

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### DARSTELLUNG UND ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION NITROSUBSTITUIERTER ALKANDITHIOSÄURE-METHYLESTER

Bernd Wollny<sup>a</sup>; Jurgen Voss<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität, Hamburg

**To cite this Article** Wollny, Bernd and Voss, Jurgen(1992) 'DARSTELLUNG UND ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION NITROSUBSTITUIERTER ALKANDITHIOSÄURE-METHYLESTER', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 71: 1, 231 – 243

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208034516

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034516>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# DARSTELLUNG UND ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION NITROSUBSTITUIERTER ALKANDITHIOSÄURE-METHYLESTER<sup>1</sup>

BERND WOLLNY<sup>2,3</sup> und JÜRGEN VOSS<sup>†</sup>

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

*(Received April 14, 1992)*

Methyl nitroalkanedithioates **3** were prepared from the corresponding carboxylic acids **1** and Davy's reagent **2** or, **3e**, from 2-nitro-propane, carbon disulfide and iodomethane. Electrochemical reduction of these dithioesters leads to ketene S,S-acetals **4** and oximes **5**. In addition, carbocyclic oximes **6** are formed. The latter and related elimination products **14** are also obtained by conventional routes.

Nitroalkandithiocarbonsäure-methylester **3** wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren **1** und Davys Reagenz **2**, sowie **3e** aus 2-Nitropropan und Kohlenstoffdisulfid mit anschließender Methylierung dargestellt. Elektrochemische Reduktion dieser Dithioester liefert Keten-S,S-acetale **4** und Oxime **5** sowie die carbocyclischen Oxime **6**. Letztere und die verwandten Eliminierungsprodukte **14** wurden auch auf konventionellem Wege erhalten.

**Key words:** Methyl nitroalkanedithioates; polarography; cyclovoltammetry; preparative electroreduction; intramolecular cyclization.

## EINLEITUNG

Im Rahmen von systematischen Untersuchungen an Dithiocarbonsäureestern richtete sich unser Interesse auf die homologe Reihe der nitrosubstituierten, aliphatischen Dithioester **3**. Diese Verbindungen besitzen zwei funktionelle Gruppen, die beide leicht reduzierbar sind. Wir untersuchten die elektrochemische Reduktion dieser Verbindungen, wobei uns zum einen interessierte, welche der beiden Gruppen eher reduziert wird, zum anderen, ob auf diesem Wege Heterocyklen entstehen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

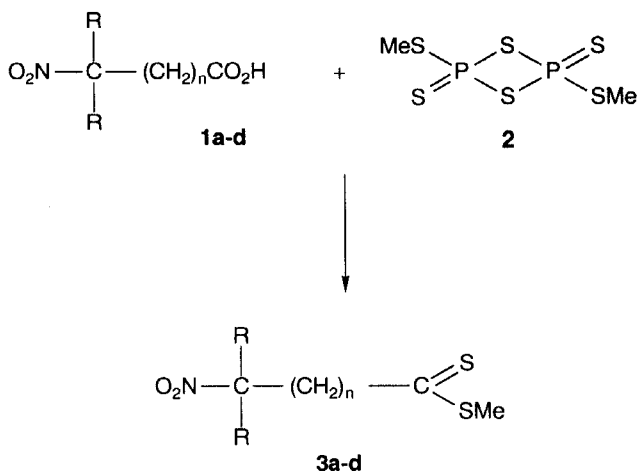
### *Darstellung der Edukte*

Nitrosubstituierte, aliphatische Dithioester sind bisher nicht in reiner Form isoliert worden. Versuche,  $\alpha$ -Nitro-dithioester durch Addition von Nitroalkanen an Kohlenstoffdisulfid zu gewinnen, waren bisher nicht erfolgreich.<sup>4,5</sup> Für unser präparatives Ziel erschien uns eine Methode aussichtsreich, die 1982 von H. Davy<sup>6</sup> veröffentlicht wurde. Danach lassen sich Carbonsäuren in einem Schritt in die entsprechenden Dithioester überführen. Als Reagens wird dabei das 2,4-Bis-(methylthio)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithia- $\lambda^5$ ,  $\lambda^5$ -diphosphetan (**2**) eingesetzt. H. Davy und P. Metzner<sup>7</sup> konnten diese Methode auf zahlreiche, auch mehrfunktionelle

<sup>†</sup>Korrespondenzautor

Carbonsäuren anwenden. Eine Umsetzung mit Nitrocarbonsäuren ist aber unseres Wissens noch nicht erfolgt.

Für die Darstellung der gewünschten Dithioester benötigten wir die entsprechenden Nitrocarbonsäuren **1a–d**. 4-Nitrobuttersäuremethylester ist durch Michael-Addition von Nitromethan an Acrylsäuremethylester leicht zugänglich.<sup>8</sup> Die durch Verseifung mit Natronlauge erhaltene 4-Nitrobuttersäure (**1a**) wurde mit **2** umgesetzt und ergab den gewünschten Dithioester **3a** als orange Öl mit einer Ausbeute von 36%. 5-Nitrovaleriansäureethylester wurde nach Analogvorschrift<sup>9</sup> aus dem käuflichen 5-Bromvaleriansäureethylester hergestellt. Anschließende Verseifung mit Natronlauge ergab die 5-Nitrovaleriansäure (**1b**), deren Umsetzung mit **2** zum gewünschten Dithioester **3b** führte. Ganz analog wurde der Dithioester **3c** gewonnen. Während der Nitrodithioessigsäure-methylester in der Literatur als instabiles, explosives Öl beschrieben wird,<sup>4</sup> erwiesen sich die hier behandelten Dithioester als stabil und konnten im Vakuum unzersetzt destilliert werden.

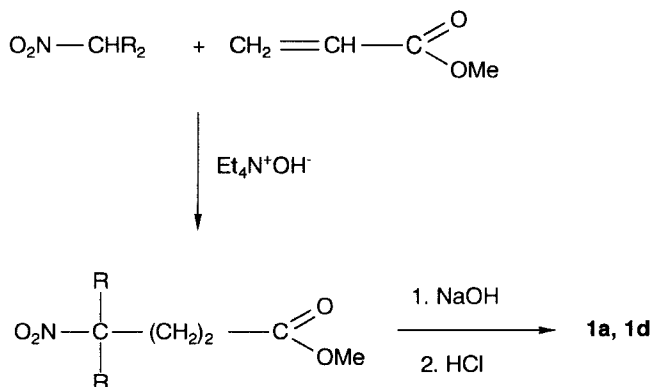


	a	b	c	d	e
R	H	H	H	Me	Me
n	2	3	4	2	0

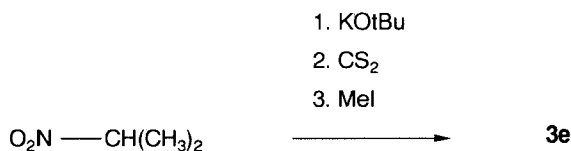
Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen benötigten wir Dithioester, die geringe bzw. keine C,H-Acidität aufweisen und daher in  $\alpha$ -Position zur Nitro- bzw. Thiocarbonylgruppe Alkylgruppen tragen sollten.

Die 4-Methyl-4-nitropentansäure (**1d**) ist leicht zugänglich, indem man 2-Nitropropan an Acrylsäuremethylester addiert und den erhaltenen Ester verseift.<sup>10</sup> Der entsprechende Dithioester **3d** wurde mit einer Ausbeute von 17% erhalten.

Da wir einen nicht C,H-aciden Dithioester benötigten, sollte der 2-Methyl-2-nitro-dithiopropansäure-methylester (**3e**) hergestellt werden. Über die Addition von Schwefelkohlenstoff an C,H-acide Nitroalkane findet man in der Literatur



widersprüchliche Angaben. Während R. Gompper und H. Schaefer<sup>5</sup> angeben, daß sich höhere Nitroalkane nicht umsetzen lassen, berichten E. Gilbert und H. Weinberger,<sup>11</sup> daß sie auf diesem Wege die entsprechenden  $\alpha$ -Nitrodithiocarboxylate erhalten haben. Wir setzten das 2-Nitropropan-Carbanion in wasserfreiem THF mit Kohlenstoffdisulfid und Iodmethan um. Wie erwünscht erhielten wir den Dithioester **3e**, ein orangerotes Öl (Ausb. 22%).



### *Elektroanalytik und präparative Elektrolysen*

Die dargestellten Dithioester **3a–e** wurden unter aprotischen Bedingungen polarographisch und cyclovoltammetrisch vermessen (Lösungsmittel: DMF, Leitsalz: Tetrapropylammoniumbromid). Die Polarogramme zeigen stets mehrere Reduktionsstufen (vgl. Tabelle I), wobei bereits im ersten Schritt mehrere Elektronen übertragen werden (eine Ausnahme bildet **3d**). Diese Reduktionsprozesse sind stets irreversibel, wie aus den Cyclovoltamogrammen zu ersehen ist. Exemplarisch ist in Abbildung 1 das Cyclovoltamogramm von **3e** wiedergegeben. Die Schwankungen in den Reduktionspotentialen sind vermutlich auf chemische Folgereaktionen der instabilen Radikalanionen zurückzuführen.

Die Potentialangaben in Tabelle I sind auf eine interne Silberelektrode bezogen. Das Potential dieser Referenzelektrode ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{AgBr}/\text{Br}^-$ ) beträgt  $-0,52 \text{ V}$  gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (SCE). In Klammern ist die Zahl der übertragenen Elektronen, ermittelt aus der Höhe der betreffenden polarographischen Stufe, angegeben.

Die präparativen Elektrolysen wurden in einer von uns früher beschriebenen zylindrischen Zelle durchgeführt.<sup>12</sup> Ein Quecksilbersee diente als Kathode, ein Platinnetz als Anode. Kathoden- und Anodenraum waren durch eine Glasfritte getrennt. Es wurden aprotische Bedingungen eingehalten (trockenes DMF als Lösungsmittel, Tetrapropylammoniumbromid als Leitsalz, Stickstoff-Schutzgas). Da

TABELLE I  
Polarographisch bestimmte Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  in V

Verbindung	3a	3b	3c	3d	3e
1. Stufe	-0,87 (2e)	-0,82 (2e)	-1,00 (2e)	-0,72 (1e)	-0,64 <sup>a</sup>
2. Stufe	-1,17 (1e)	-1,02 (1e)	-1,15 (1e)	-1,06 (1e)	-1,08 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Cyclovoltammetrische Peakpotentiale; bei **3e** tritt ein dritter, reversibler Peak bei -1.27 V auf.

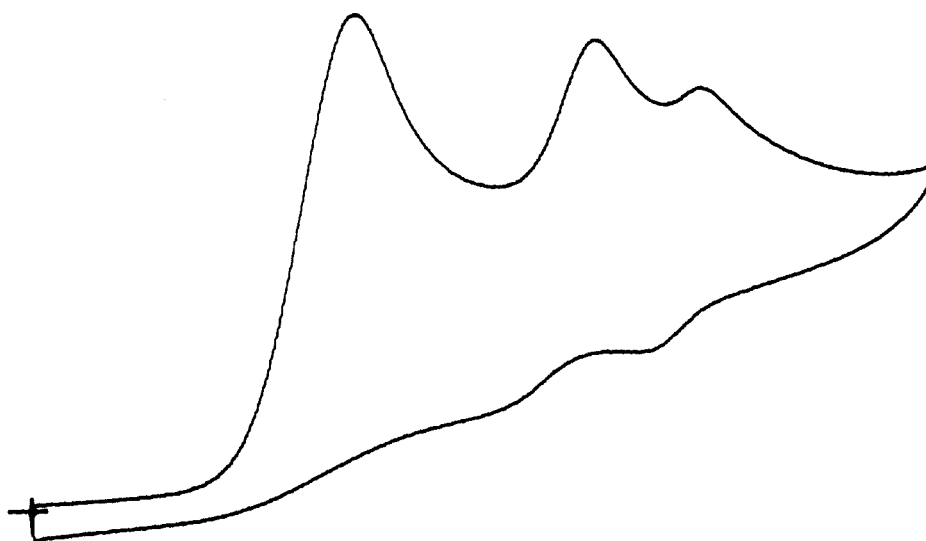


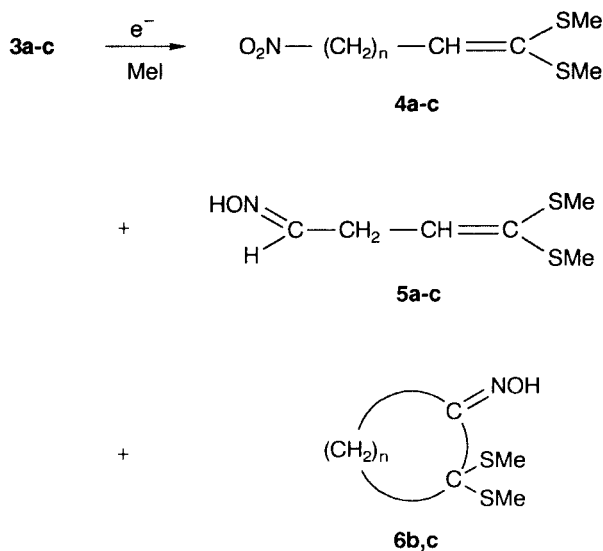
ABBILDUNG 1 Kathodisches Cyclovoltammogramm von **3e** ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol.  $L^{-1}$ ); Potentialbereich 0.00 bis -1.70 V (gegen  $Ag/Ag^+/AgBr/-0.1$  M  $Br^-$  in DMF; Sweepzeit 5 s).

sich bei unseren Arbeiten die Koelektrolyse mit einem Alkylierungsmittel bewährt hat, wurde bei der Reaktion Iodmethan oder Dimethylsulfat zugefügt. Es wurde unter potentiostatischen Bedingungen gearbeitet, wobei jeweils ein Potential wenig oberhalb der ersten Reduktionsstufe eingestellt wurde.

Zunächst wurde der Dithioester **3a** in Gegenwart von Iodmethan elektrolysiert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ergab zwei Produkte: 1,1-Bis(methylthio)-4-nitro-1-buten (**4a**) und 4,4-Bis(methylthio)-3-butenal-oxim (**5a**), wobei das letztere laut  $^1H$ -NMR-Spektrum ein 1:1 Gemisch von *E*- und *Z*-Isomerem darstellte. In den beiden Produkten ist aus der Dithioesterfunktion ein Keten-S,S-acetal entstanden. Ein solches Acetal ist kein Reduktionsprodukt, sondern es entsteht durch eine eher unerwünschte Nebenreaktion. In der Umgebung der Kathode herrschen unvermeidlich basische Bedingungen, wobei der aliphatische Dithioester in  $\alpha$ -Position deprotoniert wird. Eine anschließende Alkylierung des Enthiolats führt dann zum Keten-S,S-acetal, eine in der Literatur beschriebene Reaktion.<sup>13,14</sup>

Vermutlich wird der Dithioester **3a** unter den herrschenden Bedingungen rasch in das Dithioacetal **4a** übergeführt, das an der Nitrogruppe reduziert wird und in das Oxim **5a** übergeht.

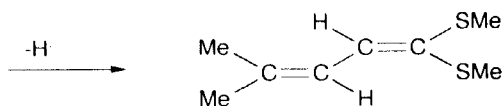
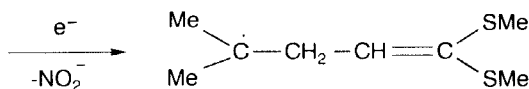
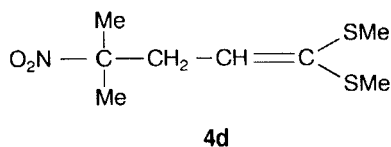
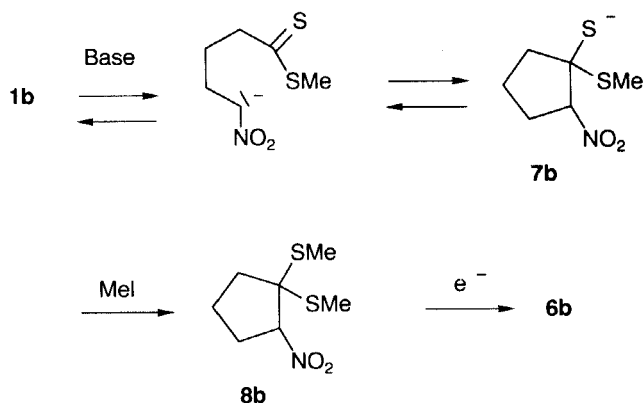
Der Dithioester **3b** wurde ebenfalls in Gegenwart von Iodmethan reduziert. Die chromatographische Aufarbeitung ergab drei Produkte, das homologe Nitro-keten-S,S-acetal **4b**, das entsprechende Oxim-keten-S,S-acetal **5b** und ein cyclisches Produkt, das 2,2-Bis(methylthio)cyclopentanon-oxim **6b**. Analog ergab der Dithioester **3c** nach Koelektrolyse mit Dimethylsulfat die Nitroverbindung **4c**, das acyclische Oxim **5c** und das isocyclische Oxim **6c**.



Eine Bildung von **4b** und **4c** sowie **5b** und **5c** entspricht den Ergebnissen der vorigen Elektrolyse, während die Bildung der Cycloalkanon-Derivate **6** erklärungsbedürftig ist. Wir nehmen zur Bildung von **6b** folgenden Mechanismus an. Zunächst wird das Edukt in  $\alpha$ -Position zur Nitrogruppe deprotoniert. Das Carbanion kann dann intramolekular die Thiocarbonylgruppe angreifen unter Bildung des Anions **7b**. Soweit entspricht der Ablauf einer Dieckmann-Kondensation. Das Anion **7b** wird mit Iodmethan unter Bildung von **8b** abgefangen. Anschließende Reduktion der Nitro-gruppe ergibt das cyclische Oxim **6b**.

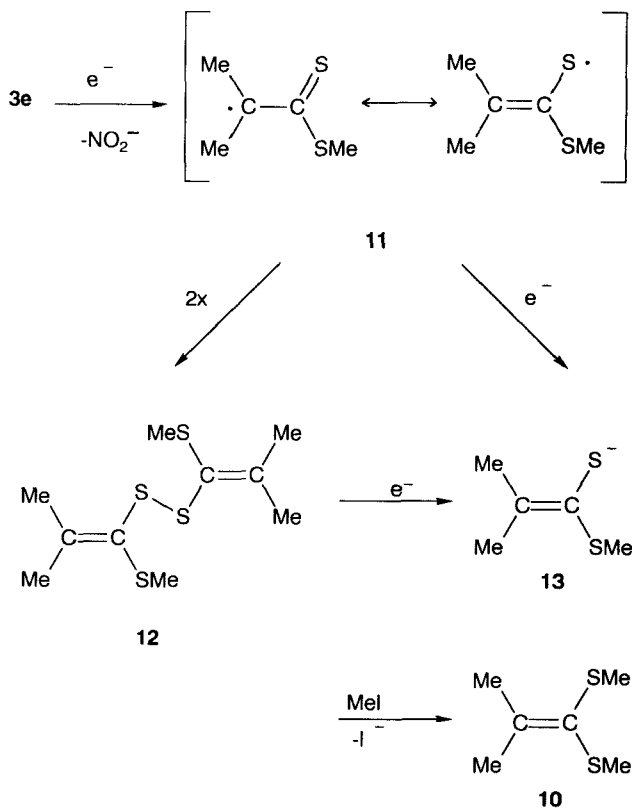
Die Reduktion des Dithioesters **3d** war von Interesse, weil hier eine Oximbildung nicht mehr möglich war. Iodmethan diente als Alkylierungsmittel. Nach der Elektrolyse konnte nur ein Produkt isoliert werden, das 4-Methyl-1,1-bis(methylthio)-1,3-pentadien (**9**), wobei die Ausbeute bei 20% lag.

Die Bildung des Diens **9** ist wegen des völligen Stickstoffverlustes zunächst überraschend. Vermutlich bildet sich aus dem Dithioester zuerst, analog zu den vorigen Elektrolysen, das Dithioacetal **4d**, das dann zum Radikalanion reduziert wird. In der Literatur ist beschrieben, daß die Radikalanionen von tertiären Nitroverbindungen relativ instabil sind und unter Nitrit-Abspaltung in Alkylradikale übergehen.<sup>15-17</sup> Dies passiert offensichtlich auch bei **4d**. Das durch Zerfall von **4d**<sup>-</sup> gebildete Homoallylradikal stabilisiert sich schließlich durch Abspaltung eines Wasserstoffradikals und Bildung von **9**.

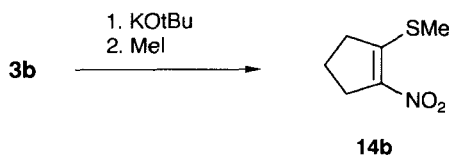


9

Schließlich wurde der Dithioester **3e** in Gegenwart von Iodmethan elektrolysiert. Es wurde wiederum nur ein Produkt isoliert, das in der Literatur bekannte 1,1-Bis(methylthio)-2-methylpropen **10**.<sup>18</sup> Berücksichtigt man den oben erwähnten Mechanismus, so läßt sich die Bildung dieses Keten-S,S-acetals leicht erklären. Aus dem Dithioester **3e** entsteht über das Radikalanion und Nitrit-Abspaltung das Radikal **11**. Dieses kann entweder direkt zum Enthiolat-Ion **13** reduziert worden sein oder auf dem Umweg über das Disulfid **12**. In der Bilanz handelt es sich um eine Zweielektronen-Reduktion, was auch mit den elektroanalytischen Meßergebnissen übereinstimmt. Ursprünglich sollte die Elektrolyse dieses Dithioesters Aufschluß darüber geben, welche von beiden funktionellen Gruppen reduziert wird. Dieser Vertreter war hergestellt worden, weil bei ihm keine Nebenreaktionen durch acide Protonen mehr möglich sind. Aber auch hier geht das Molekül wieder eine alternative Reaktion ein, die Nitrit-Abspaltung, so daß die Beantwortung der diskutierten Frage letztlich wieder nicht möglich ist.



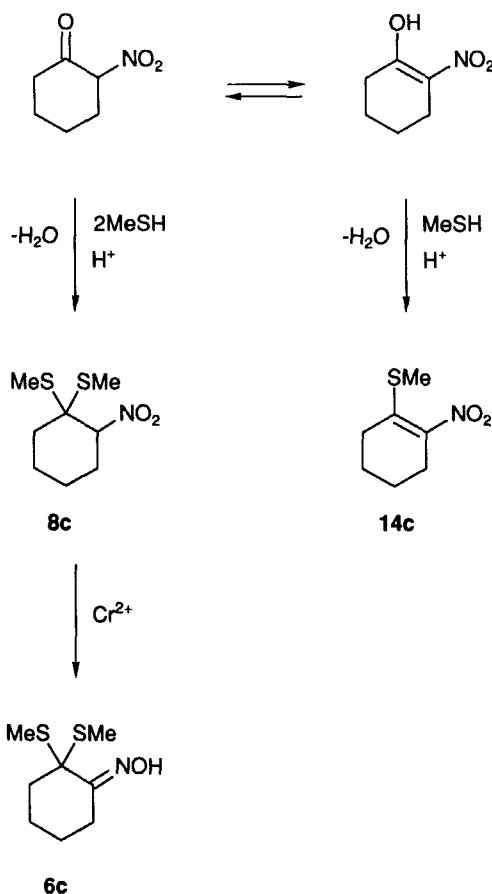
Bei der Elektrolyse des Dithioesters **3b** war ein Ringschluß zum Cyclopentanon-Derivat **6b** erfolgt. Es sollte nun überprüft werden, ob eine solche Cyclisierung auch ohne Elektrolyse stattfinden kann. Nach dem oben diskutierten Mechanismus sollte bei Behandlung des Dithioesters mit Base und Iodmethan die Nitroverbindung **8b** entstehen. Wir haben dementsprechend den Dithioester **3b** in THF zunächst mit Kalium-*tert*-butanolat und dann mit Iodmethan umgesetzt. Dabei wurde nur ein Reaktionsprodukt isoliert, und zwar das bisher nicht beschriebene 1-Methylthio-2-nitrocyclopenten **14b**, ein gelber Feststoff. Ganz analog wurde der homologe Dithioester **3c** umgesetzt. Dabei wurde das entsprechende Cyclohexen **14c** gefunden.



Die Bildung von **14** läßt sich folgendermaßen erklären. Zunächst entsteht aus **3b** durch Deprotonierung und Ringschluß wie bei der Elektroreduktion das Anion **7b**. Dieses kann durch Abspaltung von Methanthiolat in ein Enthiol übergehen, das mit Iodmethan zum Vinylsulfid **14** reagiert. Möglicherweise entsteht **14b** aber auch direkt aus **8b** durch Eliminierung von Methanthiol.



Das Oxim **6c** war bei der Elektrolyse von **3c** nur in geringer Menge erhalten worden. Um die Struktur abzusichern, sollte die Verbindung auf unabhängigem Wege dargestellt werden. Zunächst wurde Cyclohexanon nach Literaturvorschrift<sup>19</sup> durch Umsetzung mit Isobutylnitrat in 2-Nitrocyclohexanon übergeführt. Die anschließende säurekatalysierte Umsetzung mit Methanthiol sollte dann aus dem Keton das entsprechende Dithioacetal **8c** ergeben. Tatsächlich wurde neben **8c** aber noch ein weiteres Produkt erhalten, das Vinylsulfid **14c**. Nitrocyclohexanon liegt in Lösung teils in der Ketoform, teils in der Enolform vor, wie aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu ersehen ist. Man kann vermuten, daß sich **14c** aus dem Enol gebildet hat. Als letzte Stufe sollte dann die Nitroverbindung **8c** zum Oxim reduziert werden. Eine Reduktion mit Natriumthiosulfat, wie in der Literatur für Nitrocyclohexanon beschrieben,<sup>20</sup> gelang nicht. Eine Umsetzung mit Chrom(II)chlorid<sup>21</sup> war schließlich erfolgreich und ergab das gewünschte Oxim **6c**. Es stimmte in allen spektroskopischen Daten mit dem bei der Elektrolyse erhaltenen Produkt überein.



#### EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. -IR-Spektren: Perkin-Elmer 399, 599 und 1720X. -<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP80, AC250P und WH270 (Deuteriochloroform als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als interner Standard). -<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WM250P, WH270 und WH400. -

-Massenspektren: Finnigan MAT 311A. -Elektroanalytik: Polarographiestand Metrohm E354, Bruker Polarograph 310, mit Schreiber Hewlett-Packard HP 7040A, Referenzelektrode Silberdraht in DMF/0,1 mol Tetrapropylammoniumbromid (Potentialverschiebung gegenüber der GKE  $-0,52$  V).

#### Ausgangsverbindungen

**4-Nitrobuttersäuremethylester und 4-Methyl-4-nitrovaleriansäure (1d)** wurden nach Literaturvorschrift aus Acrylsäuremethylester und Nitromethan<sup>8</sup> bzw. 2-Nitropropan<sup>10</sup> hergestellt. **5-Bromvaleriansäureethylester** und **6-Bromcapronsäureethylester** wurden käuflich erworben (Merck). **2,4-Bis(methylthio)-1,3-dithio-1,3,2,4-dithia- $\lambda^5$ ,  $\lambda^5$ -diphosphetan (2)** ("Davys Reagens") wurde nach Literaturvorschrift<sup>7</sup> hergestellt.

**4-Nitrobuttersäure (1a):** Die Verseifung des 4-Nitrobuttersäure-methylesters mit 0,1 N Natronlauge ergab die Carbonsäure als gelbes, im Kühlschrank erstarrendes Öl. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit Lit.<sup>22</sup> überein.

**5-Nitrovaleriansäure (1b):** 5-Bromvaleriansäureethylester wurde nach Analogvorschrift<sup>9</sup> mit Natriumnitrit in den 5-Nitrovaleriansäureethylester übergeführt. 25 g Bromverbindung ergaben 8,5 g Nitroverbindung (42%). 8,5 g des Esters wurden mit 0,5 N Natronlauge verseift (24 h bei 65°C) und ergaben 5,5 g (78%) **3b** als schwach gelbliches Öl. -IR (Film):  $\nu = 2400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  (OH), 2930, 1705 (C=O), 1540 (NO<sub>2</sub>), 1430, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1220, 1150. -<sup>1</sup>H-NMR (80 MHz):  $\delta = 1.56\text{--}2.23$ , (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 4.42 (t, 2H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 8.88 (s, 1H, OH).

**6-Nitrocaprinsäure (1c):** Aus 24.8 g (0.11 mol) 6-Bromcapronsäureethylester wurde nach Analogvorschrift<sup>9</sup> 6-Nitrocaprinsäureethylester hergestellt; Ausb. 10,3 g (49%). Verseifung mit 0,5 N Natronlauge bei 65°C ergab **1c** als nahezu farbloses, im Kühlschrank kristallisierendes Öl. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit Lit.<sup>23</sup> überein.

**Nitrodithioester 3a–d:** Die Umsetzung der Carbonsäuren **1** mit **2** erfolgte entsprechend der Literaturvorschrift.<sup>7</sup> Die Ansätze wurden jeweils nur wenige Minuten zum Rückfluß erhitzt. Sowie der Ansatz eine tiefdunkelrote Färbung angenommen hatte, wurde das Erhitzen eingestellt. Nach dem Abkühlen wurde durch eine Fritte filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen. Das Rohprodukt wurde zur Vorreinigung mit Petrolether/Ethylacetat über SiO<sub>2</sub> filtriert.

**4-Nitro-dithiobuttersäure-methylester (3a):** 10.0 g (0.075 mol) **1a** wurden mit 11.78 (0.041 mol) **2** umgesetzt. Nach der Kieselgelfiltration wurde das Rohprodukt an der Quecksilberdiffusionspumpe destilliert. Ausb. 4.8 g (36%) orangefarbenes Öl, Sdp. 87°C/0.04 Torr. -IR (Film):  $\nu = 2900\text{ cm}^{-1}$ , 1540 (NO<sub>2</sub>), 1425, 1380 (NO<sub>2</sub>), 1220, 1200, 1150, 930, 860. -<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz):  $\delta = 2.50\text{--}2.60$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.12 (t, 2H, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CS), 4.46 (t, 2H, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). -<sup>13</sup>C-NMR (68 MHz):  $\delta = 19.9, 27.5, 47.0, 73.9, 235.6$  (CS). -MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179(0.5) [M<sup>+</sup>], 131(73), 102(19), 91(100) [MeSCS<sup>+</sup>], 85(61), 45(67). C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (179.3) Ber. C 33.50; H 5.06; N 7.81; S 35.78. Gef. C 33.57; H 5.16; N 7.58; S 35.69.

**5-Nitro-dithiovaleriansäure-methylester (3b):** 5.4 g (0.037 mol) **1b** wurden mit 6.0 g (0.021 mol) **2** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel CHCl<sub>3</sub>) und dann destilliert. Ausb.: 2.2 g (30%) orange Öl, Sdp. 140°C/0.4 Torr. -IR (Film):  $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$ , 2910, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1430, 1375 (NO<sub>2</sub>), 1190, 1145, 950, 880. -<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta = 1.92\text{--}2.00$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.03–2.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.08 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CS), 4.40 (t, 2H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). -<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz):  $\delta = 19.9, 26.1, 27.1, 50.1, 75.0, 237.4$  (C=S). MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 193(51) [M<sup>+</sup>], 147(100) [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>], 145(62), [M<sup>+</sup>-HSMel], 99(76), 71(60). C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (193.3) Ber. C 37.28; H 5.74; N 7.25; S 33.18. Gef. C 37.53; H 5.93; N 7.11; S 33.20.

**6-Nitro-dithiocaprinsäure-methylester (3c):** 6.8 g (0.047 mol) **1c** wurden mit **2** (10% Überschuß) umgesetzt. Nach einer Kieselgelfiltration wurde das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum destilliert. Da das orange Destillat noch mit Thiolester verunreinigt war, wurde es säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether/Ethylacetat 6:1). Ausb.: 1.6 g (18%) orange Öl, Sdp. 110°C/0.15 Torr. -IR (Film):  $\nu = 2900\text{ cm}^{-1}$ , 1540 (NO<sub>2</sub>), 1420, 1370 (NO<sub>2</sub>), 1180 (C=S), 950, 900, 720. -<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz):  $\delta = 1.32\text{--}1.53$  (m, 4H), 1.84–2.09 (m, 2H), 2.63 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.06 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CS), 4.43 (t, 2H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). -<sup>13</sup>C-NMR (68 MHz):  $\delta = 19.5, 24.8, 26.5, 29.7, 50.6, 74.9, 238.3$  (C=S). -MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 207(17) [M<sup>+</sup>], 192(22) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 161(56) [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>], 131(31) [M<sup>+</sup>-MeSH-NO<sub>2</sub>], 106(75), 71(100). C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (207.3) Ber. C 40.55; H 6.32; N 6.76; S 30.93. Gef. C 40.54; H 6.41; N 6.54; S 30.93.

**4-Methyl-4-nitro-dithiopentansäure-methylester (3d):** 6.0 g (0.037 mol) **1d** wurden 2 min mit **2** (10% Überschuß) unter Rückfluß erhitzt. Nach Kieselgelfiltration wurde der Dithioester destilliert. Das orange Destillat bestand gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu 80% aus dem gewünschten Dithioester und zu 20% aus dem entsprechenden Thiolester. SC-Trennung (Toluol/CHCl<sub>3</sub> 1:1) ergab 1,3 g (17%) reinen

Dithioester **3d**. -IR (Film):  $\nu$  = 2975  $\text{cm}^{-1}$ , 2910, 1525 ( $\text{NO}_2$ ), 1390, 1365, 1340 ( $\text{NO}_2$ ), 1245, 1220, 1040, 950, 900.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta$  = 1.64 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36–2.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.94–3.03 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CS}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (270 MHz):  $\delta$  = 19.6, 25.4, 40.7, 45.6, 87.0, 235.8 ( $\text{C}=\text{S}$ ). -MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 177(26) [ $\text{M}^+ - \text{NO}$ ], 161(52) [ $\text{M}^+ - \text{NO}_2$ ], 129(11) [ $\text{M}^+ - \text{NO-HSMe}$ ], 113(100) [ $\text{M}^+ - \text{NO}_2\text{-HSMc}$ ], 91(38), 79(76), 55(82), 41(86).  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$  (207.3) Ber. C 40.55; H 6.32; N 6.76; S 30.93. Gef. C 40.49; H 6.32; N 6.76; S 30.93.

**2-Methyl-2-nitro-dithiopropansäure-methylester (3e)**: Unter Stickstoff wurden 6,0 g (0.053 mol) Kalium-*tert*-butanolat in ca. 80 ml abs. THF suspendiert. Unter Rühren wurden 4,9 g (0.055 mol) 2-Nitropropan, gelöst in 30 ml THF, langsam zugetropft, wobei ein voluminöser weißer Niederschlag ausfiel. Dann wurden 4,4 g (3.5 ml, 0.058 mol) Kohlenstoffdisulfid, ebenfalls in THF gelöst, zugetropft, wobei sich der Ansatz leicht gelb färbte. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden schließlich 11,4 g (5.0 ml, 0.080 mol) Iodmethan, gelöst in THF, zugetropft, und es wurde nochmals 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz hatte inzwischen eine orange Farbe angenommen. Das ausgefallene Kaliumiodid wurde abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es wurde zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene orangebraune Öl wurde durch SC gereinigt ( $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$  3:2). Es wurden 2,1 g (22%) orange Öl erhalten. Für die Elementaranalyse wurde eine kleine Probe im Kugelrohr bei 110°C/0,3 Torr destilliert. -IR (Film):  $\nu$  = 2990  $\text{cm}^{-1}$ , 2940, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1460, 1390, 1370, 1350 ( $\text{NO}_2$ ), 1220, 1100 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 1010, 980, 900.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta$  = 2.06 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.68 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz):  $\delta$  = 20.3, 27.9, 98.6, 230.7 ( $\text{C}=\text{S}$ ). MS (70 eV) (%):  $m/z$  = 179(1) [ $\text{M}^+$ ], 149(100) [ $\text{M}^+ - \text{NO}$ ], 138(8), [ $\text{M}^+ - \text{NO}_2$ ], 85(44).  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}_2$  (179.3). Ber. C 33.50; H 5.06; N 7.81; S 35.78. Gef. C 33.52; H 5.24; N 7.52; S 35.77.

**Elektrolysen**: Es wurde zunächst eine 0,2 M Lösung von Tetrapropylammoniumbromid in DMF in den Kathoden- und Anodenraum der Elektrolysezelle<sup>12</sup> gefüllt. Dann wurde der Dithioester in der Katholytlösung aufgelöst, und nach Beginn der Elektrolyse wurde Iodmethan oder Dimethylsulfat zugesetzt. Die Elektrolysen wurden an einer Hg-Kathode potentiostatisch durchgeführt, wobei stets ein Potential gewählt wurde, das wenig oberhalb der ersten Reduktionsstufe lag (siehe Tabelle I). Nach beendeter Elektrolyse wurde der meist dunkel gefärbte Katholyt abgetrennt, mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgetrennt.

**Elektroreduktion von (3a)**: 1,4 g (0.008 mol) **3a** wurden in 30 ml DMF in Gegenwart von 2,8 g (0.025 mol) Iodmethan reduziert. Potential: -0,85 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{AgBr}/\text{DMF}$ ). -Ladungsverbrauch: 2 Faraday. SC mit Petroether/Ethylacetat 3:1.

1. Fraktion: **1,1-Bis(methylthio)-4-nitro-1-buten (4a)**. Ausb.: 280 mg (18%) orange Öl. -IR (Film):  $\nu$  = 2900  $\text{cm}^{-1}$ , 1540 ( $\text{NO}_2$ ), 1430, 1370 ( $\text{NO}_2$ ), 1270, 1100, 1040, 950, 710.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz):  $\delta$  = 2.28 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 3.05 (quart., 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.43 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ ), 5.72 (t, 1H,  $\text{C}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz):  $\delta$  = 16.5, 16.6, 28.0, 74.3, 124.4, 138.2. -MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 193(2) [ $\text{M}^+$ ], 167(10), 151(100), 105(88), 77(60).  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$  (193.29). Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung wurde keine befriedigende Elementaranalyse erhalten. Beim Versuch, das Öl zur weiteren Reinigung zu destillieren (80°C/10<sup>-2</sup> Torr), wurde ein neues Produkt gebildet, das aber nicht aufgeklärt werden konnte.

2. Fraktion: **4,4-Bis(methylthio)-3-butenal-oxim (5a)**. *E* und *Z*-Isomerengemisch: Ausb.: 370 mg (26%) orange Öl. -IR (Film):  $\nu$  = 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$  (breit, OH), 2980, 1550, 1430, 970, 940, 740.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta$  = 2.29 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 3.29 und 3.44 (je dd;  $J_1$  = 5.5 Hz;  $J_2$  = 7.3 Hz; zusammen 2H), 5.78 und 5.84 (je t;  $J$  = 7.3 Hz; zusammen 1H,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 6.71 und 7.38 (je t;  $J$  = 5.5 Hz; zusammen 1H,  $\text{N}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz):  $\delta$  = 16.7, 27.0 und 30.9, 125.6 und 126.2, 136.6, 149.1 und 149.2.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$  (177.3). Die Substanz ist zersetzlich und färbt sich beim Stehen rasch dunkel. Deshalb wurde keine Elementaranalyse angefertigt.

**Elektroreduktion von (3b)**: 1,0 g (0.005 mol) **3b** wurden in 50 ml DMF mit 1,8 g (0.013 mol) Iodmethan reduziert. Potential: 0.75 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{AgBr}/\text{DMF}$ ). Ladungsverbrauch: 2.5 Faraday. -SC wie bei **3a**.

1. Fraktion: **1,1-Bis(methylthio)-5-nitro-1-pentan (4b)**. Ausb. 75 mg (7%) gelbes Öl. -IR (Film):  $\nu$  = 2940  $\text{cm}^{-1}$ , 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1440, 1385 ( $\text{NO}_2$ ), 1110, 970, 920, 740.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta$  = 2.04–2.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.28 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.40–2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.38 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ ), 5.78 (t, 1H,  $\text{C}=\text{CH}$ ). -MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 207(46) [ $\text{M}^+$ ], 190(24), 145(71) [ $\text{M}^+ - \text{Me-SMe}$ ], 132(72), 113(50), 61(100).  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$ . Ber. 207.0388. Gef. 207.0394 (MS).

2. Fraktion: **2,2-Bis(methylthio)cyclopentanon-oxim (6b)**. Ausb. 50 mg (5%, isoliert, spektroskop. 13%) farblose Kristalle. Schmp. = 103–104°C (Pentan). -IR (KBr):  $\nu$  = 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  (breit, OH), 2900–2980, 1430, 950, 940, 890, 745.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta$  = 1.95 (quint, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 6H,

SCH<sub>3</sub>), 2.21 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.97 (breit, 1H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz): δ = 12.8, 21.2, 26.1, 41.6, 63.2, 164.6 (C=N). -MS (70 eV) *m/z* (%) = 191(8) [M<sup>+</sup>], 144(100) [M<sup>+</sup>-SMe], 127(43) [M<sup>+</sup>-SMe-OH], 96(8), 71(14). C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> (191.3) Ber. C 43.95; H 6.85; N 7.32; S 33.52. Gef. C 44.09; H 6.71; N 7.20; S 33.39.

3. Fraktion: *5,5-Bis(methylthio)-4-pentenal-oxim (5b)*. *E*- und *Z*-Isomerengemisch. -Gelbes Öl (13%). -IR (Film): ν = 3100–3500 cm<sup>-1</sup> (breit, OH), 2930, 1580, 1430, 1315, 930. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): δ = 2.27 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.43–2.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.85 (t, 1H, C=CH), 6.72 und 7.43 (je t, zusammen 1H, N=CH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz): δ = 14.2 und 16.8, 26.9 und 27.4, 29.2 und 29.8, 131.7 und 132.0, 134.3 und 137.0, 151.0 und 151.5. -MS (70 eV): *m/z* (%) = 191(4) [M<sup>+</sup>], 174(55) [M<sup>+</sup>-OH], 173(30) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 133(100), 61(52).

**Elektroreduktion von (3c).** 1.0 g (0.005 mol) **4c** wurden in 50 ml DMF in Gegenwart von 1.1 g (0.0084 mol) Dimethylsulfat reduziert. Potential: -1.1 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>/AgBr/DMF). Ladungsverbrauch: 2.2 Faraday. Sc-Trennung des Rohprodukts mit PE/EE 3:1.

1. Fraktion: *1,1-Bis(methylthio)-6-nitro-1-hexen (4c)*: Ausb. 9% (spektroskop.) gelbes Öl. -IR (Film): ν = 2900 cm<sup>-1</sup>, 2840, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1420, 1360 (NO<sub>2</sub>), 1000, 940, 850. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): δ = 1.47–1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.00–2.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.38–2.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 5.82 (t, 1H, C=CH). -MS (70 eV): *m/z* (%) = 221(44) [M<sup>+</sup>], 158(15), 133(100), 61(69).

2. Fraktion: *2,2-Bis(methylthio)cyclohexanon-oxim. (6c)*: Ausb. 25 mg (3%, isoliert; spektroskop. 15%) gelbliche Kristalle. Schmp. = 131–132°C -IR (KBr): ν = 3200–3400 cm<sup>-1</sup> (breit, OH), 2940, 2856, 1648, 1435, 993, 908. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz): δ = 1.62–1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72–1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.00 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 2.21 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 9.2 (breit, 1H, OH). -MS (70 eV): *m/z* (%) = 205(6) [M<sup>+</sup>], 158(100) [M<sup>+</sup>-SMe], 141(33), 140(26), 126(12), 67(17), 55(22).

3. Fraktion: *6,6-Bis(methylthio)-5-hexenal-oxim (5c)*. *E*- und *Z*-Isomerengemisch, Ausb. 90 mg (9%, isoliert; spektroskop. 22%) gelbes Öl. IR (Film): ν = 3250 cm<sup>-1</sup> (breit, OH), 2900, 1650 (schwach, C=N), 1590, 1425, 1300, 940, 900. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): δ = 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.87 und 5.89 (je t, zusammen 1H, N=CH), 9.0–9.2 (s, breit, 1H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz): δ = 16.7, alle anderen Signale treten paarweise auf: 24.5, 25.3, 25.7, 26.8, 27.5, 28.9, 133.6, 133.7, 133.8, 151.5 und 152.0. -MS (70 eV): *m/z* (%) = 205(2) [M<sup>+</sup>], 187(43) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 140(26) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-Mes], 133(100).

**Elektroreduktion von 3d:** 1.0 g (0.005 mol) **3d** wurden in 50 ml DMF in Gegenwart von 1.8 g (0.013 mol) Iodmethan reduziert. Potential: -0.75 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>/AgBr/DMF). Ladungsverbrauch: 2.5 Faraday, SC-Trennung: Zunächst mit Petroether/Ethylacetat 3:1, dann mit CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub> 1:1. Es wurde nur *4-Methyl-1,1-bis(methylthio)-1,3-pentadien (9)* erhalten. Ausb. 80 mg (13%, isoliert, spektroskop. 20%) gelbes Öl. -IR (Film): ν = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2900, 1630, 1430, 1375, 890, 850. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz): δ = 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.38 (d, J = 11 Hz, zusätzliche d-Feinaufspaltung mit J = 2 Hz, 1 H, C=CH), 6.63 (d, J = 11 Hz, 1H, C=CH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz): δ = 17.0, 17.2, 26.3, 122.0, 129.0, 131.6, 137.0. -MS (70 eV): *m/z* (%) = 174(40) [M<sup>+</sup>], 159(100), [M<sup>+</sup>-Me], 144(8) [M<sup>+</sup>-2Me], 126(4), [M<sup>+</sup>-HSMe], 112(52), [M<sup>+</sup>-Me-SMe]. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (174.3) Ber. C 55.12; H 8.09. Gef. C 55.87; H 8.16.

**Elektroreduktion von (3e):** 1.1 g (0.006 mol) **3e** wurden mit 2.2 g (0.015 mol) Iodmethan in 50 ml DMF elektrolisiert. Potential: -0.70 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>/AgBr/DMF). Ladungsverbrauch: 2.3 Faraday. Das Rohprodukt wurde wäbrig aufgearbeitet. Mehrfache Extraktion mit Pentan ergab ein einheitliches Produkt: *2-Methyl-1,1-bis(methylthio)propen (10)*. Ausb. 0.20 g (27%) gelbes Öl. -IR (Film): ν = 2990 cm<sup>-1</sup>, 2920, 1690, 1435, 1370, 1080, 970, 890. -Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit der Lit. 18 überein.

**Umsetzung von 3b mit Kalium-tert-butanolat/Iodmethan:** Unter N<sub>2</sub> wurden 193 mg (0.001 mol) **3b** in 10 ml abs. THF gelöst. Dann wurden 112 mg (0.001 mol) KOtBu, gelöst in 10 ml THF, zuge tropft, wobei sich die Farbe von gelb nach karminrot veränderte. Zu der schließlich braunen Suspension wurden 0.23 g (0.10 ml, 0.0016 mol) Iodmethan in 5 ml THF getropft, wobei sich der Ansatz wieder aufhellte und schließlich eine zitronengelbe Farbe behielt. Die gelbe Suspension wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand in Wasser/Diethylether aufgenommen. Die wäbrige Phase wurde noch zweimal ausgeethert. Aus der etherischen Lösung wurden nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels 100 mg gelber Feststoff erhalten. Dieses Rohprodukt wurde durch PSC gereinigt (CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub>). *1-Methylthio-2-nitro-cyclopenten (14b)*: Ausb. 30 mg (19%) gelber Feststoff; Schmp.: 114°C. -IR (KBr): ν = 2900 cm<sup>-1</sup>, 1550 (NO<sub>2</sub>), 1440, 1420, 1320, 1300, 1090. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz): δ = 2.08 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (68 MHz): δ = 15.5, 20.5, 31.3, 36.2, 141.5, 158.5 -MS (70 eV): *m/z* (%) = 159(100) [M<sup>+</sup>], 112(75) [M<sup>+</sup>-SMe], 97(47), 65(60). C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S (159.2). Ber. C 45.27; H 5.70; N 8.80; S 20.14. Gef. C 45.28; H 5.67; N 8.62; S 20.21.

Umsetzung von **3c** mit Kalium-*tert*-butanolat: 207 mg (0.001 mol) **1c** und 112 mg (0.001 mol) KOtBu wurden analog **3b** zu 1-Methylthio-2-nitro-cyclohexen (**14c**) umgesetzt. Ausb. 45 mg (26%) gelbliche Kristalle, Schmp. 156°C (CHCl<sub>3</sub>/Hexan). -IR (KBr):  $\nu$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 1570 (NO<sub>2</sub>), 1450, 1430, 1290, 1005. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 1.73–1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.56–2.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz):  $\delta$  = 15.2 (SMe), 21.6, 22.5, 26.9, 30.3, 140.8, 153.5. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (173.2) Ber. C 48.53; H 6.40; N 8.09; S 18.51. Gef. C 48.62; H 6.43; N 8.04; S 18.67.

Unabhängige Darstellung von 2,2-Bis(methylthio)cyclohexanon-oxim. (**6c**): In Analogie zu Literaturvorschriften von R. E. Kohrman und G. A. Berchtold<sup>24</sup> sowie M. Node und Mitarb.<sup>25</sup> wurden 4.50 g (0.032 mol) 2-Nitrocyclohexanon<sup>19</sup> in 55 ml trockenem Toluol unter N<sub>2</sub> und Kühlung (Aceton/Trockeneis, Rückflußkühler mit ca. –50°C) mit 4.9 g (0.101 mol) Methanthiol umgesetzt. Dann wurde 2 h HCl-Gas eingeleitet. Der nach Abdampfen des Toluols verbleibende Rückstand wurde in Diethylether gelöst und mit NaCl-Lösung gewaschen. Nach Abdampfen des Ethers verblieb ein Öl, das nach Überschieben mit wenig 2-Propanol bei –20°C durchkristallisierte. Ausb. 4.37 g (83%), 1,1-Bis(methylthio)-2-nitrocyclohexan (**8c**), Schmp. 48–49°C. Eine analysenreine Probe von Schmp. 52–53°C erhielt man durch Umkristallisieren aus 2-Propanol. -IR (KBr):  $\nu$  = 3440 cm<sup>-1</sup> (b, OH), 2948, 1547 (NO<sub>2</sub>), 1454, 1368 (NO<sub>2</sub>), 1354. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 1.50 (mc, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (mc, 3H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (mc, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.20 (mc, 3H, CH<sub>2</sub>), 4.75 (dd, J = 6 Hz/9 Hz, 1H, CHNO<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz):  $\delta$  = 11.44 (CH<sub>3</sub>), 11.49 (CH<sub>3</sub>), 20.76 (CH<sub>2</sub>), 21.19 (CH<sub>2</sub>), 27.28 (CH<sub>2</sub>), 32.15 (CH<sub>2</sub>), 59.74 (Cq), 89.99 (CHNO<sub>2</sub>). C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (221.3). Ber. C 43.41; H 6.83; N 6.33; S 28.97. Gef. C 43.57; H 6.75; N 6.39; S 29.24.

Bei einer Wiederholung des Ansatzes konnten aus dem zunächst öligen Rohprodukt gelbe Kristalle abgetrennt werden. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von 1-Methylthio-2-nitrocyclohexen (**14b**) überein. Ausb. 100 mg (2%). 0.50 g (0.0024 mol).

**8c** wurden analog zur Vorschrift von J. R. Hanson und T. D. Organ<sup>21</sup> mit einer aus 12 g (0.23 mol) Chrom(III)-chlorid und einem großen Überschuß an Zink erhaltenen blauen Chrom(II)-Lösung zu 2,2-Bis(methylthio)cyclohexanonoxim (**6c**) reduziert. Ausb. 0.25 g (54%) fahlgelbe Kristalle, Schmp. 105–107°C. Gemäß IR- und NMR-Daten war die Substanz mit dem bei der Elektrolyse von **1c** erhaltenem Produkt identisch. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (205.3) Ber. C 46.79; H 7.36; N 6.82; S 31.23. Gef. C 46.58; H 7.21; N 6.54; S 29.89.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen. B. W. dankt der Freien und Hansestadt Hamburg für ein Promotionsstipendium.

## LITERATUR

1. Elektroreduktion organischer Verbindungen, 21. Mitteilung. - 20. Mitteilung: J. Hoffmann und J. Voß, *Chem. Ber.*, **125**, 1415 (1992).
2. B. Wollny, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1989.
3. In Teilen vorgetragen auf dem "XIII. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur," Odense, Dänemark, 1988; vgl. auch Lit.<sup>26</sup>
4. E. Freund, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **52**, 542 (1919).
5. R. Gompper und H. Schaefer, *Chem. Ber.*, **100**, 591 (1967).
6. H. Davy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 457.
7. H. Davy und P. Metzner, *J. Chem. Res.*, (S) **1985**, 272; *J. Chem. Res.*, (M) **1985**, 2701.
8. N. J. Leonard und D. L. Felley, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2537 (1950).
9. *Organikum*, 16. Aufl., S. 209, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986.
10. R. B. Moffett, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. IV, S. 652, Wiley, New York, 1973.
11. Allied Chemical & Dye Corp. (E. E. Gilbert und H. Weinberger, Erf.), U.S. 2,495,322 (24. Jan. 1950) [*Chem. Abstr.*, **44**, 3203 b (1950)].
12. L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß und G. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 461.
13. L. Kistenbrügger und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 472.
14. E. Schaumann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Klamann, Ed.), 4. Aufl., Bd. E 11/2, S. 280, Thieme, Stuttgart, 1985.
15. H. Lund in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, H. Lund, Eds.) 2. Aufl., S. 288, M. Dekker Inc., New York, 1983.
16. A. K. Hoffmann, W. G. Hodgson, D. L. Maricle und W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 631 (1964).
17. J. O. Metzger in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Regitz-Giese, Eds.), 4. Aufl., Bd. E 19a, S. 60, bes. 122, Thieme, Stuttgart 1989.
18. T. Okuyama, S. Kawao und T. Fueno, *J. Org. Chem.*, **49**, 85 (1984).
19. H. Feuer und P. M. Pivawer, *J. Org. Chem.*, **31**, 3152 (1966).
20. H. Metzger in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd.

- 10/4, S. 7, bes. 136, Thieme, Stuttgart 1968.
21. J. R. Hanson und T. D. Organ. *J. Chem. Soc., (C)* **1970**, 1182.
  22. D. Seebach, T. Weller, G. Protschuk, A. K. Beck und M. S. Hoekstra, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 716, (1981).
  23. A. S. Matlack und D. S. Breslow, *J. Org. Chem.*, **32**, 1995 (1967).
  24. R. E. Kohrman und G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.*, **36**, 3971 (1971).
  25. M. Node, T. Kawabata, M. Fujimoto, K. Fuji, *Synthesis*, **1984**, 234.
  26. J. Voss, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **43**, 129 (1989). J. Voss in *Developments in the Organic Chemistry of Sulfur. Proceedings of the XIII. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur* (C. T. Pedersen, J. Becher, Ed.), S. 129, Gordon and Breach Science Publ., New York 1989.