester [Gl. (7)].



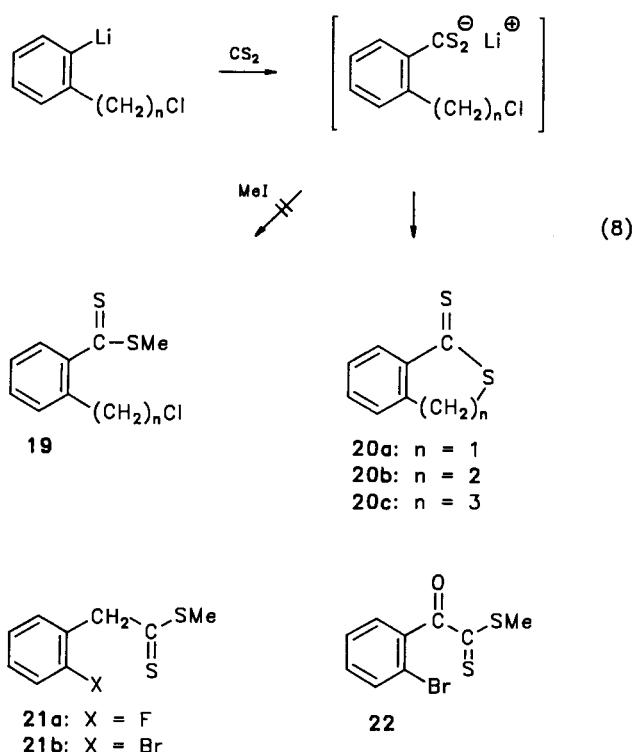
(6)



Zu Ringschlußreaktionen sollten schließlich auch Dithioester mit endständiger MeS—CS-Gruppe und einer geeig-



neten Abgangsgruppe eingesetzt werden. Verbindungen des Typs **19** waren leider nicht erhältlich. Bei allen Versuchen, sie durch Umsetzung der durchaus aus den Arylbromiden zugänglichen *o*-substituierten Aryllithiumverbindungen mit Kohlenstoffdisulfid und anschließend mit Iodmethan darzustellen, entstanden stets die Dithiolactone **20** [Gl. (8)]. Dagegen führte die Reaktion der *o*-Halogenphenylessigsäuren **6** mit Davy-Reagens in bescheidenen Ausbeuten zu den Aryl-dithioessigsäure-methylestern **21**. Den Ketodithioester **22** schließlich konnten wir durch Reaktion des Diazoketons **10** mit Schwefel gewinnen¹²⁾.



Elektroreduktion der Dithioester und Thioamide

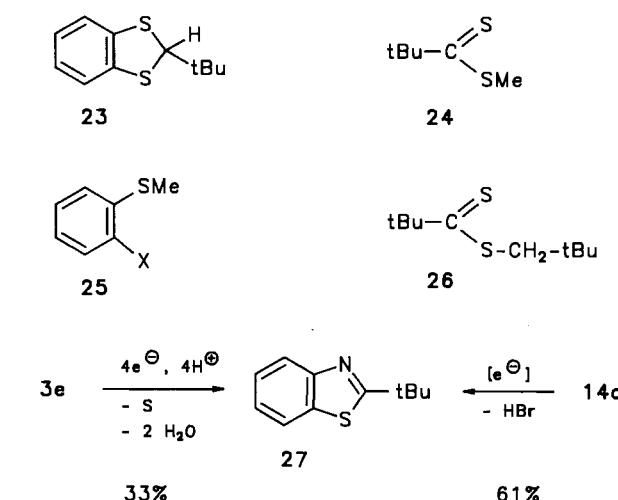
Die polarographischen Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ für die Reduktion der Dithioester liegen bei etwa -1.5 V gegenüber der GKE¹³⁾. Sie variieren erwartungsgemäß in Abhängigkeit von den Substituenten am Benzolring und vom Typus der Verbindung. Wir fanden $E_{1/2}$ (**22**) $> E_{1/2}$ (**3**) $> E_{1/2}$ (**5**) $> E_{1/2}$ (**8**) $> E_{1/2}$ (**21**). Die Nitroverbindungen **3e** und **5f** weisen eine um ca. -1 V verschobene zweite Reduktionsstufe auf. Die Thioamide **14**, **16** und **18** sind wie stets schwierig reduzierbar als die entsprechenden Dithioester¹⁴⁻¹⁶⁾. — Alle gemessenen Einzelwerte sind im experimentellen Teil (Tab. 3) angegeben. In den Cyclovoltamogrammen ist meist kein oder (bei **3a**, **3b**, **3g**, **3h**) nur ein sehr schwach ausgeprägter Gegenpeak zu beobachten. Der Elektronenübertragung folgen demnach schnelle chemische Reaktionsschritte.

Die Produkte dieser Reaktionen haben wir nach Elektrolysen im präparativen Maßstab isoliert und aufgeklärt (vgl. Tab. 1). — Die Dithiopivalinsäure-S-arylester **3** wurden in DMF an einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Dabei bildete sich nur aus **3c** und **3d** das erwartete cyclische Thioacetal *2-tert*-Butyl-1,3-benzodithiol (**23**). Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben. Wir haben daher **23** zur Absicherung unabhängig durch Kondensation von Pivalinaldehyd mit Benzol-1,2-dithiol unter Lewis-Säure-Katalyse dargestellt.

Tab. 1. Produktausbeuten bei der Elektroreduktion der Dithiopivalinsäure-S-arylester **3**

Edukt	Produkte (% Ausbeute)		
	23	24	25
3a		19	57
3b		30	15
3c	26	38	27
3d	30	15	15
3g		40	40
3h		9	50
			20

a) 10% Iodbenzol.



Neben **23** entstanden bei der Elektroreduktion von **3a**–**3d** aber auch aus **3g** und **3h** Dithiopivalat- und 2-Halogenthiophenolat-Anionen, die als *S*-Methylderivate **24**–**25** identifiziert und quantitativ bestimmt wurden. Ein weiteres identifizierbares Nebenprodukt war Dithiopivalinsäure-neopentylester **26**, der bei der Elektroreduktion von **3a** und **3h** und auch von Dithiopivalinsäure-4-chlorbutylester⁶⁾ entsteht. Aus **3d** entsteht ferner durch reduktive Spaltung der Aryl–Schwefel-Bindung Iodbenzol in einer Ausbeute von 10% — ein Produkt, das als zweites Bruchstück bei der Bildung des Dithiopivalat-Anions zu erwarten

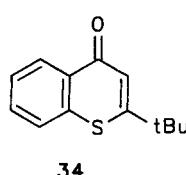
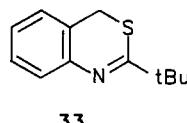
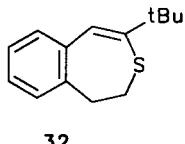
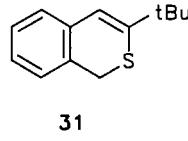
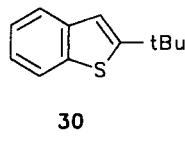
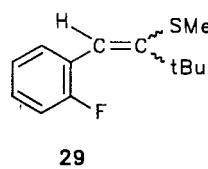
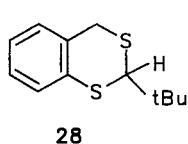
ist, während wir die Halogenbenzole, die aus **3a–c**, **3g** und **3h** gebildet werden müßten, nicht nachweisen konnten.

Bei **3e** wird offenbar die Nitrogruppe reduziert; denn das einzige Elektrolyseprodukt ist 2-*tert*-Butylbenzthiazol (**27**). Da die Elektrolyse nach Übertragung von nur 4 F beendet war, nehmen wir an, daß die Reduktion bis zur Hydroxylamin-Stufe erfolgt und dann unter Abspaltung von Schwefel und Wasser der Ringschluß erfolgt¹⁷⁾.

Thiobenzamide werden in Gegenwart von Halogenalkanen an der Kathode reduktiv alkyliert, wobei S,N-Acetale entstehen¹⁵⁾. Um zu prüfen, ob durch intramolekulare reduktive Arylierung eines Thioamids Benzthiazoline entstehen, haben wir die Thiopivalin-anilide **14** wie die Dithioester **3** elektrolysiert. Dabei erhielten wir aus **14a** das Benzthiazol **27**, das aber kein Reduktionsprodukt ist, sondern formal durch Bromwasserstoffabspaltung gebildet wird. Vermutlich sind auch hierzu Elektronenübertragungsschritte oder elektrogene Basen notwendig. Das *N*-Methylderivat **14b** wurde bei der Elektroreduktion zu einem Gemisch nicht identifizierbarer Verbindungen zersetzt.

Die Elektroreduktion der Dithiopivalinsäure-benzylester **5** lieferte eine unerwartet verschiedenartige Produktpalette je nach Art des *o*-ständigen Substituenten und in Abhängigkeit von Kathodenmaterial und Lösungsmittel. Dabei überrascht der Befund, daß eine im Prinzip nucleophile Substitution von Halogen in der *o*-Stellung zur benzylischen Methylengruppe, von der keinerlei aktivierender Effekt ausgeht, überhaupt stattfindet.

In keinem Fall findet man allerdings das zum 1,3-Benzodithiol **23** analoge 1,3-Benzodithian **28**; dagegen meist durch Spaltung der Benzyl-Schwefel-Bindung gebildete



Dithiopivalationen, nachgewiesen als **24**. Bei der Elektroreduktion von **5b** und **5h** in Methanol werden auch die zu **24** korrespondierenden Fragmente *o*-Chlortoluol und *o*-Xylol in guter Ausbeute gebildet. Das aus **5a** möglicherweise entstandene *o*-Fluortoluol könnte wegen seiner Flüchtigkeit dem Nachweis entgangen sein. Als Produkte erhielten wir nach Methylierung nur **24** (63%) und an Platin, aber nicht an Quecksilber, bemerkenswerterweise 1-(2-Fluorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methylthio-1-buten (**29**) (20%). Es enthält eine neu geknüpfte C,C-Doppelbindung und muß daher durch Umlagerung entstanden sein (vgl. Diskussion).

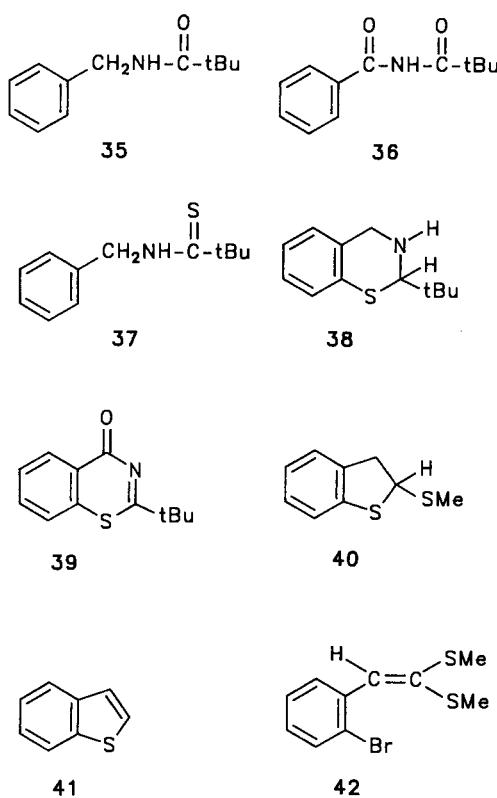
Als weiteres interessantes Produkt entstand aus den *o*-Halogen-Derivaten **5c–e** 2-*tert*-Butylbenzo[b]thiophen (**30**), und zwar in besonders guter Ausbeute (73%) aus **5d** an einer Platinkathode. Auch **30** muß wie **29** durch Umlagerung entstanden sein. – Ebenso lieferte der Bis(dithioester) **5h** bei der Reduktion in DMF durch eine Folge von mehreren Reaktionsschritten das umgelagerte Benzothiopyran **31** mit einer neugeknüpften C,C-Doppelbindung. Ein entsprechendes Resultat erhielten wir mit dem Dithioester **5g**, der bei der Elektroreduktion an Quecksilber nicht ein Benzodithiocan sondern das Dihydrobenzothiepin **32** ergab, wie aus seinem hochauflösten Massen- und ¹H-NMR-Spektrum folgte.

Die Nitroverbindung **5f** wird offenbar wie **3e** an der Nitrogruppe reduziert. Durch eine Kondensationsreaktion und unter Abspaltung von Schwefel bildete sich, allerdings mit einer Ausbeute von nur 11%, 2-*tert*-Butyl-3,1-benzothiazin (**33**).

Die Reduktionspotentiale der zu **5** homologen Dithiopivalinsäure-β-phenylethylester **8** sind um 150–200 mV in negativer Richtung verschoben. Diese Dithioester ergaben bei einem Ladungsverbrauch von 2 F weder benzokondensierte Siebenringe noch Umlagerungsprodukte. Es wurde hauptsächlich Dithiopivalat abgespalten, das als **24** identifiziert wurde. Der *o*-Halogensubstituent hat offenbar keinen Einfluß auf die Reaktivität der primär gebildeten Radikal-anionen **8⁻**, da er durch den Ethylrest, der die Dithioestergruppe trägt, nicht aktiviert wird. – Auch das Keton **12** liefert trotz der Aktivierung der Abgangsgruppe durch die Carbonylgruppe an der Quecksilberkathode keine identifizierbaren Produkte. Arbeitet man jedoch in DMF mit Platin als Kathode, so isoliert man 2-*tert*-Butyl-thiochromon **34**. Das Thiochromon ist wiederum ein umgelagertes Produkt.

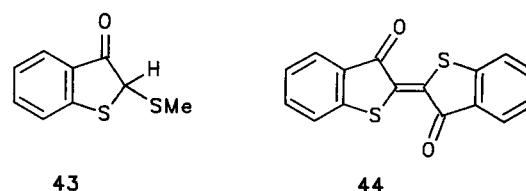
Die zum Dithioester **5c** analogen Amide **15** und **17** werden bei kathodischer Reduktion an Quecksilber lediglich entbromiert. Die Elektronenübertragung erfolgt offenbar selbst bei **17** überwiegend in den Benzolring. Dies hat zur Folge, daß die C,Br-Bindung gespalten und mit hoher Ausbeute die Amide **35** und **36** gebildet werden. Auch bei den leichter reduzierbaren Thioamiden **16** ist dies die vorherrschende Reaktion. Neben dem bromfreien Thioamid **37** entstehen nur 8% 2-*tert*-Butyl-dihydro-1,3-benzothiazin **38**. Das Elektrolyseprodukt des Monothiodiamids **18**, das mit 32% Ausbeute isolierte Benzothiazinon **39**, ist wie das Benzothiazol **27** formal kein Reduktions-, sondern ein Eliminierungsprodukt. Neben **39** konnte kein anderes Produkt

aus dem komplexen Gemisch isoliert und charakterisiert werden.



Bei der Elektroreduktion der Halogenphenyldithioessigsäureester **21** konnte mit der Bildung von 2-(Methylthio)benzothiolan (**40**) oder seines Eliminierungsproduktes 1-Benzothiophen (**41**) gerechnet werden. Dies würde der Bildung von 2-(Methylthio)thiolan aus 4-Chlordithiobuttersäureester⁷⁾ entsprechen. Jedoch trat diese Reaktion nicht ein, sondern es ließ sich bei der Elektrolyse nur eine Ladungsmenge von 1 F übertragen, und die anschließende Aufarbeitung lieferte ein komplexes Produktgemisch. Die Massenspektren der durch GC-MS-Kopplung separierten Produkte zeigten deutlich, daß noch die Halogensubstituenten der Ausgangsstoffe vorhanden waren. Nach Methylierung erhielt man das Massenspektrum einer Verbindung, der wahrscheinlich die Struktur des Ketendithioacetals **42** zukommt (Molpeak, $M + 2$ -Peak mit der für zwei Schwefelatome erwarteten Intensität, Basispeak: $M - \text{Br}$). Verbindung **42** ist aber wiederum nicht als Reduktionsprodukt anzusehen, sondern bildet sich vermutlich aus dem Edukt **21b** durch Deprotonierung unter der Wirkung von kathodisch generierten Basen und Methylierung des Dithioester-Carbonat ions am Schwefel; eine Reaktion, die bei Dithiocarbonäsureestern sehr leicht eintritt^{8,18)}.

Ganz anders verhält sich der α -Oxo-dithioester **22**. Er weist ein sehr niedriges Reduktionspotential von -0.80 V auf. Bei seiner präparativen Elektroreduktion erhält man nicht das Keton **43**, sondern Thioindigo (**44**). Ein entsprechendes „dimeres“ Produkt mit einer neuen zentralen C,C-Doppelbindung entsteht auch aus Phenylglyoxylsäuredithioester¹⁶⁾.

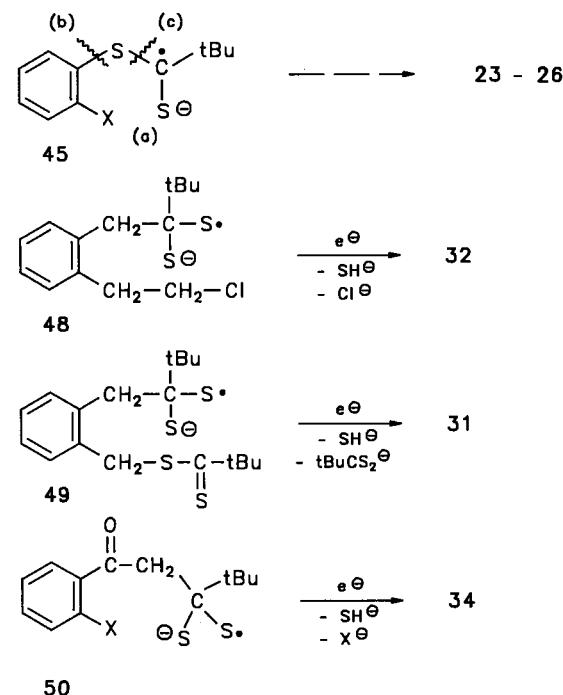


Diskussion

Wie geschildert, treten bei der Elektroreduktion von Dithioestern und Thioamiden mit Abgangsgruppen am aromatischen Ring verschiedenartige charakteristische Reaktionen ein.

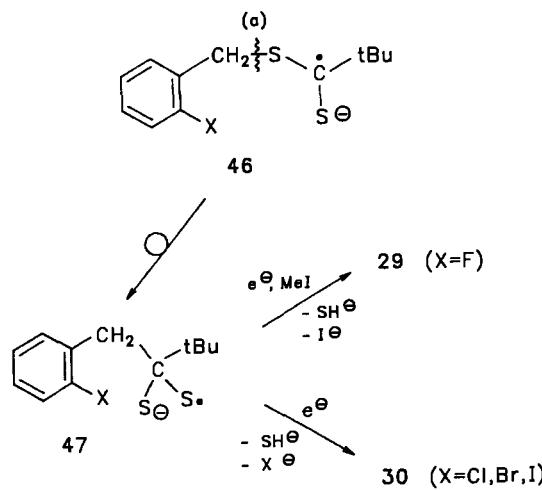
Den für die aliphatische Reihe typischen reduktiven, intramolekularen Ringschluß^{6,7)} beobachtet man nur bei **3c** und **3d**. Hier reicht die Nucleophilie des im primär gebildeten¹⁹⁾ Radikal anion **45** negativ geladenen Schwefels und die Aktivierung der Abgangsgruppe X für eine nucleophile Substitution (a) aus. Wir nehmen an, daß sie wie bei der intermolekularen reduktiven Arylierung⁵⁾ nach einem $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Mechanismus erfolgt, der bei den Fluor- und Chlor-derivaten **3a,b,g** und **3h** weniger begünstigt ist. In diesen und allen anderen Fällen weicht die Reaktion aus, und man erhält Spaltungs-, Umlagerungs- oder Kondensationsprodukte und Produkte der reduktiven Enthalogenierung.

Die Spaltung erfolgt bei **45** entweder an der Aryl-Schwefel-Bindung (b) zum Dithiopivalatanion und Halogenarylradikal und liefert dann die Produkte **24** und Iodbenzol oder an der Schwefel-Thioacyl-Bindung (c) zum Thiophenolat und Thiopivaloylradikal²⁰⁾, aus denen schließlich **25** und **26** resultieren.



Die aus **5a–e** gebildeten homologen Radikal anionen **46** werden an der Benzyl-Schwefel-Bindung (a) gespalten. Die entstandenen Dithiopivalatanionen und Benzylradikale werden als Folgeprodukte **24** und substituiertes Toluol abgefangen. Sie können aber auch unter C,C-Verknüpfung

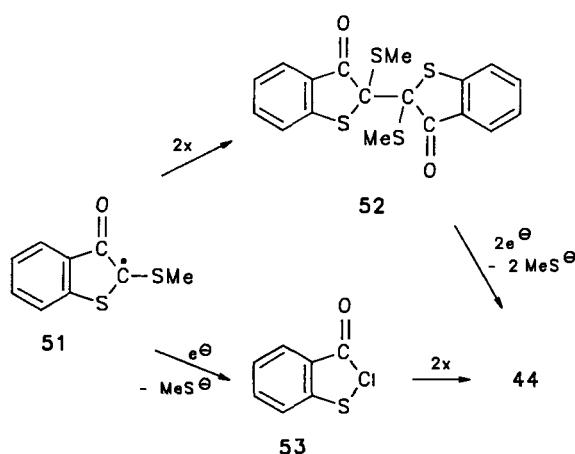
zum isomeren **47** rekombinieren, das entweder reduktiv entschwefelt und zu **29** methyliert oder zu **30** cyclisiert wird. Analog entsteht aus **5g** über das umgelagerte Radikal anion **48** der Heterocyclus **32** und aus dem Bis(dithioester) **5h** über **49** das Produkt **31**.



Auch die Bildung von **34** erklärt sich durch Spaltung des Primär-Radikal anions **12⁻**, anschließende C,C-Verknüpfung der Fragmente zu **50** und dank der Aktivierung der Abgangsgruppe X durch den Carbonylsubstituenten besonders begünstigten Ringschluß.

Kondensationsprodukte bilden sich aus den Stickstoffverbindungen, sei es den Thioamiden **14**, **16** und **18**, die bei der Elektroreduktion formal lediglich Halogenwasserstoff abspalten; sei es den Dithioestern **3b** und **5f**, deren Nitrogruppe zunächst reduziert wird.

Einen Sonderfall stellt der α -Oxodithioester **22** dar. Die Bildung von Thioindigo (**44**) entspricht der bereits früher von uns beobachteten Entstehung symmetrischer, dimerer Produkte mit zentraler C,C-Doppelbildung aus Dithiobenzoesäureestern, wenn diese ohne Alkylierungsmittel kathodisch reduziert wurden²¹⁾ und besonders aus Phenylglyoxalsäuredithioester¹⁶⁾. Wir stellen uns vor, daß aus **22** intermediiär das Radikal **51** entsteht, welches entweder zu **52** dimerisiert und dann zu **44** reduziert wird, oder in das Carben **53** übergeht, das zu **44** dimerisiert.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen und der *Bayer AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297, 399 und 1720 X. — 1H -NMR: Bruker CW 80, WH 270, AC 250 P und WM 400 (Tetramethylsilan als interner Standard, Kopplungskonstanten *J* in Hz); ^{13}C -NMR: Bruker WM 250 P (62.9 MHz), WM 270 (67.9 MHz), WM 400 (100.6 MHz) ($CDCl_3$, $\delta = 77.0$ ppm, als interner Standard). — MS: CH 7 (Varian MAT); Hochauflösungs-MS: VG Analytical 70—250 S. — GC-MS-Kombination: Hewlett-Packard HP 5890, HP 5970 und VG Analytical 70—250 SE. — GC: F 20 und FE 20 (Perkin-Elmer), 4-m-Stahlsäule mit 2.5% SE 30; GC 6000 Vega (Carlo Erba), 50-m-Quarzkapillare mit SE 54; präparativ: GC 8 A (Shimadzu), 2-m-Stahlsäule mit 7% SE 30. — Chromatographie: Kieselgel 60 (Merck); PSC-Fertigplatten, Kieselgel PF₂₅₄, 2 mm (Merck); Chromatotron 7924 T (Harrison Research), Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Merck).

Dithiopivalinsäure-arylester 3. — Allgemeine Vorschrift: 2.50 g (36 mmol) fein gemörsertes Natriumnitrit werden unter Rühren und Eiskühlung vorsichtig in 30 ml konz. H_2SO_4 gegeben, so daß sich keine nitrosen Gase bilden. Zu dieser Nitrosylschwefelsäure tropft man bei 10—20°C (Eiskühlung) eine Lösung von 30 mmol des *o*-substituierten Anilins **1**²²⁾ in 50 ml Essigsäure. Nach beendeter Zugabe röhrt man noch 30 min und fügt dann 5 g wasserfreies Na_2SO_4 hinzu. Man versetzt langsam mit 500 ml Diethylether (zunächst Erwärmung und Bildung nitroser Gase) und kühl auf —30°C ab. Das nach 2 h quantitativ ausgefallene Diazoniumsalz wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Es wird sogleich in 200 ml eiskaltem Wasser gelöst und die Lösung unter Eiskühlung und heftigem Rühren zu einer mit 300 ml Diethylether überschichteten Lösung von 4.81 g (25 mmol) Natriumdithiopivalat-dihydrat (**2**)⁶⁾ und 10 g Na_2CO_3 in 200 ml Eis/Wasser gegeben. Die Mischung entwickelt sofort N_2 und CO_2 . Nach 10 min verlangsamt man die Rührgeschwindigkeit und läßt die Mischung Raumtemp. erreichen. Man wartet die Gasentwicklung ab, trennt die organische Phase ab, wäscht mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 , engt ein und destilliert das Produkt unter schonenden Bedingungen (Kugelrohr, Fa. Büchi). Die endgültige Reinigung erfolgt durch SC mit Petrolether (60—70°C)/Ethylacetat 19:1. Die Ausb. betragen ca. 50%. — Daten vgl. Tab. 2 und 3.

Als Nebenprodukt entstehen wechselnde Mengen von *Bis(thiopivaloyl)disulfid*, gelbes Öl, Sdp. 70°C/0.01 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$, 1470, 1450, 1360, 1110, 870, 770. — 1H -NMR (80 MHz): $\delta = 1.55$ (s).

$C_{10}H_{18}S_4$ (266.5) Ber. C 45.07 H 6.81 S 48.12
Gef. C 45.47 H 7.05 S 48.20

Dithiopivalinsäure-benzylester (5). — Allgemeine Vorschrift: 10 mmol *o*-substituiertes Benzylhalogenid **4** (im Handel erhältlich außer **4c**²³⁾ und **4g**, s.u.) werden in 20 ml $CHCl_3$ gelöst und mit 0.5 g Benzyltrimethylammonium-chlorid (Merck) in 15 ml Wasser versetzt. Unter Rühren gibt man 2.31 g (12 mmol) **2** hinzu und röhrt bei Raumtemp. bis die wäßrige Phase fast entfärbt ist (0.5—2 h). Man trennt die organische Phase ab, wäscht dreimal mit Wasser, trocknet mit $MgSO_4$ und engt i. Vak. ein. Das Produkt wird i. Vak. destilliert und/oder durch SC gereinigt. — Daten vgl. Tab. 2 und 3.

1-Chlor-2-(2-chlormethylphenyl)ethan (4g): In die Hülse eines Soxhlet-Extraktors werden 14.8 g (82 mmol) *o*-Carboxyphenyllessigsäure (Homophthalsäure) gefüllt. Im Kolben legt man 6.1 g (160 mmol) $LiAlH_4$ in 400 ml wasserfreiem Diethylether vor und extra-

Tab. 2. Charakteristische Eigenschaften der Dithiopivalinsäureester, **3**, **5**, **8** und **12**

Verbindung	Nr.	Ausb. g (%)	Farbe	Schmp. [°C] (Umkrist. aus)	Summen- Formel (Molmasse)	Analyse			
				(Sdp. [°C/Torr])		C	H	S	x ^{a)}
<i>Dithiopivalinsäure-...</i>									
-2-fluorphenylester	3a	2.85 (50)	gelb- orange	(78–82/ 0.2)	<chem>C11H13FS2</chem> 228.4	57.86 57.88	5.74 5.88	28.08 27.98	
2-chlorphenylester	3b	2.93 (48)	gelb- orange	(96–100/ 0.3)	<chem>C11H13ClS2</chem> (244.8)	53.97 54.11	5.35 5.48	26.20 26.26	14.48 14.55
-2-bromphenylester	3c	3.47 (48)	gelb- orange	(150/0.1)	<chem>C11H13BrS2</chem> (289.3)	45.68 45.62	4.53 4.55	22.17 22.02	27.62 27.49
-2-iodphenylester	3d	3.87 (46)	orange- rot	Öl ^{b)}	<chem>C11H13IS2</chem> (336.3)	39.29 39.15	3.90 4.08	19.07 19.08	
-2-nitrophenylester	3e	3.32 (52)	gelb	37 (Hexan)	<chem>C11H13NO2S2</chem> (255.4)	51.74 51.48	5.13 5.14	25.11 24.94	5.49 5.41
-2-cyanphenylester	3f	3.24 (55)	gelb- orange	(150/0.1)	<chem>C12H13NS2</chem> (235.4)	61.24 61.43	5.57 5.69	27.25 27.19	5.95 5.95
-2,3-dichlorphenylester	3g	3.07 (44)	gelb- orange	31–34	<chem>C11H12Cl2S2</chem> (279.3)	47.31 47.82	4.33 4.44	22.97 22.93	25.39 25.44
-2,5-dichlorphenylester	3h	3.14 (45)	gelb	44–46 (MeOH)	<chem>C11H12Cl2S2</chem> (279.3)	47.31 47.55	4.33 4.29	22.97 22.93	25.39 25.44
-2-fluorbenzylester	5a	2.30 (95)	gelb	(130/0.1)	<chem>C12H15FS2</chem> (242.4)	59.47 59.48	6.24 6.27	26.46 26.86	
-2-chlorbenzylester	5b	2.46 (95)	gelb	(140/0.1)	<chem>C12H15ClS2</chem> (258.8)	55.69 55.67	5.84 5.71	24.78 24.86	13.70 13.60
-2-brombenzylester	5c	1.87 (77)	orange- rot	(102–103/ 0.001) ^{c)}	<chem>C12H15BrS2</chem> (303.3)	47.52 48.20	4.98 5.39	21.15 22.12	26.35 24.23
-2-iodbenzylester	5d	3.33 (95)	gelb	38 (EtOH)	<chem>C12H15IS2</chem> (350.4)	41.14 41.07	4.31 4.29	18.30 18.41	36.24 36.35
-2,6-dichlorbenzylester	5e	2.50 (85)	orange- gelb	49	<chem>C12H14Cl2S2</chem> (293.3)	49.14 49.52	4.81 4.91	21.87 22.23	24.18 24.66
-2-nitrobenzylester	5f	1.91 (71)	gelb	(140/0.1)	<chem>C12H15NO2S2</chem> (269.4)	53.50 53.60	5.61 5.71	23.81 24.12	5.20 5.08
-2-(2-chlorethyl)benzylester	5g	1.10 (77)	orange	Öl ^{b)}	<chem>C14H19ClS2</chem> (286.9)	58.61 58.68	6.68 6.81	22.35 22.88	12.36 12.61
-2-(2-fluorphenyl)ethylester	8a	2.30 (90)	gelb	(170/0.5)	<chem>C13H17FS2</chem> (256.4)	60.90 61.06	6.68 6.77	25.01 25.25	
-2-(2-bromphenyl)ethylester	8b	2.69 (85)	gelb	Öl ^{b)}	<chem>C13H17BrS2</chem> (317.3)	315.9955 315.9872	317.9935 317.9847	d)	
-2-(2-bromphenyl)- 2-oxo-ethylester	12	3.10 (72)	orange- gelb	Öl ^{b)}	<chem>C13H15BrOS2</chem> (331.3)	47.13 47.06	4.56 4.74	19.36 19.32	24.12 24.26
Bis(dithiopivalinsäure)- 1,2-xylylenester	5h	3.44 (93)	gelb	55 (Hexan)	<chem>C18H26S4</chem> (370.7)	58.33 58.38	7.07 7.14	34.60 34.41	

^{a)} X = Br, Cl, I oder N, vgl. Summenformel. — ^{b)} Nicht unzersetzt destillierbar; SC-Reinigung. — ^{c)} Nicht unzersetzt destillierbar; daher abweichende Elementaranalyse. — ^{d)} Hochaufgelöste Massenzahlen von $C_{13}H_{17}^{79}BrS_2$ und $C_{13}H_{17}^{81}BrS_2$.

hiert die Säure **8** h²⁴⁾. Der Extraktionsaufsatz wird durch einen Rückflußkühler ersetzt und vorsichtig Wasser in den Kolben getropft. Das Gemisch wird bis zur völligen Lösung des Aluminiumhydroxids mit 10proz. H_2SO_4 versetzt, die organische Phase abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen, das Wasser mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten Etherlösungen werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen wird i. Vak. (Kugelrohr) destilliert. Man erhält 7.5 g (60%) 2-(2-Hydroxymethylphenyl)ethanol, farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3323 cm^{-1} (OH), 2880, 1453,

1043. — 1H -NMR (250 MHz): δ = 2.88 (t, J = 6, 2H, CH_2), 3.75 (t, J = 6, 2H, CH_2O), 3.75 (s, 2H, OH), 4.53 (s, 2H, $ArCH_2O$), 7.12–7.32 (m, 4H, ArH). — ^{13}C -NMR (62.9 MHz): δ = 35.05 (CH_2), 62.95 (CH_2O), 63.20 (CH_2O), 126.69, 128.51, 129.77, 130.06 (je aromat. CH), 138.22, 139.22 (je aromat. C_{quart}).

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.87 H 7.74

3.8 g (25 mmol) oben beschriebenen Diols werden in 5 ml Pyridin bei 0°C tropfenweise mit 5.95 (50 mmol) Thionylchlorid versetzt,

Tab. 3a. Halbstufenpotentiale, IR- und ¹H-NMR-Daten der Dithiopivalinsäureester

Nr.	$E_{1/2}$ [V] ^{a)}	IR-Banden [cm ⁻¹] ^{b)}	¹ H-NMR δ [ppm] ^{c)}
3a	-0.98	2980, 1470, 1440, 1100, 890, 750	1.55 (s, 9H, tBu), 6.9 - 7.5 (m, 4H, ArH)
3b	-0.97	2980, 1460, 1440, 1120, 900, 760	1.55 (s, 9H, tBu), 7.0 - 7.8 (m, 4H, ArH)
3c	-0.97 -1.30	2980, 14460, 1115, 895, 755	1.55 (s, 9H, tBu), 7.3 - 8.0 (m, 4H, ArH)
3d	-0.79 -1.25	2980, 1440, 1110, 1005, 890, 750	1.55 (s, 9H, tBu), 6.9 - 7.6 (m, 3H, ArH), 7.9 - 8.2 (m, 1H, ArH)
3e	-0.25 -1.20	2980, 1540 (NO ₂), 1360 (NO ₂), 1120, 940, 860, 750	1.55 (s, 9H, tBu), 7.3 - 8.2 (m, 4H, ArH)
3f	-0.21	2980, 2240, (C≡N), 1120, 890, 760	1.55 (s, 9H, tBu) 7.2 - 7.9 (m, 4H, ArH)
3g	-0.80	2980, 1460, 1435, 1405, 1105, 1030, 880, 770	1.55 (s, 9H, tBu) 7.2 - 7.95 (m, 3H, ArH)
3h	-0.84	2980, 1445, 1370, 1110, 1090, 920, 880, 805	1.55 (s, 9H, tBu) 7.2 - 7.7 (m, 3H, ArH)
5a	-0.98	2980, 1490, 1235, 1100, 910, 755	1.45 (s, 9H, ArH), 4.40 (s, 2H, CH ₂), 6.8 - 7.5 (m, 4H, ArH)
5b	-0.97	2980, 1480, 1100, 1050, 900, 740	1.45 (s, 9H, tBu), 4.45 (s, 2H, CH ₂), 6.9 - 7.4 (m, 4H, ArH)
5c	-1.20 ^{d)}	2967, 1472, 1440, 1100, 1027, 909	1.45 (s, 9H, tBu), 4.50 (s, 2H, CH ₂), 7.03 - 7.27 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.39 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, 3-H), 7.53 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 6-H) ^{e)}
5d	-1.00 -1.35	2960, 1460, 1095, 1005, 900, 750	1.45 (s, 9H, tBu), 4.45 (s, 2H, CH ₂), 6.7 - 7.6 (m, 3H, ArH), 7.65 - 7.95 (d, 1H, ArH)
5e	-1.10 ^{d)}	2970, 1437, 1104, 864, 783, 764	1.46 (s, 9H, tBu) ^{f)} 4.62 (s, 2H, CH ₂), 7.07 - 7.32 (m, 3H, ArH) ^{e)}
5f	-0.39	2960, 1520 (NO ₂), 1340 (NO ₂), 1095, 900, 780	1.45 (s, 9H, tBu), 4.80 (s, 2H, CH ₂), 7.35 - 7.80 (m, 3H, ArH), 7.9 - 8.3 (d, 1H, ArH)
5g	-1.35 ^{d)}	2967, 1475, 1454, 1099, 906, 750	1.43 (s, 9H, tBu), 3.06 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH ₂), 3.63 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH ₂ Cl), 4.41 (s, 2H, CH ₂ S), 7.06 - 7.32 (m, 4H, ArH) ^{e)}
5h	-0.95	2980, 1430, 1095, 770	1.45 (s, 9H, tBu), 4.40 (s, 4H, CH ₂), 7.35 (m, 4H, ArH)
8a	-1.16	2950, 2920, 2850, 1490, 1225, 1095, 750	1.45 (s, 9H, tBu), 2.7 - 3.6 (m, 4H, CH ₂), 6.8 - 7.4 (m, 4H, ArH)
8b	-1.22	2960, 1465, 1085, 1020, 905, 745	1.46 (s, 9H, tBu), 3.0 - 3.1 (m, 2H, CH ₂ Ar), 3.38 - 3.48 (m, 2H, CH ₂ CS), 7.03 - 7.33 (m, 3H, ArH), 7.47 - 7.57 (m, 1H, ArH)
12	-1.75 ^{d)}	2960, 1690 (C=O), 1410, 890	1.44 (s, 9H, tBu) ^{f)} 4.62 (s, 2H, CH ₂), 7.17 - 7.71 (m, 4H, ArH) ^{e)}

^{a)} Polarographisches Halbstufenpotential gemessen gegen Ag/Ag⁺ in 0.1 M Tetrabutylammoniumiodid in DMF, wenn nicht anders vermerkt^{g)}. — ^{b)} Die intensive Bande bei ca. 1100 cm⁻¹ ist charakteristisch für Dithiopivalinsäureester^{g)}. — ^{c)} Gemessen bei 60 MHz, wenn nicht anders vermerkt^{e)}. — ^{d)} Maximum im differentiellen Pulspolarogramm, gemessen gegen Ag/Ag⁺ in 0.1 M Tetrapropylammonium-bromid in DMF. — ^{e)} Gemessen bei 250 MHz.

und das zähflüssige Gemisch wird mit 20 ml CHCl₃ verdünnt. Man röhrt 15 h, versetzt mit 100 ml Diethylether, filtriert das Pyridinhydrochlorid ab, wäscht das Filtrat mehrfach mit Wasser und trocknet mit Na₂SO₄. Nach Einengen wird das Produkt i. Vak. (Kugelrohr) destilliert; Ausb. 3.1 g (65%), farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3066$ cm⁻¹, 3024, 2963, 1494, 1455, 1264, 751, 713. — ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 3.19$ (t, $J = 7.5$, 2H, CH₂), 3.75 (t, $J = 7.5$, 2H,

CH₂Cl), 4.62 (s, 2H, CH₂Cl), 7.05 - 7.82 (m, 4H, ArH). — MS (70 eV): $m/z = 188$ [M⁺], 139, 105, 103.

C₉H₁₀Cl₂ (189.1) Ber. C 57.17 H 5.33 Cl 37.50
Gef. C 56.88 H 5.21 Cl 37.22

Dithiopivalinsäure-2-(2-fluorphenyl)ethylester (8a): Herstellung analog **5** durch Alkylierung von 2.31 g (12 mmol) **2** mit 2.03 g (10

Tab. 3b. ^{13}C -NMR-Daten einiger Dithiopivalinsäureester

	^{13}C -NMR (62.9 MHz) δ [ppm]
5e	31.70 (C-CH ₃), 42.20 (CH ₂), 52.14 (C-CH ₃) 124.99 (CBr), 127.59, 129.26, 131.29, 132.98 (je aromat. CH) 135.08 (aromat. C _{quart}), 249.31 (C=S).
5e	31.68 (C-CH ₃), 38.59 (CH ₂), 52.29 (C-CH ₃), 128.21, 129.24 (je aromat. CH), 131.43 (arom- at. C _{quart}), 136.48 (CCl), 249.44 (C=S).
5g	31.66 (C-CH ₃), 35.86, 39.94 (je CH ₂), 44.30 (CH ₂ S), 52.10 (C-CH ₃), 127.41, 128.22.
5h	130.19, 130.90 (je aromat. CH), 133.07, 137.81 (je aromat. C _{quart}), 249.53 (C=S).
12	31.62 (C-CH ₃), 46.39 (CH ₂), 51.93 (C-CH ₃), 118.84 (CBr), 127.19, 129.28, 131.88, 133.38 (je aromat. CH), 140.34 (aromat. C _{quart}), 195.62 (C=O), 249.18 (C=S).

mmol) *1-Brom-2-(2-fluorophenyl)ethan* (7a)²⁵. — Daten vgl. Tab. 2 und 3.

Dithiopivalinsäure-2-(2-bromphenyl)ethylester (8b): Herstellung analog 8a aus 2.64 g (10 mmol) *1-Brom-2-(2-bromphenyl)ethan* (7b)²⁶. — Daten vgl. Tab. 2 und 3.

2-Brom-1-(2-bromphenyl)ethanon (*o*-Bromphenacylbromid, 11): 7.0 g (32 mmol) 2-Brombenzoylchlorid (9) in 50 ml wasserfreiem Diethylether werden langsam zu einer Lösung von 2.1 g (50 mmol) Diazomethan²³ in 150 ml Diethylether getropft. Die Lösung wird bis zum Verschwinden der Gelbfärbung gerührt und in der Kälte i. Vak. vorsichtig auf 50 ml eingeengt. Zu dieser Lösung von *1-(2-Bromphenyl)-2-diazoethanon* (10) werden 28 ml (42 g, 0.16 mol) 47proz. wäßrige Bromwasserstoffsaure getropft, wobei eine starke N₂-Entwicklung auftritt. Man röhrt 1 h bei Raumtemp., erhitzt dann 1 h zum Rückfluß und verdünnt nach Abkühlung mit der dreifachen Menge Wasser. Nach Extraktion mit Diethylether neutralisiert man den Extrakt mit NaHCO₃-Lösung, trocknet mit Na₂SO₄, engt ein und destilliert i. Vak.; Ausb. 5.2 g (58% bezogen auf 9), farblose Flüssigkeit, Sdp. 100°C/1.5 Torr (Lit.²⁷) 104–127°C/1.8 Torr). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2935 cm⁻¹, 1699 (CO), 1429, 1288, 1055, 1008, 757, 609. — ^1H -NMR (270 MHz): δ = 4.47 (s, 2 H, CH₂Br), 7.14–7.78 (m, 4 H, ArH).

Dithiopivalinsäure-2-[(2-bromphenyl)-2-oxoethyl]ester (12): Herstellung analog 5 durch Alkylierung von 4.4 g (18 mmol) 2 mit 3.6 g (13 mmol) 11. — Daten vgl. Tab. 2 und 3.

N-(2-Bromphenyl)pivalinsäureamid (13a): 12.1 g (0.100 mol) Pivaloylchlorid und 15.7 g (0.090 mol) 2-Bromanilin werden in 300 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 12.1 g (0.120 mol) Triethylamin versetzt und bei Raumtemp. gerührt, bis laut DC-Kontrolle das Bromanilin verbraucht ist. Man gießt in 500 ml Eis/Wasser, säuert mit verd. H₂SO₄ an und extrahiert mit Diethylether. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeengt; Ausb. 20.1 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 57°C (Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340 cm⁻¹ (NH), 2970, 1660 (C=O), 1510, 1430, 1290, 1170, 1030, 805. — ^1H -NMR (80 MHz): δ = 1.30 (s, 9 H), 6.6–6.7 (m, 3 H, ArH), 7.6–8.1 (m, 1 H, ArH), 8.30/8.60 (2 s, 1 H, NH). — MS (70 eV): m/z (%) = 255/257 (7) [M⁺], 176 (70) [M⁺ – Br], 57 (100, tBu].

C₁₁H₁₄BrNO (256.1)

Ber. C 51.58 H 5.51 Br 31.20 N 5.47

Gef. C 51.07 H 5.50 Br 30.94 N 5.38

N-(2-Bromphenyl)-N-methylpivalinsäureamid (13b): Herstellung analog 13a aus 16.7 g (0.090 mol) 2-Brom-N-methylanilin²⁸; Ausb. 13.1 g (54%), farblose Kristalle, Schmp. 105–107°C (Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1620 (C=O), 1490, 1340, 1280, 1200, 1100, 765, 740. — ^1H -NMR (80 MHz): δ = 0.95 (s, 9 H), 3.10 (s, 3 H, NCH₃), 7.2–8.0 (m, 4 H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (53) [M⁺ – Br], 57 (100) [tBu].

N-(2-Bromphenyl)pivalinsäurethioamid (14a): 12.8 g (0.050 mol) 13a werden analog Lit.²⁹ mit Lawessons Reagenz umgesetzt; Ausb. 4.76 g (35%), farblose Kristalle, Schmp. 66°C (Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹ (NH), 2970, 1500 (Thioamid B), 1340, 1065, 1040, 730. — ^1H -NMR (80 MHz): δ = 1.45 (s, 9 H), 6.8–7.6 (m, 3 H, ArH), 8.6–9.2 (m, 2 H, ArH, NH). — MS (70 eV): m/z (%) = 271/273 (0.5) [M⁺], 192 (100) [M⁺ – Br]. — $E_{1/2}$ = –1.45 V (vs. Ag/AgI in DMF).

C₁₁H₁₄BrNS (272.2)

Ber. C 48.54 H 5.18 Br 29.35 N 5.15 S 11.78

Gef. C 48.49 H 5.25 Br 29.30 N 5.23 S 11.79

N-(2-Bromphenyl)-N-methylpivalinsäurethioamid (14b): Herstellung analog 14a aus 13.6 g (0.050 mol) 13b; Ausb. 10.0 g (70%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 68–70°C (Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 1470 (Thioamid B), 1350, 1095, 1010, 765, 730. — ^1H -NMR (80 MHz): δ = 1.25 (s, 9 H), 3.60 (s, 3 H, NCH₃), 7.2–7.9 (m, 4 H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 285/287 (0.5) [M⁺], 206 (100) [M⁺ – Br]. — $E_{1/2}$ = –1.44 V (vs. Ag/AgI in DMF).

C₁₂H₁₆BrNS (286.2)

Ber. C 50.35 H 5.63 Br 27.92 N 4.89 S 11.20

Gef. C 50.47 H 5.71 Br 27.77 N 4.91 S 11.32

N-(2-Brombenzyl)pivalinsäureamid (15): 59 g (0.32 mmol) 2-Brombenzylamin³⁰ werden in 150 ml Dioxan gelöst und zu der Lösung von 38 g (0.32 mol) Pivaloylchlorid in 150 ml Dioxan getropft. Nach 10 min gießt man das Gemisch in Eis/Wasser, säuert mit HCl an und nimmt das ausgefallene Produkt in Hexan/Ethylacetat (1:1) auf. Das nach Einengen erhaltene Öl kristallisiert nach 15 h bei 4°C; Ausb. 43.2 g (50%) farblose Kristalle, Schmp. 102–103°C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹, 2963, 1641 (C=O), 1537, 1030, 745. — ^1H -NMR (250 MHz): δ = 1.21 (s, 9 H), 4.45 (d, J = 7, 2 H, CH₂), 6.25 (s, 1 H, NH), 7.07–7.56 (m, 4 H, ArH). — $E_{1/2}$ = –1.82 V (vs. Ag/AgBr in DMF).

C₁₂H₁₆BrNO (270.2)

Ber. C 53.35 H 5.97 Br 29.58 N 5.18

Gef. C 53.53 H 6.13 Br 29.77 N 5.24

N-(2-Brombenzyl)pivalinsäurethioamid (16): Herstellung analog 14 aus 60.8 g (0.225 mol) 15; Ausb. 46.8 g (73%), farblose Kristalle, Schmp. 92–93°C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3294 cm⁻¹ (NH), 2964, 1441, 1325, 1105, 1029, 962, 752. — ^1H -NMR (250 MHz): δ = 1.37 (s, 9 H, tBu), 4.94 (d, J = 5, 2 H, CH₂), 7.0–7.5 (m, 4 H, ArH), 7.62 (s, 1 H, NH). — ^{13}C -NMR (62.9 MHz): δ = 29.98 (C-CH₃), 44.78 (C-CH₃), 50.29 (CH₂), 123.81 (aromat. CBr), 127.51, 129.59, 131.05, 132.87 (je aromat. CH), 135.85 (aromat. C_{quart}), 213.53 (C=S). — $E_{1/2}$ = –1.74 V (vs. Ag/AgBr in DMF).

C₁₂H₁₆BrNS (286.2)

Ber. C 50.35 H 5.63 Br 27.92 N 4.89 S 11.20

Gef. C 50.57 H 5.73 Br 27.73 N 4.92 S 11.08

2-Brom-N-pivaloylbenzamid (17): 20 g (0.10 mol) 2-Brombenzamid²³, 20 g (0.20 mol) Triethylamin und 0.6 g (0.005 mol) 4-(Dimethylamino)pyridin werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst. Man tropft bei 10°C eine Lösung von 12 g (0.10 mol) Pivaloylchlorid in 30 ml CH₂Cl₂ hinzu und röhrt 30 min. Das Gemisch gießt man in 400 ml Eis/Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige

mehrmales mit CH_2Cl_2 , trocknet die Extrakte mit Na_2SO_4 und verdampft das Lösungsmittel; Ausb. 7.9 g (28%) farblose Kristalle, Schmp. 168–170°C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3279 cm^{-1} (NH), 2969, 1688 (C=O), 1400, 1250, 1027, 743. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 1.28 (s, 9H), 7.38–7.61 (m, 4H, ArH), 8.69 (s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 26.85 (C-CH_3), 40.14 (C-CH_3), 118.24 (aromat. CBr), 127.56, 128.68, 131.36, 132.83 (je aromat. CH), 162.62 (C=O), 175.88 (C=O). — $E_{1/2}$ = –1.60 V (vs. Ag/AgBr in DMF).



Ber. C 50.72 H 4.97 Br 28.12 N 4.93
Gef. C 50.68 H 4.91 Br 27.54 N 5.06

2-Brom-N-thiopivaloylbenzamid (18): Unter N_2 werden bei 0°C 1.7 g (8.5 mmol) **17** in 7 ml wasserfreiem *N*-Methylpyrrolidon (NMP) zu einer Suspension von 0.5 g (20 mmol) Natriumhydrid in 8 ml NMP getropft. Nach 15 min. Rühren werden unter Eiskühlung 1.1 g (8.2 mmol) *Thiopivalinsäure-O-ethylester*³¹⁾ in 8 ml NMP hinzugefügt. Nach 4 h Röhren hydrolysiert man mit 100 ml eiskaltem Wasser und extrahiert das Gemisch mit 200 ml CHCl_3 . Nach ausgiebigem Waschen mit Wasser trocknet man mit Na_2SO_4 und engt ein. Der Rückstand wird im Soxhlet-Apparat mit Petrolether (Siedebereich 60–70°C) extrahiert, und der Extrakt wird zur Trockne gedampft; Ausb. 0.85 g (35%) rotbraune Kristalle, Schmp. 98°C (Petrolether, Siedebereich 60–70°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm^{-1} (NH), 2966, 1709 (CO), 1520, 1469, 1198, 1029, 735. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 1.38 (s, 9H), 7.25–7.63 (m, 4H, ArH), 9.65 (s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 29.75 (C-CH_3), 47.52 (C-CH_3), 118.44 (aromat. CBr), 127.84, 130.14, 132.02, 133.35 (je aromat. CH), 136.73 (aromat. C_{quart}), 166.57 (C=O), 214.92 (C=S). — $E_{1/2}$ = –1.40 V (vs. Ag/AgBr in DMF).



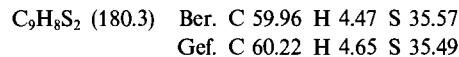
Ber. C 48.01 H 4.70 Br 26.62 N 4.67 S 10.68
Gef. C 48.19 H 4.30 Br 26.07 N 4.15 S 10.42

2-Benzothiophen-1(3H)-thion (Dithiophthalid, 20a): Die Lösung von 3.50 g (0.017 mol) *2-Brombenzylchlorid* in 100 ml trockenem THF wird bei –100°C im N_2 -Gegenstrom tropfenweise mit 25 ml 1.6 M Butyllithium-Lösung (0.040 mol) in Hexan versetzt. Nach 1 stdg. Rühren gießt man das Gemisch in 50 ml (61.3 g, 0.80 mol) auf –25°C gekühltes Kohlenstoffdisulfid. Man röhrt 2 h und gibt bei Raumtemp. 100 ml eiskaltes Wasser hinzu, extrahiert mit Diethylether, trocknet über Na_2SO_4 , engt i. Vak. ein und reinigt das Produkt durch SC (Petrolether/Ethylacetat, 30:1); Ausb. 1.17 g (41%) rote Kristalle, Schmp. 64°C (Lit.³²⁾ Schmp. 67°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1260 cm^{-1} , 1190, 1120, 1060. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 4.53 (s, 2H, CH_2), 7.42–7.68 (m, 3H, ArH), 8.05 (d, J = 8, 1H, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): δ = 40.47 (CH_2), 124.53, 125.46, 128.08, 132.50 (je aromat. CH), 144.26, 147.19 (je aromat. C_{quart}), 228.2 (C=S).

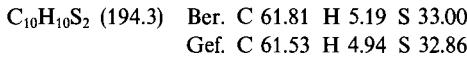
3,4-Dihydrodithioisocumarin (20b): a) Herstellung analog **20a** aus 0.70 g (3.2 mmol) *2-(2-Bromphenyl)-1-chlorethan*³³⁾. Reinigung durch SC (Petrolether/Ethylacetat, 4:1); Ausb. 0.25 g (43%) rotes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} , 2950, 1470, 1440, 1225, 1030. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 3.05 (m, 2H, CH_2), 3.12 (m, 2H, CH_2S), 7.10–7.55 (m, 3H, ArH), 8.30 (dd, J = 1.5/8, 1H, 8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 30.87 (CH_2), 31.21 (CH_2S), 127.69, 128.49, 128.64, 133.22 (je aromat. CH), 135.17, 138.68 (je aromat. C_{quart}), 224.04 (C=S).

b) 1.50 g (0.008 mol) **4g** werden zu der Mischung aus 6.30 g (0.20 mol) Schwefel, 2.50 g (0.020 mol) Triethylamin und 30 ml DMF getropft und 8 h gerührt. Man engt i. Vak. ein und reinigt den Rückstand durch SC (Petrolether/Ethylacetat, 4:1); Ausb. 0.40 g (28%).

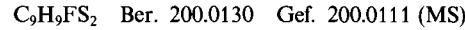
Die nach a) und b) erhaltenen Proben stimmten in ihren Spektren untereinander und mit einem unabhängig nach Lit.³⁴⁾ dargestellten Präparat überein³⁵⁾.



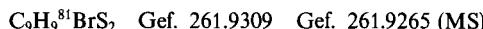
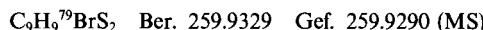
2-Benzothiepan-1-thion (20c): 1.80 g (0.056 mol) Schwefel, 5.70 g (0.056 mol) Triethylamin und 1.10 g (0.010 mol) CaCl_2 ¹²⁾ werden in 25 ml DMF 1 h gerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 3.80 g (0.019 mol) *1-Chlor-3-(2-chlormethylphenyl)propan*³⁶⁾ in 10 ml DMF versetzt. Man erhitzt langsam auf 80°C und röhrt 3 h bei 80°C. Nach Einengen i. Vak. (Ölpumpe) wird der Rückstand durch SC (Petrolether/Ethylacetat, 30:1) gereinigt; Ausb. 2.00 g (55%) rotes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2934 cm^{-1} , 1031, 761. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 2.21 (m, 2H, CH_2), 2.94 (m, 4H, CH_2), 7.09–7.68 (m, 4H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 29.78, 31.37, 35.79 (je CH_2), 127.43 (aromat. C_{quart}), 128.41, 128.91, 128.95, 131.76 (je aromat. CH), 135.29 (aromat. C_{quart}), 238.29 (C=S).



2-(2-Fluorophenyl)dithioessigsäure-methylester (21a): 3.08 g (0.020 mol) *2-Fluorophenyllessigsäure* (Aldrich) werden in 20 ml Chlorbenzol auf 80°C erhitzt, mit 3.18 g (0.011 mol) *2,4-Bis(methylthio)-1,3,3,2,4-dithiadisphosphetan* (Davy-Reagenz¹¹⁾) versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird dekantiert, das Chlorbenzol i. Vak. (Ölpumpe) abdestilliert, der Rückstand mit Hexan extrahiert, der Extrakt eingengegnet und das Rohprodukt durch SC (Petrolether/Ethylacetat, 9:1) gereinigt; Ausb. 1.40 g (35%) gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} , 2900, 1585, 1485, 1230, 1120, 1020, 830, 750. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 2.61 (s, 3H, SCH_3), 4.37 (s, 2H, CH_2), 7.0–7.1 (m, 2H, ArH), 7.2–7.4 (m, 2H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 200 (69) [M^+], 152 (69) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$], 109 (91) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2\text{CH}_3$], 91 (100) [CS_2CH_3^+]. — $E_{1/2}$ = –1.02 V (vs. Ag/AgI in DMF).

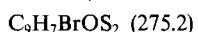


2-(2-Bromphenyl)dithioessigsäure-methylester (21b): Herstellung analog **21a** aus 5.22 g (0.020 mol) *2-Bromphenyllessigsäure* (Aldrich); Ausb. 2.09 g (40%) gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} , 2900, 1465, 1110, 1020, 750. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 2.61 (s, 3H, SCH_3), 4.44 (s, 2H, CH_2), 7.15 (t, 1H, ArH), 7.27 (t, 1H, ArH), 7.36 (d, 1H, ArH), 7.57 (d, 1H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 180 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 134 (90) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3 - \text{Br}$]. — $E_{1/2}$ = –1.03 V (vs. Ag/AgI in DMF).



2-(2-Bromphenyl)-2-oxo-dithioethansäure-methylester (22): 3.20 g (0.100 mol) Schwefel, 10.1 g (0.100 mol) Triethylamin und 1.9 g (0.017 mol) CaCl_2 ¹²⁾ werden bei Raumtemp. 30 min in 30 ml trockenem DMF gerührt. Dann tropft man die Lösung von 6.80 g (0.030 mol) **10** in 20 ml Diethylether hinzu. Nach Abklingen der lebhaften N_2 -Entwicklung röhrt man noch 10 h, kühlt auf 0°C ab und tropft langsam 7.0 g (0.050 mol) Iodmethan hinzu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. röhrt man 3 h, gießt das Gemisch in 100 ml Eis/Wasser und neutralisiert mit verd. HCl. Man extrahiert mehrfach mit CHCl_3 , wäscht den Extrakt fünfmal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 , engt ein und reinigt den Rückstand durch SC ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 1:1); Ausb. 3.08 g (37%) violette Kristalle, Schmp. 81°C (Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm^{-1} (C=O), 1270, 1340, 1140 (C=S), 805, 750. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): δ = 2.75 (s, 3H, SCH_3), 7.28–7.40 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.45–7.50 (m, 1H, 6-H), 7.52–7.60 (m, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz): δ = 19.02 (SCH_3), 120.19 (aromat. CBr), 126.69, 130.84, 132.36, 133.35 (je aromat. CH), 138.16

(aromat. C_{quart}), 167.63 (C=O), 227.38 (C=S). — $E_{1/2} = -0.80$ V (vs. Ag/AgBr in DMF).



Ber. C 39.28 H 2.56 Br 29.04 S 23.30
Gef. C 39.37 H 2.42 Br 29.39 S 23.41

Elektrolysen: Die Elektrolysen wurden meist potentiostatisch durchgeführt, wie früher von uns beschrieben⁹. Wir verwendeten eine zylindrische Zelle³⁷ (Z1; Hg-Kathode, Pt-Anode; Elektrolyt:

0.1 M Tetrapropyl-ammoniumbromid oder Tetrabutylammonium-iodid in wasserfreiem DMF) oder eine H-förmige Zelle³⁸ (Z2; Hg- oder Pt-Kathode, Pt-Anode; Elektrolyt wie bei Z1). Aufarbeitung, Identifizierung, quantitative Bestimmung und Isolierung der Produkte erfolgte nach Lit.⁹. Genaue Angaben und Daten der Elektrolyseprodukte sind in Tab. 4–6 zusammengestellt.

Vergleichssubstanzen. — *Dithiopivalinsäure-carboxymethylester*: 2.50 g (0.0265 mol) Chloressigsäure wurden mit ges. wäßriger

Tab. 4. Bedingungen und Produkte der präparativen Elektrolysen

Edukt	Zelle/ Kathoden- material	Angew. Red. Pot. ^{a)} [V]	Ladungs- menge [F]	Strom- stärke [mA]	Produkte ^{b)}	Ausb. g (%)
3a	Z1/Hg	-1.3	1.1	100	<i>1-Fluor-2-(methylthio)benzol</i> (25a) <i>Dithiopivalinsäure-methylester</i> (24) <i>Dithiopivalinsäure-neopentylester</i> (26)	0.18 (57) 0.06 (19) 0.02 (10)
3b	Z1/Hg	-1.2	1.0	200	<i>1-Chlor-2-(methylthio)benzol</i> (25b) 24	0.05 (15) 0.09 (30)
3c	Z1/Hg	-1.1	1.3	110	<i>1-Brom-2-(methylthio)benzol</i> (25c) <i>2-tert-Butyl-1,3-benzodithiol</i> (23) 24	0.08 (27) 0.08 (26) 0.08 (38)
3d	Z1/Hg	-1.2	1.2	160	<i>1-Iod-2-(methylthio)benzol</i> (25d) <i>Iodbenzol</i> 23 24	0.11 (15) 0.06 (10) 0.19 (30) 0.07 (15)
3e	Z2/Hg	-1.0	4.3	100	<i>2-tert-Butyl-1,3-benzothiazol</i> (27)	0.22 (30)
3g	Z1/Hg	-1.2	1.8	100	<i>1,2-Dichlor-3-(methylthio)benzol</i> (25g) 24	0.09 (40) 0.09 (40)
3h	Z1/Hg	-1.2	1.7	90	<i>1,4-Dichlor-2-(methylthio)benzol</i> (25h) 24 26	(50) (9) (20)
5a	Z2/Pt	-1.2 bis -1.8 ^{d)}	1.3	100	<i>1-(2-Fluorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methylthio-1-buten</i> (29) 24	0.18 (20) 0.31 (53)
5b	Z1/Hg	-1.2	1.8	110	<i>2-Chlortoluol</i> 24 <i>2-tert-Butylbenzothiophen</i> (30)	0.31 (62) 0.37 (63) Spuren
5c	Z1/Hg	-1.2 ^{e)}	2.0	120	30	0.22 (39)
5d	Z2/Pt	-1.0 bis -1.4 ^{d)}	3.0	100	24 30	0.05 (19) 0.24 (74)
5e	Z1/Hg	-1.1 ^{e)}	2.0	100	30	0.31 (45)
5f	Z2/Hg	-0.8	4.1	120	<i>2-tert-Butyl-6H-3,1-benzothiazin</i> (33)	0.08 (11)
5g	Z1/Hg	-1.35 ^{e)}	3.5	5	<i>7-tert-Butyl-2,3-dihydro-4,5-benzothiepin</i> (32)	0.31 (43)
5h	Z1/Hg	-1.3	2.3	120	<i>2-tert-Butylisothiocromen</i> (31) 24	0.22 (40) 0.41 (51)
	Z2/Pt ^{f)}	-0.8 bis -1.6 ^{d)}	2.3	100	<i>ortho-Xylool</i> 24	0.26 (61) 0.60 (50)
8a	Z2/Hg	-1.35	1.35	80	<i>1,1-Bis[2-(2-fluorphenyl)ethylthio]-2,2-dimethylpropan</i> 24	0.01 (3) 0.04 (30)
8b	Z2/Pt	-1.5	2.0	110	24	0.51 (86)
12	Z2/Pt	-1.75 ^{e)}	1.5	130	<i>2-tert-Butyl-thiocromon</i> (34)	0.11 (13)
14a	Z1/Hg	-1.3	1.6	170	27	0.30 (61)
14b	Z1/Hg	-1.8	2.1	70	kein identifizierbares Produkt ^{g)}	

Tab. 4 (Fortsetzung)

Edukt	Zelle/ Kathoden- material	Angew. Red. Pot. ^{a)} [V]	Ladungs- menge [F]	Strom- stärke [mA]	Produkte ^{b)}	Ausb. g (%)
15	Z1/Hg	-1.82 ^{e)}	1.5	12	N-Benzylpivalinsäureamid (35)	1.20 (78)
16	Z1/Hg	-1.74 ^{e)}	2.0	30	N-Benzylpivalinsäurethioamid (37) 2-tert-Butyl-3,4-dihydro-2H- -5,6-benzo-1,3-thiazin (38)	1.20 (42) 0.21 (7)
18	Z1/Hg	-1.4 ^{e)}	1.3	30	2-tert-Butyl-5,6-benzo-4H- 1,3-thiazin-4-on (39)	0.12 (32)
21a	Z1/Hg	-1.3	0.9	100	kein identifizierbares Produkt ^{h)}	
21b	Z1/Hg	-1.6	0.9	65	kein identifizierbares Produkt	
22	Z1/Hg	-0.8 ^{e)}	2.0	150	Thioindigo (44)	0.12 (27)

^{a)} Potentiostatische Elektrolyse mit interner Ag/Ag⁺-Referenzelektrode in 0.1 M Tetrabutylammoniumiodid-Lösung in DMF, wenn nicht anders vermerkt. — ^{b)} Die S-Methylthioverbindungen und S-Methyldithioester wurden nach Methylierung der Produktmischungen erhalten; s. Text. — ^{c)} Die Ausbeuten der Elektrolyseprodukte von 3a und 3d wurden NMR-spektroskopisch im Gemisch bestimmt. — ^{d)} Galvanostatische Elektrolyse. — ^{e)} Interne Ag/Ag⁺-Referenzelektrode in 0.1 M Tetrapropylammonium-bromid-Lösung in DMF. — ^{f)} Lösungsmittel Methanol. — ^{g)} Durch GC-MS-Kopplung lässt sich eine Verbindung mit *m/z* = 207 (18%) [M⁺], 150 (45) [M⁺ - tBu], 91 (95%) [Tropylium], 42 (100%) nachweisen, bei der es sich um 2-tert-Butyl-N-methyl-1,3-benzothiazolin handeln könnte. — ^{h)} Durch GC-MS-Kopplung lässt sich eine Verbindung mit *m/z* (%) = 274/276 (11) [M⁺], 195 (100) [M⁺ - Br] nachweisen, die die Struktur 42 aufweisen könnte.

Tab. 5. Charakteristische Daten der Elektrolyseprodukte^{a)}

Nr.	Schmp. [°C]	IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR (62.9 MHz), δ [ppm] MS (70 eV), <i>m/z</i> (%)
	Sdp. [°C/Torr]	[cm ⁻¹]	MHz	δ [ppm]		
23	93/0.1	2980, 1430, 1380 1120, 740	270	0.99 (s, 9H, tBu) 4.81 (s, 1H, CH) 6.92 (A,A'-Teil, 2H, ArH) 7.13 (X,X'-Teil, 2H, ArH)	210 (13) [M ⁺] 153 (100) [M ⁺ - tBu]	
25g	b)		60	2.45 (s, 3H, SCH ₃) 6.8 - 7.4 (m, 3H, ArH)	194/192 (69/100) [M ⁺] 179/177 (11/16) [M ⁺ - CH ₃] 144/142 (17/47) [M ⁺ - CH ₃ Cl]	
25h	b)		60	2.45 (s, 3H, SCH ₃) 6.8 - 7.4 (m, 3H, ArH)	194/192 (69/100) [M ⁺] 179/177 (11/16) [M ⁺ - CH ₃] 144/142 (12/33) [M ⁺ - CH ₃ Cl]	
27	b)	2955, 1510, 1435, 1360, 1045, 1005, 760, 725	60	1.50 (s, 9H, tBu) 7.0 - 7.6 (m, 2H, ArH) 7.65 - 8.15 (m, 2H, ArH)	191 (35) [M ⁺] 176 (100) [M ⁺ - CH ₃]	
29	c)	2980, 1480, 1450, 1230, 760	60	1.35 (s, 9H, tBu) 1.90 (s, 3H, SCH ₃) 6.70 (s, 1H, CH) 6.75 - 7.3 (m, 3H, ArH) 7.7 - 8.1 (m, 2H, ArH)	224 (100) [M ⁺] 177 (83) [M ⁺ - SCH ₃] 161 (56) [M ⁺ - HSCH ₃ - -CH ₃] 135 (91) [C ₈ H ₇ S ⁺]	
30	d)	2950, 1450, 1425, 1355, 1240, 815, 735 720	250	1.41 (s, 9H, tBu) 7.01 (s, 1H, CH) 7.15 - 7.35 (m, 2H, ArH) 7.55 - 7.80 (m, 2H, ArH)	32.16 (C-CH ₃), 39.90 (C-CH ₃), 117.66 122.85, 123.39, 123.97 (je aromat. CH), 138.89, 140.06 (je aromat C _{quart}), 158.20 (C _{quart}). - 190 (33) [M ⁺], 175 (100) [M ⁺ - CH ₃].	
31	130/0.1	3060, 2960, 1600, 1580, 1485, 1455, 1360, 750	60	1.25 (s, 9H, tBu) 3.89 (s, 2H, CH ₂) 6.60 (s, 1H, CH) 6.97 - 7.40 (m, 4H, ArH)	204 (96) [M ⁺] 189 (100) [M ⁺ - CH ₃]	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Schmp. [°C] Sdp. [°C/Torr]	IR [cm ⁻¹]	250	¹ H-NMR MHz	¹³ C-NMR (62.9 MHz), δ [ppm] MS(70 eV), m/z (%)
32	78	2925, 1604, 1462, 1032, 745		1.31 (s, 9H, tBu) 2.93 (t, J=6Hz, 2H, ArCH ₂) 3.46 (t, J=6Hz, 2H, SCH ₂) 6.87 (s, 1H, CH) 7.06 - 7.26 (m, 4H, ArH)	
33	49-51 (Hexan)	2960, 1575, 1560, 1435, 980, 760	60	1.31 (s, 9H, tBu) 3.81 (s, 2H, CH ₂) 7.00 - 7.35 (m, 4H, ArH)	205 (62) [M ⁺] 190 (100) [M ⁺ -CH ₃]
34	109	2980, 1620 (C=O) 1580, 1330, 780, 750	250	1.42 (s, 9H, tBu) 6.91 (s, 1H, CH) 7.53 - 7.70 (m, 2H, ArH) 7.75 (d, J=8Hz, 1H, 8-H) 8.38 (d, J=8Hz, 1H, 5-H)	30.47 (C-CH ₃), 38.57 (C-CH ₃), 122.01 (CH), 127.62, 128.16, 128.45, 132.42 (je aromat. CH), 131.24, 138.05 (je aromat. C _{quart}), 165.95 (C _{quart}), 180.58 (C=O).
35	130 ^e)	3025, 2963, 1494, 1254, 751, 714	250	1.22 (s, 9H, tBu) 4.41 (d, J=7Hz, 2H, CH ₂) 7.23 - 7.35 (m, 6H, ArH, NH)	27.5(C-CH ₃), 38.6 (C-CH ₃), 43.6 (CH ₂), 127.2, 127.4, 128.5 (je arom. CH). 138.6 (aromat. C _{quart}), 178.2(C=O).
36	127	2973, 1734, (C=O), 1510, 1139, 690	250	1.21 (s, 9H, tBu) 7.35 - 8.04 (m, 6H, ArH, NH)	26.78 (C-CH ₃), 40.34 (C-CH ₃), 127.51, 128.43 132.45, (je aromat. CH), 133.69 (aromat. C _{quart}), 166.29 (C=O), 176.18 (C=O).
37	50-51 ^f)	3328 (NH), 2964, 1520, 1454, 1326, 1106, 959, 697	250	1.38 (s, 9H, tBu) 4.85 (d, J=8Hz, 2H, CH ₂) 7.31 - 7.40 (m, 5H, ArH) 7.45 (s, 1H, NH)	30.19 (C-CH ₃), 44.54 (C-CH ₃), 50.75 (CH ₂), 128.11, 129.3, (je aro- mat. CH), 136.45 (aro- mat. C _{quart}), 213.42 (C=S)
38	73	3323 (NH), 2923, 1465, 1363, 1115, 1037, 742	250	1.08 (s, 9H, tBu) 4.03 (d, J=10Hz, 2H, CH ₂) 4.48 (s, 1H, CH) 6.92 - 7.31 (m, 5H, ArH, NH)	26.15 (C-CH ₃), 35.72 (C-CH ₃), 50.66 (CH ₂), 74.71 (CH), 123.83, 126.76, 126.92, 128.90 (je aromat.CH), 131.34, 134.84 (je aro- mat.(quart.)
39	92	3151, 2927, 1631 (C=O), 1452, 1410, 1361, 1182, 818	250	1.37 (s, 9H, tBu) 7.08 - 7.32 (m, 4H, ArH)	

^{a)} Die IR-, NMR- oder Massenspektren von **24**⁴¹, **25a**⁵, **25b**⁴², **25c**⁵, **25d**⁴³, **26**⁶ und **44**⁴⁴ stimmen mit den Literaturangaben überein. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **26** in Lit.⁶ ist unvollständig; es zeigt Signale bei δ = 29.2, 31.3 (je C-CH₃), 37.8 (C-CH₃), 50.7 (CH₂), 52.5 (SC-CH₃), 250.9 (C=S). — Das aus **8a** gebildete Thioacetal (vgl. Tab. 4) C₂₁H₂₆F₂S₂ (380.6) ist ein farbloses Öl. — ¹H-NMR (80 MHz): δ = 0.90 (s, 9H, tBu), 2.80 – 3.20 (m, 8H, CH₂), 3.40 (s, 1H, CH), 6.70 – 7.50 (m, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 380 (3) [M⁺], 323 (15) [M⁺ - tBu], 225 (62) [M⁺ - S - C₈H₈F₂], 123 (100) [SC₈H₈F⁺]. — ^{b)} Öl, durch SC [Petrolether (Siedebereich 60–70 °C)/ Ethylacetat, 9:1] gereinigt. — ^{c)} Farbloses Öl, durch Kugelrohrdestillation und präparative GC gereinigt. — ^{d)} Farbloses Öl, durch Kugelrohrdestillation und SC (Hexan) gereinigt. **30** ist als 1:6-Gemisch mit 3-*tert*-Butyl-1-benzothiophen dargestellt worden⁴⁵) und kann daraus nur schwierig rein isoliert werden. — ^{e)} Lit.⁴⁶: Schmp. 133–134 °C. — ^{f)} Lit.⁴⁷: Schmp. 33–35 °C.

NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit 4.04 g (0.021 mol) **2** versetzt. Nach 3stdg. Röhren bei Raumtemp. hat sich die anfangs orange Lösung gelb verfärbt. Nach Ansäuern mit verd. HCl wird bis zur Entfärbung mit Diethylether extrahiert, die Etherlösung mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft; Ausb. 3.13 g (74%) gelbe Kristalle; Schmp. 75 °C (Hexan). — IR (KBr): ν = 3100 cm⁻¹, 2980, 1700 (C=O), 1410, 1360, 1200, 1110, 910, 665. — ¹H-NMR (80 MHz): δ = 1.50 (s, 9H, tBu), 4.10 (s, 2H, CH₂).

11.3–12.0 (s, 1H, OH). — E_{1/2}⁰ = -1.04 V, E_{1/2}² = -1.41 V (vs. Ag/AgI in DMF).

C₇H₁₂O₂S₂ (192.3) Ber. C 43.72 H 6.29 S 33.35
Gef. C 43.69 H 6.15 S 33.23

Dithiopivalinsäure-neopentylester (**26**): 13.1 g (0.054 mol) *Neopen-*
tylosylat wurden entsprechend Lit.³⁹ mit Natrium-hydrogensulfid zu *2,2-Dimethylpropan-1-thiol* (Neopentylmercaptan) umgesetzt.

Tab. 6. Elementaranalytische Daten

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse/Molmasse a)				(Ber. Gef.)
		C	H	N	S	
23	C ₁₁ H ₁₄ S ₂ (210.4)	62.81 62.61	6.71 6.85		30.49 30.55	
29	C ₁₃ H ₁₇ FS (224.3)		224.1035 224.1032			
32	C ₁₄ H ₁₈ S (218.4)		218.1129 218.1116			
34	C ₁₃ H ₁₄ OS (218.3)	71.35 71.24	6.46 6.43		14.69 14.67	
35	C ₁₇ H ₁₇ NO (191.3)	75.35 75.24	8.96 8.86	7.32 7.48		
36	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ (205.3)	70.22 70.32	7.37 7.29	6.82 6.83		
37	C ₁₂ H ₁₇ NS (207.3)	69.52 69.52	8.26 8.28	6.76 6.74	15.47 15.48	
38	C ₁₂ H ₁₇ NS (207.3)	69.52 69.88	8.26 8.55	6.76 6.71	15.47 15.39	
39	C ₁₂ H ₁₃ NOS (219.3)		219.0718 219.0795			

a) Durch hochauflösende MS bestimmt.

Die alkalische Lösung des Rohprodukts wurde 64 h bei Raumtemp. mit 2.63 g (0.013 mol) *Dithiopivalinsäure-carboxymethylester* geführt. Die Reaktionsmischung wurde mit Petrolether (Siedebereich 60–70°C) extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Durch Vakuumdestillation im Kugelrohr erhielt man 0.08 g (3%) mit wenig *Dienopenetyldisulfan* verunreinigtes **26** als gelbes Öl, dessen spektroskopische Eigenchaften mit denen des elektrochemisch gebildeten **26** (vgl. Tab. 5) übereinstimmten.

2-tert-Butyl-1,3-benzodithiol (**23**): Analog Lit.^{6,40} wurden 2.84 g (0.020 mol) *1,2-Benzoldithiol* in Gegenwart von Tetrafluoroborsäure mit 1.81 g (0.021 g) frisch destilliertem *Pivalinaldehyd* umgesetzt; Ausb. 2.15 g (53%) farbloses Öl, dessen spektroskopische Eigenchaften mit denen des elektrochemisch gebildeten **23** (vgl. Tab. 5) übereinstimmten.

CAS-Registry-Nummern

1a: 137092-16-1 / **1b:** 63451-08-1 / **1c:** 137092-17-2 / **1d:** 137092-18-3 / **1e:** 49732-37-8 / **1f:** 67916-07-8 / **1g:** 106418-95-5 / **1h:** 49732-34-5 / **2:** 117226-30-9 / **3a:** 137092-19-4 / **3a⁻:** 137092-61-6 / **3b:** 137092-20-7 / **3b⁻:** 137092-70-7 / **3c:** 137092-21-8 / **3c⁻:** 137092-71-8 / **3d:** 137092-22-9 / **3d⁻:** 137092-72-9 / **3e:** 137092-23-0 / **3f:** 137092-24-1 / **3g:** 137092-25-2 / **3g⁻:** 137092-73-0 / **3h:** 137092-26-3 / **3h⁻:** 137092-74-1 / **4a:** 345-35-7 / **4b:** 611-19-8 / **4c:** 578-51-8 / **4d:** 59473-45-9 / **4e:** 20443-98-5 / **4f:** 612-23-7 / **4g:** 78317-75-6 / **4h:** 137092-27-4 / **5a:** 137092-28-5 / **5a⁻:** 137092-65-0 / **5b:** 137092-29-6 / **5b⁻:** 137092-75-2 / **5c:** 137092-30-9 / **5c⁻:** 137092-76-3 / **5d:** 137092-31-0 / **5d⁻:** 137092-77-4 / **5e:** 137092-32-1 / **5e⁻:** 137092-78-5 / **5f:** 137092-33-2 / **5g:** 137092-34-3 / **5h:** 137092-35-4 / **6a:** 451-82-1 / **6b:** 18698-97-0 / **7a:** 91319-54-9 / **7b:** 1074-15-3 / **8a:** 137092-36-5 / **8b:** 137092-37-6 / **9:** 7154-66-7 / **10:** 46004-44-8 / **11:** 49851-55-0 / **12:** 137092-38-7 / **13a:** 65854-92-4 / **13b:** 137092-39-8 / **14a:** 137092-40-1 / **14b:** 137092-41-2 / **15:** 137092-42-3 / **16:** 137092-43-4 / **17:** 137092-44-5 / **18:** 137092-45-6 / **20a:** 933-64-2 / **20b:** 74272-42-7 / **20c:** 137092-47-8 / **21a:** 137092-48-9 / **21b:** 137092-49-0 / **22:** 137092-50-3 / **23:** 108762-93-2 / **24:** 40920-16-9 / **25a:** 655-20-9 / **25b:** 17733-22-1 / **25c:** 19614-16-5 / **25d:**

33775-94-9 / **25g:** 17733-25-4 / **25h:** 17733-24-3 / **26:** 117203-55-1 / **27:** 17626-88-9 / **28:** 137092-51-4 / **29:** 137092-52-2 / **30:** 35181-77-2 / **31:** 137092-53-6 / **32:** 137092-54-7 / **33:** 137092-55-8 / **34:** 137092-56-9 / **35:** 26209-45-0 / **36:** 89549-37-1 / **37:** 103197-90-6 / **38:** 137092-57-0 / **39:** 137092-58-1 / **40:** 137092-59-2 / **41:** 95-15-8 / **42:** 137122-25-9 / **43:** 137092-60-5 / **44:** 522-75-8 / **47:** (X = F): 137092-80-9 / **47:** (X = I): 137092-81-0 / **47:** (2,6-Dichlorophenyl-Derivat): 137092-82-1 / **48:** 137092-62-7 / **49:** 137092-63-8 / **50:** (X = Br): 137092-64-9 / **51:** 137092-67-2 / **52:** 137092-68-3 / **53:** 137092-69-4 / *O-Carboxyphenylessigsäure:* 89-51-0 / *2-Bromanilin:* 615-36-1 / *2-Brom-N-methylanilin:* 6832-87-7 / *2-Brombenzylmethan:* 3959-05-5 / *2-Brombenzimid:* 4001-73-4 / *(2-Lithiophenyl)chlormethan:* 74824-35-4 / *2-(2-Lithiophenyl)chlorethan:* 137092-46-7 / *3-(2-Lithiophenyl)-1-chlorpropan:* 57918-68-0 / *2-(2-Hydroxymethylphenyl)ethanol:* 6346-00-5 / *Pivalinamid:* 754-10-9 / *2-Chlortoluol:* 95-49-8 / *o-Xylool:* 95-47-6

¹⁾ 18. Mitteilung: J. Voss, M. Altrogge, M. Wilkes, W. Francke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **46** (1991) 400.

²⁾ In Teilen vorgetragen auf dem XII. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Nijmegen, Niederlande, 1986 und dem IX. Meeting on Organic Chemistry, Odense Dänemark, 1987; vgl. auch Lit.⁹.

³⁾ T. Gade, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1990.

⁴⁾ M. Streek, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1987.

⁵⁾ M. Streek, J. Voß, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2251.

⁶⁾ T. Gade, M. Streek, J. Voß, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2245.

⁷⁾ A. Böge, J. Voß, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1733.

⁸⁾ S. Scheithauer, R. Mayer in *Topics in Sulfur Chemistry*, Bd. 4, *Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives* (Hrsg. A. Senning), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.

⁹⁾ J. Voss, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **43** (1989) 129. — J. Voss in *Developments in the Organic Chemistry of Sulfur. — Proceedings of the XIII. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur* (Hrsg. C. T. Pedersen, J. Becher), Gordon and Breach Science Publ., New York, 1989, 129.

¹⁰⁾ H. H. Hodgson, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1620; **1935**, 530.

¹¹⁾ H. Davy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 457; H. Davy, P. Metzner, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 272; *J. Chem. Res. (M)* **1985**, 2701.

¹²⁾ A. Sawluk, J. Voss, *Synthesis* **1986**, 968.

¹³⁾ Die Halbstufenpotentiale wurden aus praktischen Gründen in DMF gegen die interne Ag/Ag⁺/AgI/I⁻-Referenzelektrode gemessen, deren Potential um –0.55 V gegenüber der GKE verschoben ist¹⁴⁾.

¹⁴⁾ J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.

¹⁵⁾ J. Voß, G. Wiegand, K. Hülsmeier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4806.

¹⁶⁾ G. Drosten, P. Mischke, J. Voß, *Chem. Ber.* **120** (1987) 324.

¹⁷⁾ H. Lund, L. G. Feoktistov, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 3482.

¹⁸⁾ L. Kistenbrügger, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 472.

¹⁹⁾ Das Radikalalanion des *Dithiopivalinsäure-phenylesters* konnten wir durch *in-situ*-Elektroreduktion in DMF erzeugen und ESR-spektroskopisch (Singulett bei g = 2.0076) identifizieren⁴⁾.

²⁰⁾ Das *Thiopivaloylradikal* kann nicht direkt nachgewiesen werden; es wird offenbar schnell zum *Neopentanthiolat* weiterreduziert, das mit **5** unter Umesterung **26** ergibt. Die in Lit.⁶⁾ von uns angegebene Stöchiometrie für diese Reaktion ist nicht korrekt: aus zwei Mol *Dithioester* entstehen unter Übertragung von vier Elektronen und vier Protonen ein Mol **26** und zwei Mole Thiol.

²¹⁾ G. Adiwidjaja, L. Kistenbrügger, J. Voß, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 88; *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 1227.

²²⁾ **1a**–**f** sind bei der Fa. Merck-Schuchardt erhältlich; **1g** und **1h** stellte uns die Bayer AG zur Verfügung.

²³⁾ Organikum, *Autorenkollektiv*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986.

²⁴⁾ R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 1197.

²⁵⁾ Aus *o-Fluorphenylessigsäure* (Fa. Aldrich): R. P. Houghton, M. Voyle, R. Price, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 925.

²⁶⁾ Aus *o-Bromphenylessigsäure* (Fa. Aldrich): W. E. Parham, L. D. Jones, Y. A. Sayed, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1184.

²⁷⁾ R. E. Lutz, R. K. Allison, G. Ashburn, P. S. Bailey, M. T. Clark, J. F. Codington, A. J. Deinet, J. A. Freek, R. H. Jordan, N. H. Leake, T. H. Martin, K. C. Nicodemus, R. J. Rowlett jr., N. H. Shearer jr., J. D. Smith, J. W. Wilson III, *J. Org. Chem.* **12** (1947) 617, speziell S. 666.

²⁸⁾ S. B. Kadin, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1348.

- ²⁹⁾ S. Scheibye, B. S. Pedersen, S.-O. Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belg. **87** (1978) 229.
- ³⁰⁾ H. Rupe, F. Bernstein, *Helv. Chim. Acta* **13** (1930) 457.
- ³¹⁾ S. L. Baxter, J. S. Bradshaw, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 831.
- ³²⁾ M. Renson, R. Collienne, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **73** (1964) 491.
- ³³⁾ J. Ponton, P. Helquist, P. C. Conrad, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 118.
- ³⁴⁾ M. Czarnecki, R. Q. Klutze, *Tetrahedron Lett.* **20** (1979) 4893.
- ³⁵⁾ J. Voß, G. Kupczik, unveröffentlichte Versuche; vgl. G. Kupczik, *Staatsexamensarbeit*, Univ. Hamburg, 1981.
- ³⁶⁾ G. A. Page, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2053.
- ³⁷⁾ L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß, G. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 461.
- ³⁸⁾ D. Knittel, *Habilitationsschrift*, Univ. Hamburg, 1985; D. Knittel, B. Kastening, *J. Appl. Electrochem.* **3** (1973) 291.
- ³⁹⁾ F. G. Bordwell, B. M. Pitt, M. Knell, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5004.
- ⁴⁰⁾ I. Degani, R. Fochi, *Synthesis* **1976**, 759.
- ⁴¹⁾ H. Westmijze, H. Kleijn, J. Meijer, P. Vermeer, *Synthesis* **1979**, 432.
- ⁴²⁾ D. Chianelli, L. Testaferrri, M. Tiecco, M. Tingoli, *Synthesis* **1982**, 475.
- ⁴³⁾ L. Lunazzi, D. Macciantelli, *J. Chem. Soc. D*, **1971**, 933.
- ⁴⁴⁾ M. Klessinger, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2136. — C. W. Koch, J. H. Markgraf, *J. Heterocycl. Chem.* **8** (1971) 225.
- ⁴⁵⁾ J. Cooper, R. M. Scrowston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 414.
- ⁴⁶⁾ H. Suzuki, J. Tsuji, Y. Hiroi, N. Sato, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1983**, 449.
- ⁴⁷⁾ H. P. Kubersky, *Dissertation*, S. 202, Univ. Hamburg, 1970.

[249/91]