

This article was downloaded by:

On: 30 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>

ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON DITHIOCARBONSÄUREESTERN ZU ISOTHIAZOLEN¹

Jürgen Voss^a; Peter Mischke^a; Gunadi Adiwidjaja^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, ^b Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Hamburg

To cite this Article Voss, Jürgen , Mischke, Peter and Adiwidjaja, Gunadi(1986) 'ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON DITHIOCARBONSÄUREESTERN ZU ISOTHIAZOLEN¹', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 27: 3, 261 — 274

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608072779

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608072779>

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.

ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON DITHIOCARBONSÄUREESTERN ZU ISOTHIAZOLEN¹

JÜRGEN VOSS,^{a*} PETER MISCHKE^a und GUNADI ADIWIDJAJA^b

*Institut für Organische Chemie^a der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6,*

*Mineralogisch-Petrographisches Institut^b der Universität Hamburg,
Grindelallee, D 2000, Hamburg 13*

(Received September 17, 1985; in final form November 4, 1985)

Electrolysis of alkyl arenedithioates **1** in acetonitrile with benzyl-triethyl-ammonium chloride as supporting electrolyte yields 5-aryl-4-cyano-3-methyl-isothiazoles **4**. A reaction path is discussed according to which the dithioesters **1** are chlorinated at the anode and subsequently react with 3-iminobutyronitrile (**6**), generated at the cathode, to form the isothiazoles **4**.

Die Elektrolyse aromatischer Dithiocarbonsäureester **1** in Acetonitril mit Benzyl-triethylammoniumchlorid als Leitsalz ergibt 5-Aryl-4-cyano-3-methylisothiazole **4**. Es wird ein Reaktionsverlauf diskutiert, wonach die Dithioester **1** an der Anode chloriert werden und dann mit kathodisch aus Acetonitril entstandenem 3-Iminobutyronitril (**6**) die Isothiazole **4** bilden.

EINLEITUNG

Während die elektrochemische Reduktion von Dithiocarbonsäureestern unter präparativen Gesichtspunkten von uns^{2,3} und anderen Arbeitsgruppen^{4,5} ausgiebig untersucht wurde, ist über ihre elektrochemische Oxidation bisher nichts bekannt geworden.⁶ Selbst polarographische oder cyclovoltammetrische Daten fehlen in der Literatur.

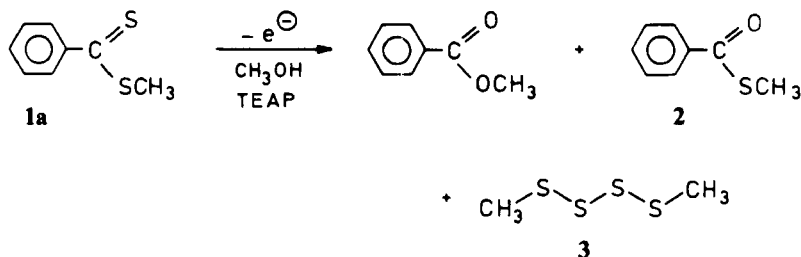
Wir haben daher—auch in der Hoffnung, präparativ interessante Produkte zu finden—Dithiobenzoesäuremethylester (**1a**) anodisch oxidiert. Dabei hat sich als erstes herausgestellt, daß diese Verbindung an der rotierenden Platinscheibenelektrode weder in Methanol noch in wasserfreiem Acetonitril mit Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP) als Leitsalz eine definierte voltammetrische Oxidationsstufe liefert, sondern lediglich das Fuß-Potential der Lösungsmittel-Leitsalz-Zersetzung, das bei ca. +1.5 V (vs. sce) lag, geringfügig in kathodischer Richtung verschiebt.

ELEKTROLYSEERGEBNISSE

Die trotz dieses negativen Befundes durchgeführte präparative Elektrooxidation von Dithiobenzoesäuremethylester (**1a**) in Methanol als Lösungsmittel lieferte

*Korrespondenzautor.

Benzoessäuremethylester (58%) neben 4% Thiobenzoessäure-S-methylester (2) und 32% Dimethyltetrasulfan (3). In Acetonitril entstanden 25% Benzoessäure, 15% 2 und 8% 3.



Diese enttäuschenden, trivialen Ergebnisse und die Tatsache, daß Dithioester mit Halogenen reagieren,⁷ veranlaßten uns, statt der schwer oxidierbaren Perchlorat-Leitsalzanionen Halogenid-Leitsalze einzusetzen. Tetraethylammoniumbromid (TEAB) lieferte ein komplexes Gemisch nicht identifizierbarer Substanzen. Nach Verwendung von Benzyl-triethyl-ammoniumchlorid (BTAC) in Acetonitril konnten wir dagegen dünnschichtchromatographisch ein neues Hauptprodukt nachweisen. Es ließ sich in reiner, kristalliner Form isolieren und war in einer Ausbeute von etwa 30% entstanden. Die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten sprachen für die Struktur des Isothiazols **4a**. Da jedoch der gefundene Schmelzpunkt 57°C von der Literaturangabe^{8,9} 73.5–76°C abwich und wir die isomere Thiazolstruktur **5**

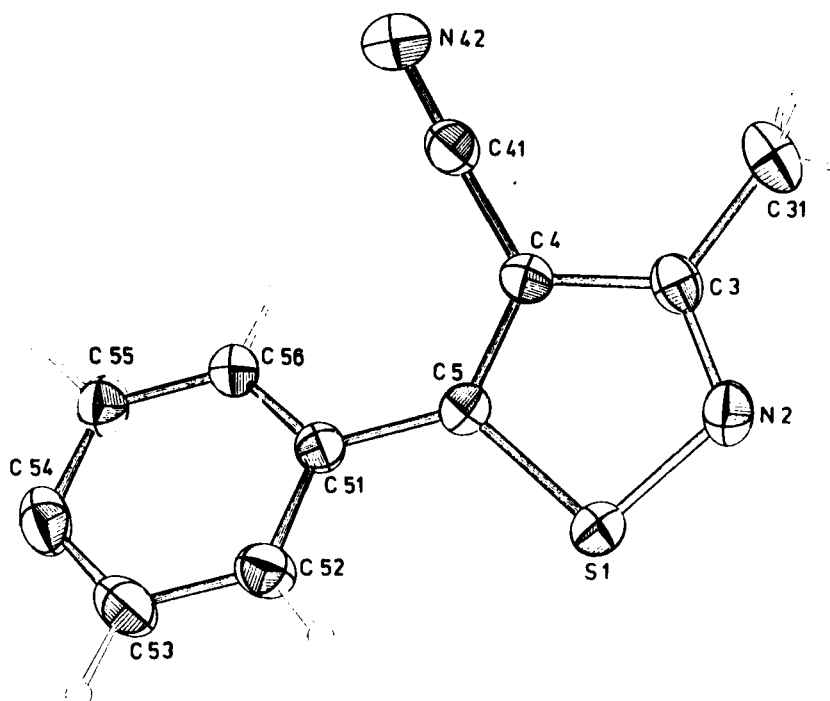
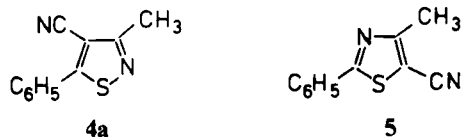


ABBILDUNG 1 ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von **4a**.

nicht von vornherein ausschließen konnten, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die die Isothiazolstruktur **4a** bestätigte. Bei späteren Kristallisationsversuchen erhielten wir **4a** auch in der höher schmelzenden Form, so daß ein Fall von Dimorphie vorliegen muß. Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung von **4a**. Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle I zusammengestellt.



Der Isothiazolring mit dem Cyanosubstituenten ist wie zu erwarten völlig eben, während der Benzolring um 34,7° gegen diese Ebene verdreht ist. Die geometrischen Parameter im **4a**-Molekül stimmen mit Literaturangaben z.B. für 1,2-Benzisothiazol-3-yl-methyl-ketoxim,¹⁰ 4-Hydroxymethyl-isothiazol-3-carbonsäure¹¹ oder 3-Hydroxy-5-methyl-sulfonyl-4-phenyl-isothiazol¹² gut überein. Eine Recherche im Cambridge-File lieferte für 11 vergleichbare Isothiazole and Benzoisothiazole S—N-Bidungen von 166.1–167.9 pm, C—S-Bidungen von 170.4–173.8 pm, N—C-

TABELLE I
Bindungslängen und -winkel von **4a**

Atom			Abstand [pm]	Atom			Abstand [pm]
1	2			1	2		
S1	N2		165.8 (3)	C53	C54		137.4 (6)
S1	C5		171.0 (3)	C54	C55		138.3 (6)
N2	C3		132.0 (5)	C55	C56		136.7 (5)
N42	C41		113.9 (5)	C31	H311		107 (4)
C3	C4		143.9 (5)	C31	H312		96 (5)
C3	C31		149.2 (5)	C31	H313		101 (5)
C4	C5		137.8 (5)	C52	H52		89 (4)
C4	C41		144.4 (5)	C53	H53		94 (4)
C5	C51		145.7 (5)	C54	H54		95 (4)
C51	C52		139.7 (5)	C55	H55		103 (4)
C51	C56		138.7 (5)	C56	H56		93 (3)
C52	C53		136.5 (6)				

Atom			Winkel [°]	Atom			Winkel [°]
1	2	3		1	2	3	
N2	S2	C5	96.9 (2)	C4	C5	C51	130.3 (3)
S1	N2	C3	109.7 (2)	N42	C41	C4	178.5 (4)
N2	C3	C4	114.0 (3)	C5	C51	C52	120.5 (3)
N2	C3	C31	121.0 (4)	C5	C51	C56	121.3 (3)
C4	C3	C31	125.0 (4)	C52	C51	C56	118.2 (3)
C3	C4	C5	113.3 (3)	C51	C52	C53	120.3 (4)
C3	C4	C41	122.0 (3)	C52	C53	C54	120.9 (4)
C5	C4	C41	124.7 (3)	C53	C54	C55	119.3 (4)
S1	C5	C4	106.1 (2)	C54	C55	C56	120.2 (4)
S1	C5	C51	123.6 (3)	C51	C56	C55	121.0 (4)

TABELLE II

4-Cyan-isothiazole durch Elektrooxidation von Dithioestern 1

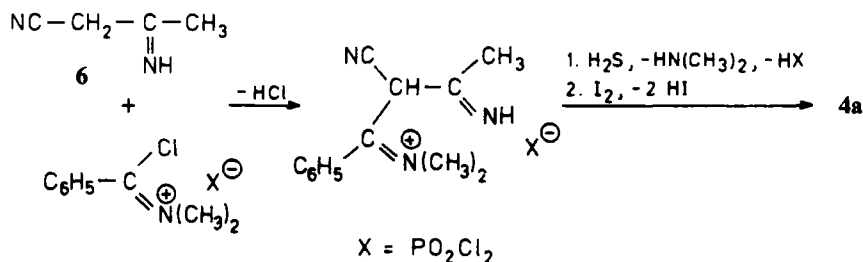
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}^1 - \text{C} - \text{SR}^2 \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{NC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^1 - \text{C} = \text{C} - \text{R}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{N} \end{array}$			Ausbeute (%)		Lit.
Nr.	R ¹	R ²	Nr.	R ³	NMR	isoliert		
1a	C ₆ H ₅	CH ₃	4a	CH ₃	30	24	8, 9	
1b	C ₆ H ₅	(CCH ₃) ₃	4a	CH ₃	31		8, 9	
1c	C ₆ H ₅	CH ₂ COOH	4a	CH ₃	10		8, 9	
1a	C ₆ H ₅	CH ₃	4b ^a	C ₆ H ₅		21	8	
1d	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	4d	CH ₃	21	15		
1e	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	4e	CH ₃	22	17		
1f	4-O ₂ NC ₆ H ₄	CH ₃	4f	CH ₃	12	9		
1g	1-C ₁₀ H ₇ ^b	CH ₃	4g	CH ₃	9	4		
1h	2-C ₁₀ H ₇ ^b	CH ₃	4h	CH ₃	17	9		
1i	CH ₃	CH ₃	7a	CH ₃	0	—		
1j	C(CH ₃) ₃	CH ₃	7b	CH ₃	0	—		
1k	CH ₃ S	CH ₃	8	CH ₃	13	7	13	

^a Der Katholyt enthielt 30% Benzonitril.^b C₁₀H₇ = Naphthyl.

Bidungen von 129–133 pm sowie Valenzwinkel am Schwefel von 93.1–95.1° und am Stickstoff von 109.1–112.1°.

Die damit aufgefundene elektrochemische Isothiazolsynthese ließ sich auf andere Dithioester als Substrate übertragen. In Tabelle II sind unsere Resultate zusammengestellt.

Die Ausbeuten an **4** sind nur bescheiden, da erhebliche Mengen trivialer Oxidationsprodukte wie **2** (¹H-NMR-Spektrum) sowie ein nicht charakterisierbarer, roter Teer entstehen. Sie sind jedoch vom präparativen Standpunkt aus akzeptabel, wenn man sie z.B. mit der konventionellen Darstellung von **4a**⁸ vergleicht, die ausgehend von *N,N*-Dimethylbenzamid über drei Stufen verläuft, das kostspielige und zersetzliche 3-Imino-butyronitril **6** als Ausgangsprodukt benötigt und insgesamt nur 11% Ausbeute ergibt:



Wie Tabelle II zeigt, sind die 5-Alkylderivate **7a** und **7b** aus den entsprechenden aliphatischen Dithioestern *nicht* zugänglich, wohl aber außer den aromatischen

Wurde das Salz Tetraethylammonium-dithiobenzoat (**9**) wie die Dithioester **1** in Acetonitril elektrolysiert, so entstand **4a** mit 16% Ausbeute (NMR-spektroskopisch bestimmt) neben 5% Pyridinderivat **10**, einem Kondensationsprodukt aus Dithiobenzoessäure und zwei Molen **6**. Elektrooxidation von **9** in Methanol ergab 5% Bis(thiobenzoylthio-benzyl)disulfid **11**, dessen Konstitution wir durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelten (vgl. Abbildung 2 und Tabelle III), sowie Benzoesäuremethylester, Thiobenzoessäure-0-methylester und Benzaldehyddimethylacetal, aber nur Spuren des erwarteten Bis(thiobenzoyl)disulfids **12**, das durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen wurde. Gleichwohl wird es sich bei **12** um das Primärprodukt der anodischen Oxidation von **9** handeln, das aber wegen seiner hohen Reaktivität rasch und fast vollständig in Folgeprodukte übergeht, wie auch Deronzier¹⁴ gefunden hat. Bei sehr hoher Stromdichte (90 mA cm⁻²) entstanden bis zu 50% freie Dithiobenzoessäure. Eine Reaktion nach Art der Kolbe-Elektrolyse beobachtet man, wie zu erwarten, nicht.

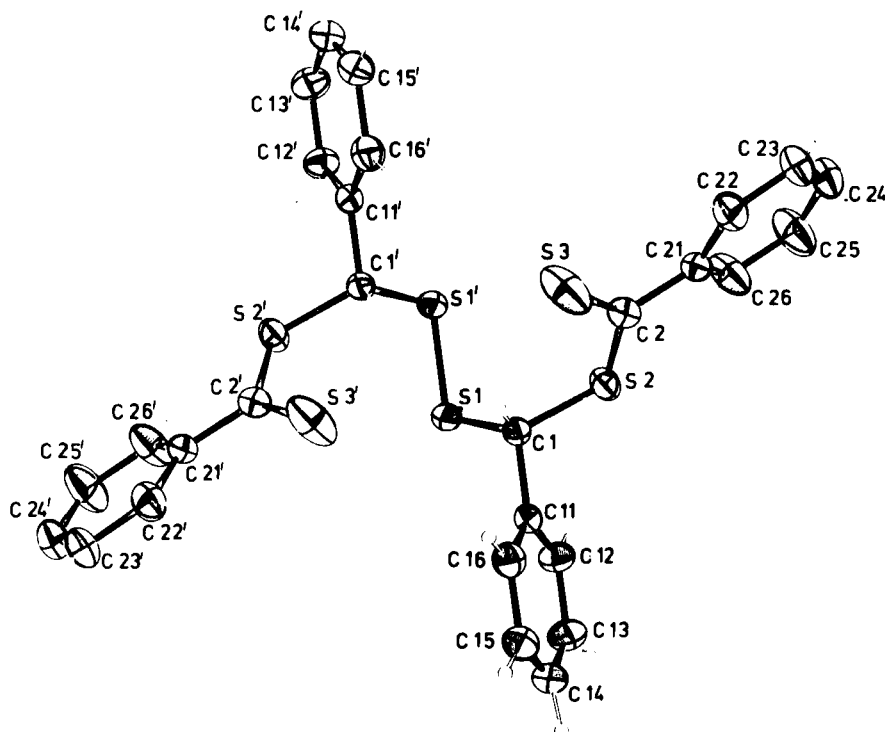


ABBILDUNG 2 ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von 11.

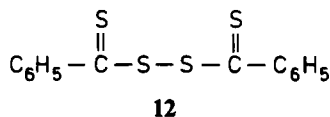
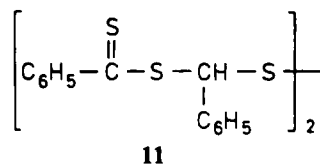
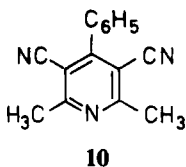
TABELLE III
Bindungslängern^a und -winkel^b von 11

Atom				Atom			
1	2	Abstand [pm]		1	2	Abstand [pm]	
S1	S1'	202.0 (1)		C22	C23	139.6 (5)	
S1	C1	182.7 (3)		C23	C24	134.3 (6)	
S2	C1	181.3 (3)		C24	C25	134.6 (6)	
S2	C2	172.1 (3)		C25	C26	139.5 (5)	
C3	C2	163.0 (3)		C1	H1	95 (3)	
C1	C11	151.3 (3)		C12	H12	94 (3)	
C2	C21	149.6 (4)		C13	H13	89 (4)	
C11	C12	138.7 (4)		C14	H14	92 (4)	
C11	C16	137.4 (4)		C15	H15	95 (4)	
C12	C13	138.8 (4)		C16	H16	88 (4)	
C13	C14	136.5 (6)		C22	H22	91 (3)	
C14	C15	136.2 (5)		C23	H23	81 (4)	
C15	C16	140.0 (4)		C24	H24	98 (4)	
C21	C22	137.9 (4)		C25	H25	97 (5)	
C21	C26	136.5 (5)		C26	H26	88 (4)	

Atom				Atom			
1	2	3	Winkel [°]	1	2	3	Winkel [°]
S1'	S1	C1	103.0 (1)	C12	C13	C14	120.2 (4)
C1	S2	C2	105.5 (1)	C13	C14	C15	120.5 (3)
S1	C1	S2	111.1 (2)	C14	C15	C16	119.9 (4)
S1	C1	C11	106.7 (2)	C11	C16	C15	120.0 (3)
S2	C1	C11	110.8 (2)	C2	C21	C22	120.1 (3)
S2	C2	S3	124.9 (2)	C2	C21	C26	122.1 (3)
S2	C2	C21	112.2 (2)	C22	C21	C26	117.7 (3)
S3	C2	C21	122.8 (2)	C21	C22	C23	120.1 (4)
C1	C11	C12	120.6 (3)	C22	C23	C24	121.1 (4)
C1	C11	C16	119.9 (3)	C23	C24	C25	119.5 (4)
C12	C11	C16	119.5 (3)	C24	C25	C26	120.4 (5)
C11	C12	C13	119.9 (3)	C21	C26	C25	121.1 (4)

^aDie gestrichenen Atome stehen zentrosymmetrisch zu den ungestrichenen.

^bDer Torsionswinkel S1'—S1—C1—S2 beträgt 117.4°. Die Dithioestergruppe, bestehend aus C1, S2, C2, S3 und C21, ist fast eben (Torsionswinkel C1—S2—C2—S3: 1.5°) und um 12° gegenüber dem Benzolring verdreht.



DISKUSSION

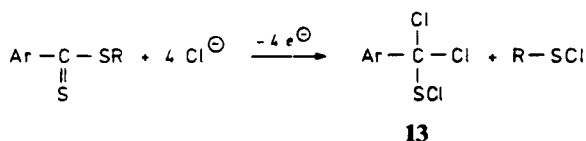
Wir stellen uns vor, daß die Bildung der Isothiazole **4** entsprechend dem Schema vor sich geht.

Bei dem angewendeten Potential werden an der Anode Chloridionen entladen. Elementares Chlor läßt sich aber analytisch (mit Kaliumiodid/Stärke) nicht nachweisen. Stattdessen findet eine unmittelbare Umsetzung ("in statu nascendi") an der Anodenoberfläche oder in der Grenzschicht¹⁵ mit dem Dithioester **1** statt. Dabei bildet sich das α,α -Dichlorsulfenylchlorid **13**.

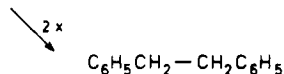
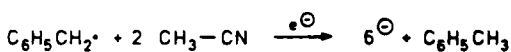
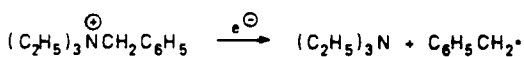
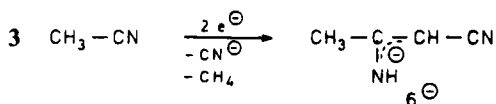
An der Kathode entsteht dagegen das Anion des 3-Imino-butyronitrils ("Di-acetonitrils") **6**⁻. Dieses diffundiert durch das Diaphragma, wird im sauren Anolyten protoniert und reagiert unter Eliminierung von Chlorwasserstoff mit dem Sulfenylchlorid **13** zum Isothiazol **4**.

Für diesen Ablauf gibt es eine Reihe von Hinweisen. Die Verbindung **13** ist aus der Literatur^{7,16} bekannt. Sie entsteht aus **1** und elementarem Chlor. Nach Lit.^{7,16} hergestelltes **13** (Ar = C₆H₅) konnten wir mit **6**, aber nicht mit Acetonitril, zu **4a** umsetzen.

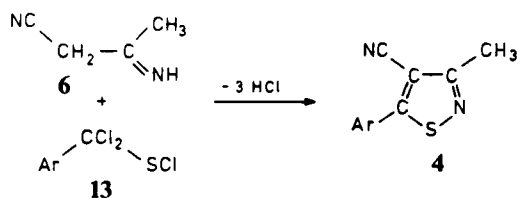
Anodische Reaktion:



Kathodische Reaktionen:



Nach Diffusion von **6**[⊖]:



Schema

Auch die Bildung von Diacetonitril **6** an der Kathode war dünnschichtchromatographisch nachzuweisen. Wurde ohne Dithioester **1a** elektrolysiert, so ließ sich aus dem Anolyten 3-Amino-2-chlor-crotonsäurenitril, das Chlorierungsprodukt von **6**, isolieren. Wir nehmen an, daß sich **6** in ähnlicher Weise bildet, wie es Becker und Fritz¹⁷ für die kathodische Zersetzung von Alkaliperchlorat-Lösungen in Acetonitril beschreiben. In unserem Fall werden kathodisch Benzyl-triethylammonium-Ionen entladen. Es entstehen Triethylamin und Benzyl-diethylamin im Verhältnis 4:1, die wir nachgewiesen haben, sowie Benzylradikale. Letztere dimerisieren zu 1,2-Diphenylethan, das wir ebenfalls nachgewiesen haben, oder sie werden zu Benzylanionen weiterreduziert. Durch die entstandenen Basen wird Acetonitril in das Anion **6**⁻ übergeführt. Da wir eine Gasentwicklung an der Kathode beobachtet haben, kann **6**⁻ auch unter Methanentwicklung entstehen—wie bei seiner Bildung aus Acetonitril und Natrium.^{18,19} Das als Vorläufer für das 3,5-Diphenylderivat **4b** anzunehmende 3-Aminozimtsäurenitril entsteht in entsprechender Weise, und zwar offenbar bevorzugt vor **6**, da in Gegenwart von Benzonitril kein **4a** gebildet wird.

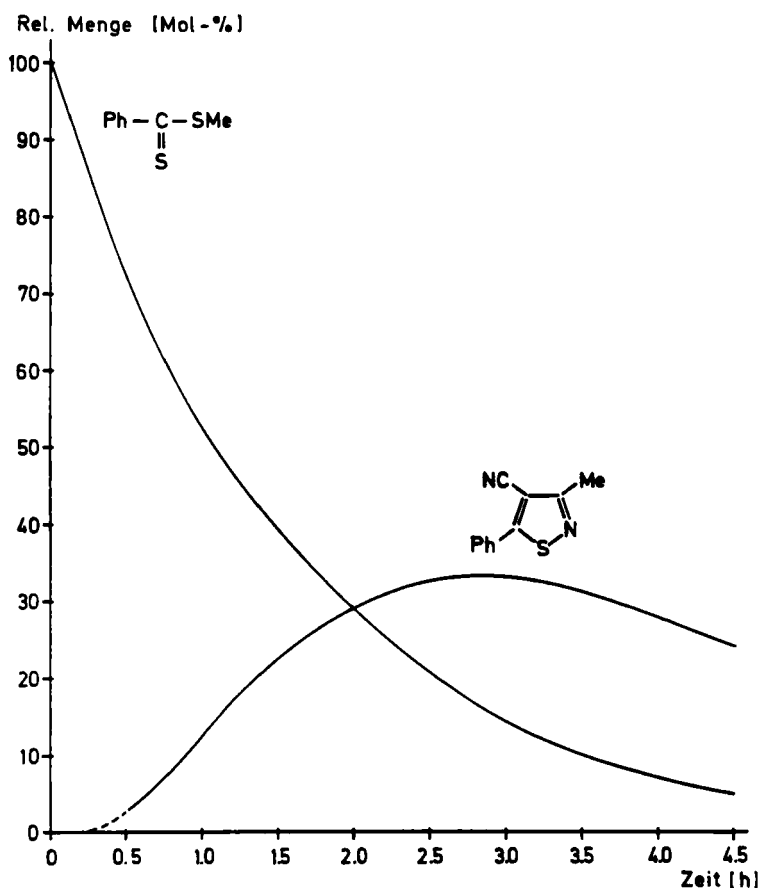


ABBILDUNG 3 Zeitlicher Verlauf der Elektrooxidation von Dithiobenzoesäuremethylester in Acetonitril/BTAC.

Die Bildung der komplizierten Verbindung **11** bei der Elektrooxidation des Dithiobenzoatsalzes **9** ist schwer zu erklären. Vermutlich ist Benzaldehyd, der an der Kathode entstehen kann, daran beteiligt.

Abbildung 3 vermittelt einen Eindruck vom zeitlichen Verlauf der Elektrolyse. Die Abnahme von **1a** folgt einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung mit $k = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die Anfangssteigung der **1a**-Kurve beträgt $-2.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Dies entspricht bei 100% Stromausbeute einem anodischen Ladungsumsatz von 4 F entsprechend 2 mol Chlor pro 1 mol **1a**, wie im Schema zugrunde gelegt wurde. Mit abnehmender Konzentration von **1a** müssen demnach zunehmend auch andere Stoffe chloriert oder oxidiert werden, da die Stromstärke und damit die Rate der Chloridionenentladung konstant bleibt. So ist z. B. bekannt^{7,16}, daß bei der Chlorierung von **1a** neben dem α, α -Dichlorsulfonylchlorid **13** normalerweise das hochchlorierte Methyl-trichlorsulfuran $\text{CH}_3\text{—SCl}_3$ anstatt des im Schema angegebenen Sulfonylchlorids R—SCl entsteht. Auch **6** wird chloriert (s.o). Die kinetische Kurve für die Bildung von **4a** weist ein Maximum auf. Nach etwa 2.7 h Elektrolysedauer (entspr. 6.7 F) sinkt die erreichte Ausbeute von ca. 35% wieder ab, offenbar ebenfalls aufgrund von Folgereaktionen, z.B. Chlorierung, die **4a** zerstören. Mit der verwendeten Elektrolyseapparatur kann demnach keine höhere Ausbeute als die in Tabelle 3 angegebene erzielt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop (unkorrigiert). IR-Spektren: Geräte PE 297 und PE 399 der Firma Perkin Elmer. ¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian T 60. ¹³C-NMR-Spektren: Geräte Bruker WP 80 und WM 400. Massenspektren: Gerät Varian MAT CH 7. Voltammetrie: Bruker Universal Modular Polarograph E 310 mit Hewlett-Packard XY-Schreiber 7040 A und ASR 2-Rotator mit Scheibenelektrode DD 20 aus Glaskohle oder Platin (Durchmesser 8 mm).

Lösungsmittel: Handelsübliches Methanol und Acetonitril. **Leitsalze:** Tetraethylammoniumbromid (TEAB) und Benzyltriethylammoniumchlorid (BTAC) der Firma Riedel de Haen; Tetraethylammoniumchlorid (TEAC) der Firma Fluka, das 10% Wasser enthielt, wurde 24 h bei 60°C im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet, dann pulverisiert und erneut 24 h bei 80°C getrocknet; Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP): 0.1 mol TEAB wurden in wenig Wasser gelöst und nach Filtration mit 55 ml 20%iger Perchlorsäurelösung versetzt. Der abgesaugte Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert.

Ausgangsstoffe: 3-Iminobutyronitril (3-Aminocrotonsäurenitril **6**): Fa. EGA-Chemie. Dithiobenzoessäuremethylester (**1a**),³ Dithiobenzoessäurecarboxymethylester (**1c**),²⁰ 4-Methoxy-dithiobenzoessäuremethylester (**1e**),²¹ 1-Dithionaphthoessäuremethylester (**1a**),⁴ Dithioessigsäuremethylester (**1i**),²² Dithiopi-valinsäuremethylester (**1j**)²³ und Trithiokohlensäuredimethylester (**1k**),²⁴ wurden nach den Literaturangaben hergestellt. Dithiobenzoessäure-tert-butylester (**1b**): analog Lit.²⁵ aus **1c** und tert-Butyl-mercaptan; Ausbeute: 53%. Kp. 87–90°C/0.2 Torr (Lit.⁴: 105°C/0.5 Torr); ¹H-NMR (CCl_4): 1.65 (s, 9 H); 7.35 (m, 3 H); 7.90 (m, 2 H).

4-Chlor-dithiobenzoessäuremethylester (**1d**): analog Lit.³ aus 4-Chlorbenzylchlorid; Ausbeute: 47%. Kp. 145–148°C/4 Torr, Fp. 29.5°C (Lit.⁴ 133–135°C/1 Torr, 30.5°C).

4-Nitro-dithiobenzoessäuremethylester (**1f**): 124 ml 40%ige wäßrige Dimethylaminlösung (49.6 g = 1.10 mol Dimethylamin) wurden mit 84.8 g Natriumcarbonat (1.02 mol) versetzt. Unter Rühren gab man portionsweise 185 g (1.00 mol) 4-Nitrobenzoylchlorid dazu und hielt die Temp. unter 30°C. Man rührte noch 2 h, tropfte 400 ml Wasser hinzu, saugte die Kristalle ab und trocknete sie nach Waschen mit Wasser bei 50°C im Vakuum über P_4O_{10} . Das Rohprodukt wurde bei 50°C in Essigsäureethylester gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Petrolether (60–70°C) versetzt und auf 4°C gekühlt. Es kristallisierten 82 g (42%) farbloses N,N-Dimethyl-4-nitrobenzamid vom Fp. 94–97°C (Lit.²⁶ 95–97°C) aus. Das Amid wurde nach Lit.²⁷ zunächst mit Phosgen zum Imidchlorid-Salz, dann mit Methylmercaptan zum Imidthiolestersalz und schließlich mit Schwefelwasserstoff zum Dithioester **1f** umgesetzt, der aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 46%. Fp. 67–68°C (Lit.²⁸ 68°C).

2-Dithionaphthoesäuremethylester (1h): analog Lit.²¹ wurde aus 2-Napthaldehyd das bisher nicht beschriebene 2-Thionaphthoesäuremorpholid hergestellt. Ausbeute: 68%, hellgelbe Nadeln Fp. 109–110° C (Filtration über bas. Al_2O_3 in CH_2Cl_2 und Umkrist. aus Ethanol).

IR (KBr): 1490, 1033, 832, 485 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 3.5(m, 6 H); 4.2 (m, 2 H); 7.35 (m, 7 H). $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NOS}$ (257.36): Ber. C, 70.01; H, 5.88; N, 5.44; S, 12.46. Gef. C, 70.10; H, 5.80; N, 5.50; S, 12.50. Methylierung mit Jodmethan in siedendem Aceton ergab *S-Methyl-2-thionaphthoesäuremorpholidium-iodid*. Ausbeute: 85% gelbe Krist. Fp. 162–163°C (aus Chloroform/Essigsäureethylester). IR (KBr): 1590, 1110, 835, 490 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.35 (s, 3 H); 4.00 (s, 4 H); 7.9 (m, 6 H); 8.65 (s, 1 H). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{INOS}$ (399.29): Ber. C, 48.13; H, 4.54; I, 31.78; N, 3.51; S, 8.03. Gef. C, 47.62; H, 4.28; I, 31.19; N, 3.48; S, 8.36. In eine Lösung von 12.0 g (0.03 mol) dieses Salzes in 80 ml trockenem Pyridin wurde bei 0°C 4 h lang H_2S eingeleitet. Die rote Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und auf 160 g Eis mit 110 ml konz. Salzsäure gegossen (pH = 3). Man extrahierte dreimal mit 60 ml Diethylether, wusch den Extrakt nacheinander mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Abdampfen des Ethers wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.5 g (53%) orangefarbene Kristalle. Fp. 91–92°C (Lit.²⁹ 91.5°C).

IR (KBr): 1060, 820, 493 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.80 (s, 3 H); 7.7 (m, 6 H); 8.5 (s, 1 H).

Tetraethylammonium-dithiobenzoat (9). Eine aus Benzylchlorid, Schwefel und Natriummethanolat erhaltene Natriumdithiobenzoat-Lösung³ wurde mit Chloroform gewaschen, zur Entfernung von Chloroformresten im Vakuum etwas eingengt und dann unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung der äquivalenten Menge TEAB versetzt. Das dunkelviolette Kristallisat wurde abgesaugt, dreimal mit viel Wasser und zweimal mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 49%; Fp. 139–141.5°C. IR (KBr): 1485, 1000, 985, 905, 709 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]-\text{DMSO}$): 1.2 (m, 12 H); 3.24 (q, 8 H); 7.25 (m, 3 H); 8.25 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$): 7.15; 51.72; 126.16; 126.32; 128.15; 153.06; 250.74 (CS_2). $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NS}_2$ (283.50) Ber. C, 63.55; H, 8.89; N, 4.94; S, 22.62. Gef. C, 64.34; H, 8.93; N 4.77; S, 22.62.

Durchführung der Elektrolysen. Die Elektrolysen wurden in der in Abbildung 4 gezeigten Zelle, die von außen mit Eiswasser gekühlt wurde (Innentemperatur 15°C), durchgeführt. Nur vor Beginn wurde magnetisch gerührt, um die Ausgangsstoffe aufzulösen. Die Arbeitsweise war galvanostatisch (Stromstärke

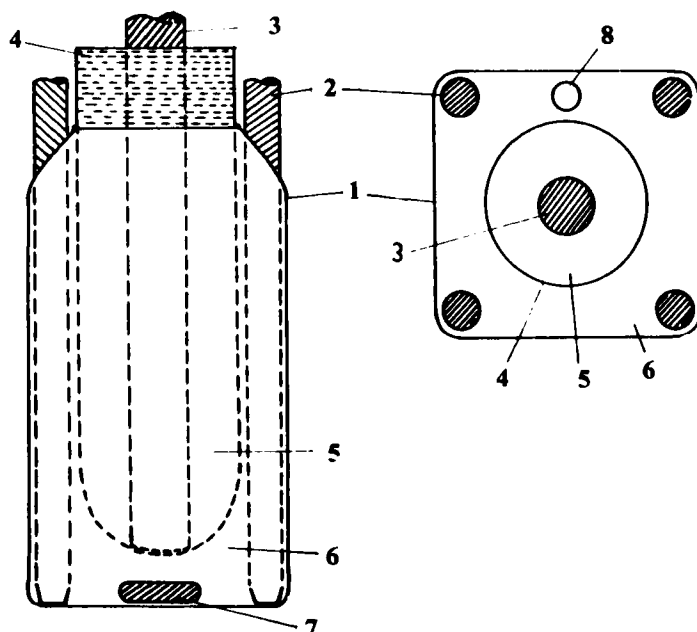


ABBILDUNG 4 Elektrolysezelle. 1) PVC-Chemikalienflasche, Verschlußgewinde abgetrennt; 2) Graphitstab-Anoden, ϕ 7 mm (Typ Noris, homogen 7 dia \times 150 mm, bezogen bei der Fa. Boeckel & Co, Hamburg); 3) Edelstahl-Kathode, ϕ 9 mm; 4) präparierte Extraktionshülse³ als Diaphragma; 5) Kathodenraum; 6) Anodenraum; 7) Magnetrührstab; 8) mit Stopfen verschließbare Öffnung.

1 A. Stromquelle: Hewlett-Packard-Power-Supply 6274 B). Es wurden jeweils 15 mmol Substrat in 165 ml Anolytlösung eingesetzt. Die Leitsalzkonzentration war $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ TEAP in Acetonitril; $0.09 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (gesättigt) TEAP in Methanol; $0.53 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (gesättigt) BTAC in Acetonitril. Die Verwendung von TEAC anstatt BTAC ergab schlechtere Ausbeuten. Es wurden bei einer Stromdichte von $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in Methanol 2.5 F, in Acetonitril 8 F Ladung übertragen.

Identifizierung und Isolierung der Produkte

Oxidation von 1a in Methanol/TEAP. Um die Ausbildung einer Deckschicht auf der Kathode zu verhindern, wurde in diesem Fall der Katholyt durch sukzessive Zugabe von Schwefelsäure sauer gehalten. Nach beendeter Elektrolyse wurde aus dem Anolyten zur NMR-spektroskopischen Ausbeutebestimmung (1,2-Diphenylethan als Standard³⁰) ein aliquoter Teil abpipettiert. Die Hauptmenge des Anolyten wurde mit 500 ml Wasser versetzt, mit Chloroform extrahiert, der Extrakt mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Durch SC an Kieselgel mit Petrolether/Aceton 19:1 wurden neben unumgesetzten 1a (7%) Benzoessäuremethylester, Thiobenzoessäure-S-methylester (2) und Dimethyltetrasulfan (3)-isoliert, die anhand ihrer IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert wurden.

3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.35 (s), $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_4$ (158.31); Ber. C, 15.17; H, 3.82; S, 81.02. Gef. C, 15.30; H, 3.78; S, 80.92.

Oxidation von 1a in Acetonitril/TEAP lieferte entsprechend Benzoessäure, 2 und 3.

Oxidation von 1a–1c in Acetonitril/BTAC. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt im Vakuum bei 80°C zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 20 ml Aceton gelöst und mit 200 ml Petrolether ($60\text{--}70^\circ\text{C}$) versetzt. Ausgefallene Salze wurden abfiltriert, das Filtrat erneut zur Trockene eingedampft und diese Prozedur ein-bis zweimal wiederholt. Der Eindampfrückstand wurde dreimal mit je 30 ml siedendem Petrolether ($30\text{--}50^\circ\text{C}$) extrahiert und der Extrakt nach erneutem Eindampfen mit 50 ml Methanol und 25 ml Wasser auf 50°C erwärmt. Ausgeschiedenes rotes Öl wurde entfernt und die Lösung auf -30°C abgekühlt. Nach erneutem Abtrennen von rotem Öl kristallisierte 4a aus.

Oxidation von 1a in Acetonitril/Benzonitril/BTAC. erfolgte wie oben, jedoch wurde der Petroletherextrakt in 50 ml reinem Methanol gelöst, aus dem 4b bei 0°C auskristallisierte.

Oxidation von 1d–1m in Acetonitril/BTAC. erfolgte wie bei 1a. Die Aufarbeitung des Petroletherextraktes erfolgte jeweils wie folgt: 4d kristallisierte aus Methanol bei -30°C ; 4e, 4f, 4h und 8 aus der Petroletherlösung beim Abkühlen auf 0°C und beim vorsichtigen Einengen der Mutterlaugen aus. Schied sich dabei ein dunkles Öl ab, so wurde dekantiert. 4g wurde durch SC an Kieselgel mit Petrolether ($60\text{--}70^\circ\text{C}$)/Aceton 9:1 isoliert und durch PSC auf 2 mm-Kieselgel-Fertigplatten (Merck) mit Dichlormethan gereinigt. 7a und 7b waren nicht erhältlich.

4-Cyan-3-methyl-5-phenylisothiazol (4a). Fp. $72\text{--}73^\circ\text{C}/57\text{--}58^\circ\text{C}$ (Petrolether; Lit.⁸: $73.5\text{--}76^\circ\text{C}$). IR (KBr): 2215 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.68 (s, 3 H); 7.4–7.9 (m, 5 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 18.3 (q, CH_3); 105.6 (s); 114.1 (s, CN); 127.4 (s, CN); 128.4 (s); 129.6 (d); 131.3 (d); 169.1 (s); 174.7 (s). MS (70 eV): $m/e = 200$ (100%, M^+); 159 (23%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$); 73 (26%, CH_3CNS^+). $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (200.26) Ber. C, 65.97; H, 4.03; N, 13.99; S, 16.01. Gef. C, 66.42; H, 4.10; N, 14.01; S, 16.23.

4-Cyan-3,5-diphenylisothiazol (4b). Fp. $145\text{--}146.5^\circ\text{C}$ (Petrolether, Lit.⁸: $149\text{--}150^\circ\text{C}$).

5-(4-Chlorphenyl)-4-cyan-3-methylisothiazol (4d). Fp. $123.5\text{--}125.5^\circ\text{C}$ (Methanol). IR (KBr): 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.65 (s, 3 H); 7.4–7.9 (m, 4 H). $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{S}$ (234.71) Ber. C, 56.29; H, 3.01; Cl, 15.11; N, 11.94; S, 13.66. Gef. C, 56.02; H, 2.90; Cl, 15.04; N, 11.75; S, 13.69.

4-Cyan-5-(4-methoxyphenyl)-3-methylisothiazol (4e). Fp. $93\text{--}95^\circ\text{C}/108\text{--}109^\circ\text{C}$ (Petrolether/Chloroform). IR (KBr): 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.60 (s, 3 H); 3.77 (s, 3 H); 6.87 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H); 7.57 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$ (230.29) Ber. C, 62.59; H, 4.38; N, 12.16; S, 13.92. Gef. C, 62.26; H, 4.28; N, 12.03; S, 14.15.

4-Cyan-3-methyl-5-(4-nitrophenyl)isothiazol (4f). Fp. $122\text{--}123.5^\circ\text{C}$ (Methanol). IR (KBr): 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.67 (s, 3 H); 7.80 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 2 H); 8.27 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 2 H). $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (245.26) Ber. C, 53.87; H, 2.88; N, 17.13; S, 13.07. Gef. C, 53.82; H, 2.66; N, 16.99; S, 13.28.

4-Cyan-3-methyl-5-(1-naphthyl)isothiazol (4g). Fp. $76\text{--}77^\circ\text{C}$ (Petrolether). IR (KBr): 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.67 (s, 3 H); 7.4 (m, 4 H); 7.8 (m, 3 H). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (250.32) Ber. C, 71.97; H, 4.03; N, 11.19; S, 12.81. Gef. C, 72.30; H, 4.00; N, 11.16; S, 12.69.

4-Cyan-3-methyl-5-(2-naphthyl)isothiazol (4h). Fp. 105–106.5°C (Petrolether). IR (KBr): 2225 cm⁻¹ (C≡N). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.60 (s, 3 H); 7.3–8.2 (m, 7 H). C₁₅H₁₀N₂S (250.32) Ber. C, 71.97; H, 4.03; N, 11.19; S, 12.81. Gef. C, 71.52; H, 3.95; N, 10.96; S, 12.56.

4-Cyan-3-methyl-5-methylthio-isothiazol (8). Fp. 102–103°C (1. Petrolether, 2. Ethanol; Lit.¹³: 107°C). IR (KBr): 2210 cm⁻¹ (C≡N). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.53 (s, 3 H); 2.70 (s, 3 H). MS (70 eV): m/e = 170 (100%, M⁺); 137 (66%); 114 (34%). C₆H₆N₂S₂ (170.26) Ber. C, 42.33; H, 3.55; N, 16.45; S, 37.66. Gef. C, 42.27; H, 3.41; N, 16.37; S, 38.46.

Oxidation von 9 in Methanol/TEAP. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt mit 500 ml Wasser verdünnt, mit Chloroform extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, in dem ¹H-NMR-spektroskopisch *Benzaldehyddimethylacetal* und *Benzoesäuremethylester* sowie durch DC-Vergleich mit einer authentischen Probe³¹ *Bis(thiobenzoyl)disulfid (12)* nachzuweisen waren, wurde 3 h auf 80°C erhitzt und dann der SC an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C)/Aceton 19:1 unterworfen. Dabei wurden zuerst Schwefel und *Thiobenzoesäure-O-methylester* (IR-Spektrum), danach *Benzoesäuremethylester* (IR-Spektrum) und schließlich eine rote Hauptfraktion eluiert. Diese wurde nach Eindampfen in Chloroform gelöst und mit viel Petrolether (30–50°C) versetzt. Nach 10 h bei 0°C kristallisierte *Bis(thiobenzoylthio-benzyl)disulfid (11)* aus, das durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petrolether (60–70°C)/Dichlormethan gereinigt wurde. Ausbeute 100 mg (5%) rote Nadeln. Fp. 166–168°C. IR (KBr): 1442, 1215, 1032, 1020 (sh), 868, 755, 700, 675 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.13 (s, 2 H); 7.1–7.5 (m, 16 H); 7.7–8.0 (m, 4 H). MS (70 eV): m/e = 121 (100%, C₆H₅CS). C₂₈H₂₂S₆ (550.87); Ber. C, 61.05; H, 4.03; S, 34.92. Gef. C, 60.67; H, 3.75; S, 35.42.

Oxidation von 9 in Acetonitril/BTAC. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 20 ml Aceton aufgelöst und mit 200 ml Petrolether (60–70°C) versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und diese Prozedur wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden auf ein Drittel eingengt, von teerigen Ausscheidungen dekantiert und zur Trockene eingedampft. SC an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C)/Aceton 9:1 ergab zwei Hauptfraktionen. Die erste lieferte **4a**, die zweite nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether (60–70°C) **3,5-Dicyan-2,6-dimethyl-4-phenylpyridin (10)**, das im IR-Spektrum mit einem nach Lit.³² hergestellten Präparat übereinstimmte. Ausbeute 140 mg (5%) gelbliche Tafeln.

Fp. 165.5–167.5°C (Lit.³² Fp. 174–175°C). IR (KBr): 2230 (C≡N), 1545, 1490, 1448, 1392, 747, 702 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 2.82 (s, 6 H); 7.4 (s, 5 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 24.6 (q, 2 CH₃); 107.6 (s, C3/5); 115.0 (s, 2 CN); 128.8 (d, C2'/6'); 129.2 (d, C3'/5'); 131.0 (d, C4'); 133.4 (s, C1'); 156.8 (s, C4); 165.0 (s, C2/6). MS (70 eV): m/e = 233 (100%, M⁺). C₁₅H₁₁N₃ (233.28); Ber. C, 77.23; H, 4.76; N, 18.01. Gef. C, 77.12; H, 4.67; N, 17.95.

Chlorierung von 1a zu 13 und Umsetzung mit 6. Gemäß Lit.⁷ wurden 3.00 g (17.8 mmol) **1a** bei –78°C mit elementarem Chlor zu **13** umgesetzt. Nach Einengen auf die Hälfte und Dekantieren vom ausgefallenen *Methyltrichlorsulfuran* wurde unter Eiskühlung je ein Drittel der Lösung tropfenweise mit a) 5 ml Acetonitril + 5 ml Triethylamin; b) 0.5 g **6** + 5 ml Acetonitril + 5 ml Triethylamin und c) 0.5 g **6** + 5 ml Acetonitril versetzt. Nach Aufarbeitung wurde durch DC, ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie in den Ansätzen b) und besonders c), aber nicht in a), das Isothiazol **4a** nachgewiesen.

Elektrolyse einer Lösung von BTAC in Acetonitril ohne Zusatz von 1. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt eingedampft und der Rückstand fünfmal mit je 50 ml siedendem Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde nach Eindampfen durch PSC (2 mm-Kieselgel-Fertigplatte, Merck) aufgetrennt. Die schnell laufende Komponente wurde isoliert und nach Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse als *3-Amino-2-chlor-crotonsäurenitril* identifiziert, Fp. 115–116.5°C (Lit.³³ Fp. 120°C); C₄H₅ClN₂ (116.55); Ber. C, 41.22, H, 4.32; N, 24.03. Gef. C, 41.13; H, 4.20; N, 23.91, das sich auch nach Elektrolysen von **1a** im Anolyten nachweisen ließ. Die Komponente mit dem kleineren R_F-Wert war **6**.

Untersuchung des Katholyten. Nach einer Elektrolyse von **1a** in Acetonitril/BTAC wurde der Katholyt, in dem durch DC **6** nachgewiesen werden konnte, mit Salzsäure angesäuert, die wäßrige Phase mit Chloroform gewaschen, dann mit Kalilauge alkalisiert und mit Tetrachlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und direkt ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Aus den chemischen Verschiebungen und Integralverhältnissen wurde eine Zusammensetzung *Triethylamin/Benzylidmethylamin* 4:1 ermittelt.

Konzentrations-Zeit-Kurve (Abbildung 3). Während einer Elektrolyse von **1a** wurde in Zeitabständen von 30 min je 1 ml Anolyt abpipettiert, mit 1,2-Diphenylethan in Form einer eingestellten Lösung in Petrolether (60–70°C) versetzt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Tetrachlormethan

gelöst und die Lösung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Die Konzentrationen von **1a** und **4a** errechneten sich aus den Integralverhältnissen. Es wurden zwei Meßreihen aufgenommen, deren Mittelwerte in Abbildung 3 eingetragen sind.

Röntgenstrukturanalysen von 4a und 11. Aus Schwenk- und Weissenbergaufnahmen ließen sich für das rhombische **4a** (bei 72°C schmelzende Form) die Raumgruppe $Pbca$, für das monokline **11** die möglichen Raumgruppen Cc oder $C2/c$ ermitteln, wobei sich durch die Statistik der E-Werte die zentrosymmetrische $C2/c$ bestätigte. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten anhand der mit dem Einkristalldiffraktometer CAD4-SDP, Fa. Enraf Nonius (Cu- K_α -Strahlung) gemessenen ϑ -Werte ergab die folgenden Daten:

4a	11
$a = 1406.0 (1) \text{ pm}$	$a = 2960.7 (1) \text{ pm}$
$b = 741.2 (1) \text{ pm}$	$b = 598.67 (2) \text{ pm}$
$c = 1925.7 (1) \text{ pm}$	$c = 1898.7 (1) \text{ pm}$
$V = 2000 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$\beta = 128.38 (1)^\circ$
$d_x = 1.33 \text{ g cm}^{-3}$	$V = 2638 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 8$	$d_x = 1.38 \text{ g cm}^{-3}$
	$Z = 4$

Die Intensitäten der Reflexe im Bereich von $2^\circ \leq \vartheta \leq 65^\circ$ wurden mit dem obengenannten Diffraktometer (Cu- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) gesammelt. Die Anzahl der gewonnenen Strukturamplituden ($F_0 > 3\sigma$) betrug 1411 (**4a**) und 1966 (**11**), wobei für **11** außer der üblichen Lorentz-Polarisationskorrektur eine experimentelle Absorptionskorrektur³⁴ durchgeführt wurde.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte nach der Direktmethode mit Hilfe des Rechenprogramms MULTAN³⁵. Alle Nichtwasserstoffatome ließen sich lokalisieren. Nach der Verfeinerung dieser Atomparameter³⁶ ließen sich die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren. Die abschließende Verfeinerung* konvergierte auf $R = 0.055$, $R_w = 0.061$ (**4a**) und $R = 0.058$, $R_w = 0.055$ (**11**).

DANKSAGUNG

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

LITERATURVERZEICHNIS

1. Teil der Dissertation P. Mischke, Universität Hamburg, 1984. Die Ergebnisse wurden auszugsweise vorgetragen von P. M. am 03.06.1984 auf dem XI. Meeting on Organic Electrochemistry in Sandbjerg/Dänemark und von J. V. am 10.09.1984 auf dem XI. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur in Lindau/Bodensee.
2. L. Kistenbrügger und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 472.
3. J. Voss, C. von Bülow, T. Drews und P. Mischke, *Acta Chem. Scand.*, **B 37**, 519 (1983).
4. R. Mayer, S. Scheithauer und D. Kunz, *Chem. Ber.*, **99**, 1393 (1966).
5. M. Falsig und H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **B 34**, 585 (1980).
6. O. Hammerich und V. D. Parker, *Sulfur Reports*, **1**, 317 (1981).
7. G. E. Veenstra, N. M. Bronold, J. F. M. Smits, A. Tangermann und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **96**, 139 (1971).
8. R. R. Crenshaw und R. A. Partyka, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 871 (1970).
9. M. S. Grant, D. L. Pain und R. Slack, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3842.
10. A. Braibanti, M. A. Pelinghelli, A. Tiripicchio und M. T. Camellini, *Acta Crystallogr.*, **B 29**, 43 (1973).
11. W. H. Koster, J. E. Dolfini, B. Toeplitz und J. Z. Gougoutas, *J. Org. Chem.*, **43**, 79 (1978).
12. J. L. McVicar, M. F. Mackay und M. Davis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1332.

*Die verfeinerten Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), England, hinterlegt.

13. F. C. James und H. D. Krebs, *Aust. J. Chem.*, **35**, 393 (1982).
14. A. Deronzier, *Electrochim. Acta*, **24**, 1257 (1979).
15. F. Beck, *Elektroorganische Chemie-Grundlagen und Anwendungen* (Verlag Chemie, Weinheim, 1974), S. 261 f.
16. I. B. Douglass und C. E. Osborne, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4582 (1953).
17. B. F. Becker und H. P. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 1015.
18. R. Holtzwardt, *J. prakt. Chem.*, **39**, 230 (1889).
19. G. A. Reynolds, W. J. Humphlett, F. W. Swamer und C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **16**, 165 (1951).
20. F. Kurzer und A. Lawson, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 1046 (1973).
21. D. A. Peak und F. Stansfield, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4067.
22. J. Houben und K. M. L. Schultze, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **43**, 2481 (1910).
23. H. Westmijze, H. Kleijn, J. Meijer und P. Vermeer, *Synthesis*, **1979**, 432.
24. F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth und R. Emmott *J. Chem. Soc.*, **1953**, 292.
25. N. H. Leon und R. S. Asquith, *Tetrahedron*, **26**, 1719 (1970).
26. H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1081 (1938).
27. H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, *Chem. Ber.*, **96**, 2671 (1963).
28. J. Voss und K. Schlapkohl, *Tetrahedron*, **31**, 2982 (1975).
29. J. Fabian, S. Scheithauer und R. Mayer, *J. prakt. Chem.*, **311**, 45 (1969).
30. L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voss und G. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 461.
31. J. Houben, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **39**, 3219 (1906).
32. J. Paleček, K. Vondra und J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 2991 (1969).
33. V. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, **52**, 85 (1895).
34. A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A 24**, 351 (1968).
35. G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.*, **A 27**, 368 (1971).
36. B. A. Frenz, *Structure Determination Package*, College Station, Texas 77840 (1982).