

Elektroreduktion organischer Verbindungen, 6<sup>1)</sup>

## Elektroreduktion *N,N*-disubstituierter Thioamide in Gegenwart von Elektrophilen

Jürgen Voß\*, Gabriele Wiegand und Karin Hülsmeier

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

Eingegangen am 14. März 1985

---

Polarographische und cyclovoltammetrische Messungen an den *N,N*-disubstituierten Thioamiden **1–4** im aprotischen Medium zeigen, daß die Aufnahme von Elektronen und das Verhalten der gebildeten Radikalanionen wesentlich von den Substituenten im Thioacylrest und am Stickstoff abhängen. — Bei präparativen Elektrolysen in Gegenwart von Alkylierungsmitteln entstehen in guten Ausbeuten die  $\alpha$ -Amino-thioether **8–13**. Die entsprechenden  $\alpha$ -Amino-silylthioether **23** werden dagegen zu  $\alpha$ -(Trimethylsilyl)benzylaminen **24** weiterreduziert. Ist Sauerstoff und Ethylhalogenid zugegen, so erhält man aus den Thioamiden **2a** und **c** Thiobenzoessäure-*S*-ethylester (**27**).

### Electroreduction of Organic Compounds, 6<sup>1)</sup>

#### Electroreduction of *N,N*-Disubstituted Thioamides in the Presence of Electrophiles

Electron-uptake by the *N,N*-disubstituted thioamides **1–4** in aprotic medium and the behaviour of their radical anions depend substantially on the nature of the thioacyl group and the nitrogen substituents as shown by polarographic and cyclovoltammetric measurements. — Good yields of the  $\alpha$ -amino thioethers **8–13** are obtained by preparative electroreduction in the presence of alkylating agents. The corresponding  $\alpha$ -amino-silyl thioethers **23** are further reduced to  $\alpha$ -(trimethylsilyl)benzylamines **24**. In the presence of oxygen and ethyl halide *S*-ethyl thiobenzoate (**27**) is formed from **2a** or **c**.

---

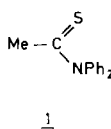
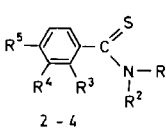
Thioamide weisen ein funktionelles Kohlenstoffatom mit hoher formaler Oxidationszahl auf. Bereits vor 60 Jahren erschienen Arbeiten<sup>2,3)</sup> über Elektrolysen von Thiobenzamiden, noch ohne Potentialkontrolle; in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration im Elektrolyten entstanden Benzaldehyd (*2e-Reduktion*) oder Benzylamine (*4e-Reduktion*). Lund<sup>4)</sup> beschrieb 1960 die potentiostatische Elektroreduktion von Thiobenzamid bei verschiedenen pH-Werten; dabei entstanden jedoch keine einheitlichen Produkte.

ESR-Spektroskopisch konnten wir bei der *in-situ*-Elektroreduktion *N,N*-disubstituierter Thiobenzamide persistente Radikalanionen nachweisen<sup>5)</sup>; bei präparativen Elektrolysen erhielten wir in reinstem, wasserfreiem Acetonitril ohne Zusätze<sup>6)</sup> Benzaldehyd und 2-(Dialkylamino)zimtsäurenitrile. Welche Produkte werden nun durch Reaktion in Gegenwart zugefügter Elektrophile gebildet?

## Elektroanalytische Untersuchungen

Um genauere Kenntnisse über den Ablauf der elektrochemischen Reaktion zu erlangen, haben wir polarographische (Tab. 1) und cyclovoltammetrische (Tab. 2) Messungen an den Thioamiden **1–4** in wasserfreiem Acetonitril durchgeführt. Substituenten mit  $-M$ - oder  $-I$ -Effekt erleichtern die Elektronenaufnahme. Das Reduktionspotential der ersten Stufe wird z. B. um 200–300 mV gesenkt, wenn am Stickstoff ein Methyl- durch einen Phenylrest ersetzt wird, und der stärkere  $-I$ -Effekt einer Morpholinogruppe im Vergleich zur Dimethylaminogruppe bewirkt eine entsprechende Verschiebung um 100 mV. Übergang von *N,N*-Diphenylthiobenzamid (**2d**) zum *N,N*-Diphenylthioacetamid (**1**) verschiebt das Reduktionspotential um 660 mV in kathodischer Richtung!

Erwartungsgemäß wird das Redoxpotential durch Substituenten am aromatischen Ring beeinflusst. Dieser Effekt ist aus vielen Verbindungsreihen gut be-

 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>2 - 4</b></p>																																																																														
<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <thead> <tr> <th></th> <th>R<sup>1</sup></th> <th>R<sup>2</sup></th> <th>R<sup>3</sup></th> <th>R<sup>4</sup></th> <th>R<sup>5</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>2a</b></td> <td>Me</td> <td>Me</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td><b>b</b></td> <td>-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-O-</td> <td>[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub></td> <td>H</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td><b>c</b></td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td><b>d</b></td> <td>Ph</td> <td>Ph</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td><b>e</b></td> <td>Et</td> <td>Et</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> </tbody> </table>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<b>2a</b>	Me	Me	H	H	H	<b>b</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	H	H	H	<b>c</b>	Me	Ph	H	H	H	<b>d</b>	Ph	Ph	H	H	H	<b>e</b>	Et	Et	H	H	H	<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <thead> <tr> <th></th> <th>R<sup>1</sup></th> <th>R<sup>2</sup></th> <th>R<sup>3</sup></th> <th>R<sup>4</sup></th> <th>R<sup>5</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>3a</b></td> <td>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-</td> <td>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td><b>b</b></td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>Cl</td> </tr> <tr> <td><b>c</b></td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>H</td> <td>Cl</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td><b>d</b></td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>Cl</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td><b>4a</b></td> <td>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-</td> <td>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>OMe</td> </tr> <tr> <td><b>b</b></td> <td>Me</td> <td>Ph</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>OMe</td> </tr> </tbody> </table>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<b>3a</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	H	Cl	<b>b</b>	Me	Ph	H	H	Cl	<b>c</b>	Me	Ph	H	Cl	H	<b>d</b>	Me	Ph	Cl	H	H	<b>4a</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	H	OMe	<b>b</b>	Me	Ph	H	H	OMe
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>																																																																										
<b>2a</b>	Me	Me	H	H	H																																																																										
<b>b</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	H	H	H																																																																										
<b>c</b>	Me	Ph	H	H	H																																																																										
<b>d</b>	Ph	Ph	H	H	H																																																																										
<b>e</b>	Et	Et	H	H	H																																																																										
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>																																																																										
<b>3a</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	H	Cl																																																																										
<b>b</b>	Me	Ph	H	H	Cl																																																																										
<b>c</b>	Me	Ph	H	Cl	H																																																																										
<b>d</b>	Me	Ph	Cl	H	H																																																																										
<b>4a</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	H	OMe																																																																										
<b>b</b>	Me	Ph	H	H	OMe																																																																										

Tab. 1. Polarographische Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^{(a)}$ , Diffusionskoeffizienten  $D$ , Diffusionsstromkonstanten  $I_D$  und Gleichgewichtskonstanten  $K$  der Disproportionierung für die Reduktion der Thioamide **1–4** in wasserfreiem Acetonitril

	$E_{1/2}^{(1)}$ [V] <sup>a)</sup>	$D \cdot 10^5$ [cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$I_D$ [μA]	$E_{1/2}^{(2)}$ [V] <sup>a)</sup>	$K$
<b>1</b>	-2.01	3.1	4.3	—	—
<b>2a</b>	-1.96	2.9	3.8	-2.21	$2.0 \cdot 10^4$
<b>2b</b>	-1.84	5.7	5.3 <sup>b)</sup>	-2.14	$1.5 \cdot 10^5$
<b>2c</b>	-1.62	2.5	3.5	-2.02	$5.3 \cdot 10^6$
<b>2d</b>	-1.45	2.4	3.5	-2.01	$4.4 \cdot 10^9$
<b>3a</b>	-1.75	3.3	4.1	-2.01 <sup>c)</sup>	$3.0 \cdot 10^4$
<b>3b</b>	-1.55	3.1	4.0	-1.88 <sup>c)</sup>	$4.9 \cdot 10^5$
<b>3c</b>	-1.52	2.8	3.7	-1.82	$1.5 \cdot 10^5$
<b>3d</b>	-1.76 <sup>c)</sup>	2.8	7.3 <sup>c)</sup>	—	—
<b>4a</b>	-1.94	3.9	4.4	-2.37	$1.5 \cdot 10^7$
<b>4b</b>	-1.68	2.7	3.4	-2.14	$8.5 \cdot 10^7$

<sup>a)</sup> Bezogen auf die gesättigte wäßrige Kalomelektrode. — <sup>b)</sup> Überhöhte Stufe, da im Bereich der ersten Stufe bereits katalytische Weiterreduktion erfolgt. — <sup>c)</sup> Zwei-Elektronen-Übergang.

kannt<sup>1,7,8-12</sup>). Im Falle der Thioamide lassen sich bei gleicher Substitution am Stickstoff die Halbstufenpotentiale gut mit Hammett-Konstanten korrelieren. Die positive Reaktionskonstante  $\rho = +0.27$  bedeutet, daß Substituenten, die die Elektronendichte an der Thiocarbonylgruppe erhöhen, das Reduktionspotential in kathodischer Richtung verschieben.

Aus der *Ilcovič*-Gleichung (1):

$$i = 708 \cdot C(\text{Ox}) \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot \tau^{1/6} \cdot m(\text{Hg})^{2/3} \quad (1)$$

ergibt sich, daß jeweils ein Elektron übertragen wird. Die aus Gl. (1) ermittelten Diffusionskoeffizienten  $D$  stimmen gut mit Werten ( $2.4 \pm 0.1$ ) überein, die wir mit der *Stokes-Einstein*-Gleichung (2):

$$D = \frac{\text{const.}}{\eta} \cdot \left( \frac{d}{\text{MG}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

aus Vergleichsdaten für Ketone<sup>13</sup>) errechnet haben. Die Diffusionsstromkonstanten  $I_D$  liegen im für Einelektronenübergänge üblichen Bereich von 3–5  $\mu\text{A}$ ; **3d** ist eine Ausnahme.

Die zweite Stufe  $E_{1/2}^{(2)}$  geht auf die Bildung von Dianionen zurück. Aus dem Abstand  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{(1)} - E_{1/2}^{(2)}$  errechnet sich nach Gleichung (3):

$$K = \frac{[\text{Red}^-]^2}{[\text{Ox}][\text{Red}^{2-}]} = \exp \left[ \frac{F \cdot \Delta E_{1/2}}{RT} \right] \quad (3)$$

die Disproportionierungskonstante  $K$  der Radikalanionen<sup>14</sup>). Die hohen Beträge von  $K$  zeigen, daß die Radikalanionen beträchtliche thermodynamische Stabilität aufweisen, und spiegeln auch den Einfluß der Substituenten wider.

Tab. 2. Cyclovoltammetrische Peakpotentiale  $E_{pc}$ , bezogen auf die gesättigte wäßrige Kalomelektrode, Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  und Peakstromverhältnisse  $i_{pa} : i_{pc}$ , jeweils bei  $0.5 \text{ Vs}^{-1}$  und  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  Potentialvorschub, sowie Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  für die Elektronenübertragung (aus *Nicholsons*<sup>15</sup>) Arbeitskurven), Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  und Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  für die Folgereaktionen der Radikalanionen von **2–4**

	$E_{pc}$ [V]		$E_p$ [mV]		$k_s$ [ $\text{cm s}^{-1}$ ]	$i_{pa} : i_{pc}$		$k_f$	$\tau_{1/2}$ [s]
<b>2a</b>	-2.01	-1.99	95	65	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.91	0.68	0.06	12
<b>2b</b>		-1.88	100	60	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.79	0.64	0.11	6
<b>2c</b>	-1.68	-1.67	80	60	$3.8 \cdot 10^{-2}$	0.94	0.78	a)	a)
<b>2d</b>	-1.50	-1.49	65	60	$9.8 \cdot 10^{-2}$	0.88	0.89	a)	a)
<b>3a</b>	-1.82	-1.79	85	70	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.92	0.48	b)	b)
<b>3b</b>	-1.61	-1.61	80	60	$4.0 \cdot 10^{-2}$	0.92	0.71	0.08	9
<b>3c</b>	-1.57	-1.57	70	60	$5.7 \cdot 10^{-2}$	0.95	0.79	0.06	12
<b>3d</b>	-1.83	-1.80	140	100	$6.4 \cdot 10^{-3}$	1.02	0.51	0.58	1
<b>4a</b>	-1.97	-1.95	80	60	$5.1 \cdot 10^{-2}$	1.01	0.77	c)	c)
<b>4b</b>	-1.76	-1.74	75	60	$4.0 \cdot 10^{-2}$	1.00	0.86	c)	c)

a) Persistent im Sinne der cyclovoltammetrischen Zeitskala. — b) Lebensdauer geringer als 1 s. — c) Wegen starker Adsorptionserscheinungen nicht ausgewertet.

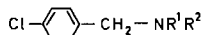
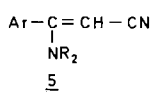
Die cyclovoltammetrischen Peakpotentiale ändern sich bei schnellerem Potentialvorschub nicht, wohl aber die Differenz zwischen dem Potential des kathodischen und anodischen Peaks. Dies deutet auf einen quasireversiblen<sup>15,16</sup> Elektronentransfer hin.

Aus den Peakstromverhältnissen  $i_{pa}:i_{pc}$  haben wir Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  und Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  für die Folgereaktionen bestimmt<sup>16,17</sup>. Dabei wurde vereinfachend angenommen, daß es sich um reversible Elektronenübertragungen mit anschließender irreversibler Folgereaktion handelt. Die Werte von  $k_f$  waren jedoch von der Potential-Vorschubgeschwindigkeit abhängig, so daß man Folgereaktionen höherer Ordnung annehmen muß. Um Reaktivitätsvergleiche anstellen zu können, wurde  $k_f$  jeweils bei langsamem Vorschub ( $50 \text{ mVs}^{-1}$ ) ermittelt (Tab. 2).

Tendenziell ergibt sich, daß Radikalanionen hoher thermodynamischer Stabilität ( $2c^-$ ,  $2d^-$ ) auch weniger reaktiv sind, während z. B. das wenig beständige Radikalanion  $3a^-$  sehr rasch weiterreagiert.

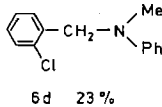
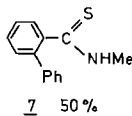
### Präparative Elektrolysen ohne Elektrophile

Benzaldehyd und  $\beta$ -(Dialkylamino)zimtsäurenitrile (**5**) sind neben wenig Stilben die charakteristischen Produkte, wenn *N,N*-Dialkylthiobenzamide, z. B. **2a** oder **2b**, in wasserfreiem Acetonitril kathodisch reduziert werden, ohne daß Elektrophile zugegen sind<sup>6</sup>. Unter diesen Bedingungen werden dagegen die *N*-Arylderivate **2c**, **2d** und **3c** unter Bildung der entsprechenden Amide, Säuren und Amine zersetzt. Die 4-Methoxyderivate **4** liefern Anisaldehyd (59 und 53%) neben Spuren von **5**. Die 4-Chlorthiobenzamide **3a** und **3b**, die leicht mehr als zwei Elektronen aufnehmen, werden zu den Benzylaminen **6** reduziert.



$\underline{\underline{6a}}$ :  $\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{Morpholino}$  70%

$\underline{\underline{6b}}$ :  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$  51%



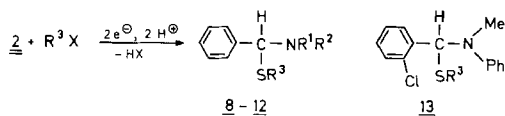
Das Hauptprodukt der Elektroreduktion von **3d** ist dagegen das Zweielektronen-Übertragungsprodukt **7**, das durch Umlagerung entsteht, und es bilden sich nur 23% Benzylamin **6d**. Das Thioamid **7** entspricht dem von *Grimshaw* und Mitarbeitern<sup>18-21</sup>) bei der Elektrolyse von 2-Chlor-*N*-methylbenzanilid erhaltenen *N*-Methyl-2-phenylbenzamid, während wir im Gegensatz zu *Grimshaws* Resultat kein *N*-Methylphenanthridinthion erhielten.

### Präparative Elektrolysen in Gegenwart von Alkylierungsmitteln

Elektrolysiert man **2a** oder **2c** ohne strengen Ausschluß von Feuchtigkeit beim Potential der ersten Reduktionsstufe und fügt dann Methyl- oder Ethyliodid zum

Katholyten, so erhält man keine Alkylierungsprodukte, aber Benzaldehyd in höherer Ausbeute als ohne Zusatz von Alkyljodid. Offenbar entstehen Benzaldehyd-Derivate als Zwischenprodukte, die zwar vor weiterer Reduktion geschützt sind, bei der Aufarbeitung jedoch zum Benzaldehyd hydrolysiert werden. Um diese Derivate zu isolieren, wandten wir sorgfältig getrocknetes Acetonitril an und elektrolysierten unter Stickstoff. Als Alkylierungsmittel dienten Alkylbromide oder -sulfate, die wegen ihrer negativ verschobenen Reduktionspotentiale vor der Elektroreduktion zugesetzt werden konnten. Dabei bildeten sich die  $\alpha$ -Aminothioether (*S,N*-Acetale) **8–13**, die durch Extraktion mit Pentan teilweise in sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnten (Tab. 3). Sie waren NMR-spektroskopisch rein, aber nicht ohne Zersetzung umzukristallisieren, so daß nicht alle Vertreter analysenrein zu erhalten waren.

Auch 2-Chlor-*N*-methylthiobenzanilid (**3d**) liefert bei der kathodischen Reduktion in Gegenwart von Dimethylsulfat das entsprechende *S,N*-Acetal **13** mit 94% Ausbeute; es treten weder Chloridabspaltung noch Umlagerung zu **7** auf. Die Koelektrolyse von *N,N*-Diphenylthioacetamid (**1**) mit Dimethylsulfat ergab dagegen kein eindeutiges Resultat. Zwar zeigte das isolierte Produktgemisch <sup>1</sup>H-NMR-Signale, wie sie für das *S,N*-Acetal zu erwarten waren, jedoch ließ sich dieses weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie reinigen.

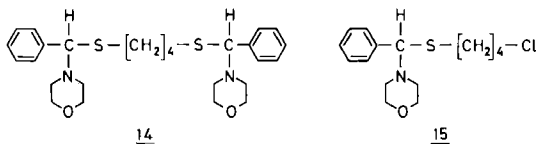


Tab. 3.  $\alpha$ -Aminothioether **8–12** durch Koelektroreduktion der Thioamide Ph-CS-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> mit Alkylierungsmitteln R<sup>3</sup>X in Acetonitril

R <sup>1</sup>	Substrat R <sup>2</sup>		R <sup>3</sup> X	Produkt Ausb. (%)	
Me	Me	<b>2a</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	<b>8a</b>
Me	Me	<b>2a</b>	EtBr	96	<b>8b</b>
Et	Et	<b>2c</b>	EtBr	90	<b>9</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73	<b>10a</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	EtBr	95	<b>10b</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	EtBr <sup>a)</sup>	75	<b>10b</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	Et <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	89	<b>10b</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	<i>n</i> -PrBr	73	<b>10c</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	<i>n</i> -BuCl	52	<b>10d</b>
	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –O–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	<b>2b</b>	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> Cl	66	<b>10e</b>
Me	Ph	<b>2c</b>	EtBr <sup>b)</sup>	56	<b>11a</b>
Me	Ph	<b>2c</b>	<i>i</i> -BuBr	92	<b>11b</b>
Ph	Ph	<b>2d</b>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 <sup>c)</sup>	<b>12a</b>
Ph	Ph	<b>2d</b>	EtBr	95	<b>12b</b>
Ph	Ph	<b>2d</b>	<i>i</i> -BuBr	95	<b>12c</b>

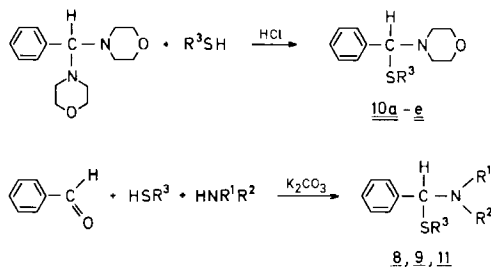
a) Anstatt Acetonitril wurde DMF verwendet, das sich aber weniger gut eignet, da es aus den empfindlichen Produkten schwer zu entfernen ist. – b) Zugabe nach beendeter Elektrolyse. – c) Neben 50% Benzaldehyd.

Das *S*-Allylderivat **10e** bildet sich auch, wenn statt Allylchlorid 1,3-Dichlor- oder 1,3-Bis(mesyloxy)propan als Alkylierungsmittel verwendet werden (Ausb. 30%). Unter den Bedingungen der Elektrolyse findet eine basenkatalysierte Eliminierung von Chlorwasserstoff oder Methansulfonsäure statt. Verwendung von 1,4-Dichlor- oder 1,4-Bis(mesyloxy)butan ergibt hydrolyseempfindliche Öle, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keinerlei Vinylprotonensignale aufweisen, also keine Eliminierungsprodukte sind. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum schließt auch einen Bis- $\alpha$ -aminothioether **14** aus, ist aber im Einklang mit der Struktur des *S,N*-Acetals **15**.



Die Ausbeuten an *S,N*-Acetalen sind geringer, wenn das Alkylierungsmittel nach beendeter Elektrolyse zugefügt wird, wie wir im Falle der Bildung von **8b** (64%) und **12b** (64%) (vgl. auch **11a** in Tab. 3) durch Vergleichsversuche festgestellt haben. Dies führen wir auf die begrenzte Lebensdauer der primär gebildeten Radikalanionen oder Dianionen zurück.

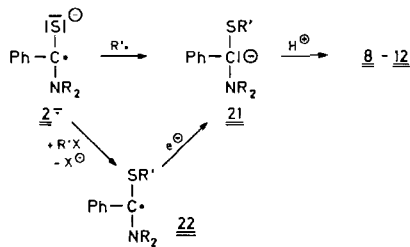
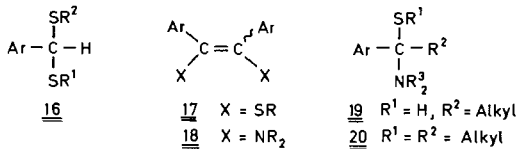
Die Konstitution der  $\alpha$ -Aminothioether **8–11** wurde außer durch analytische und spektroskopische Methoden auch durch unabhängige Darstellung gesichert. Die Morpholinoderivate **10** waren aus Dimorpholinophenylmethan und Mercaptan<sup>22,23</sup> erhältlich, andere Vertreter durch Umsetzung äquivalenter Mengen Benzaldehyd mit Mercaptan und Amin in Gegenwart von Kaliumcarbonat<sup>24</sup>. Die *N,N*-Diphenylderivate **12** sind so nicht erhältlich; für sie ist die alkylierende Elektroreduktion die einzige Darstellungsweise.



	R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<u>10a</u>	Me	<u>8a</u>	Me	Me	Me
<u>b</u>	Et	<u>8b</u>	Me	Me	Et
<u>c</u>	Pr	<u>9</u>	Et	Et	Et
<u>d</u>	Bu	<u>11a</u>	Me	Ph	Et
<u>e</u>	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	<u>11b</u>	Me	Ph	i-Bu

Die Bildung der  $\alpha$ -Aminothioether entspricht der Entstehung von Thioacetalen **16** aus Dithiocarbonsäureestern<sup>25</sup>. Die hierbei als Nebenprodukte auftretenden Bis(alkylthio)stl-

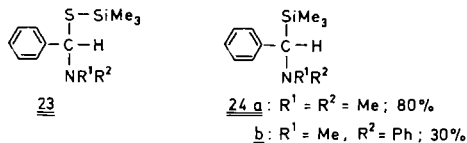
bene **17**<sup>26)</sup> oder Diaminostilbene **18** bilden sich aber aus Thioamiden nicht, ebensowenig wie am Kohlenstoffatom alkylierte Verbindungen wie **19** oder **20**<sup>25,27)</sup>. In Anlehnung an *Simonet und Lund*<sup>28–30)</sup> nehmen wir einen elektrokatalytischen Verlauf der alkylierenden Elektroreduktion an. Die Radikalanionen der Thioamide übertragen Elektronen auf das Alkylierungsmittel. Deren instabile Radikalanionen zerfallen zu Alkyl-Radikalen R<sup>•</sup>, und diese liefern mit 2<sup>-</sup> die Benzyl-Anionen **21**, die zu den  $\alpha$ -Aminothioethern **8–12** protoniert werden. Die nötigen Protonen stammen aus Wasserspuren oder aus dem Lösungsmittel-Leitsalz-System. Die Produkte **8–12** sind vor weiterer Reduktion geschützt. Für **11b** haben wir beispielsweise ein Reduktionspotential von -2.16 V gemessen, das also gegenüber dem des Thioamids **2c** um 540 mV in negativer Richtung verschoben ist. Eine bei extrem negativem Potential durchgeführte Elektroreduktion von **11b** führte zu *N*-Benzyl-*N*-methylanilin.



Im vorliegenden Fall kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß das Alkylierungsmittel die Radikalanionen der Thioamide direkt elektrophil angreift, die im Gegensatz zu den von *Simonet und Lund*<sup>28–30)</sup> verwendeten Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ketone und Ester sehr ausgeprägte Nucleophile sind – bekanntlich werden selbst neutrale Thioamide leicht am Schwefel zu Imidothioester-Salzen alkyliert. Die Benzyl-Radikale **22** können dann zu den Anionen **21** reduziert und zu den Produkten protoniert werden.

## Elektrolyse in Gegenwart von Chlortrimethylsilan

Koelektrolyse der Thioamide **2a** und **2c** mit Chlortrimethylsilan in Acetonitril lieferte nicht die Silylthioether **23**, sondern als ausschließliche Produkte die Silylamine **24** neben unumgesetztem Ausgangsmaterial.

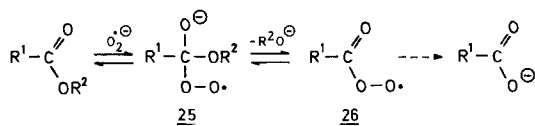


Vermutlich ist das intermediär gebildete *S*-Silyl-Derivat **23** wesentlich leichter reduzierbar als die  $\alpha$ -Aminothioether **8–12**. Es tritt dementsprechend eine reduktive Spaltung der labileren C–S-Bindung ein, und das entstehende  $\alpha$ -Aminobenzyl-Anion wird zu **24** silyliert.

Silylierte Benzylamine des Typs **24** wurden von *Bourgeois* und Mitarbb.<sup>31,32</sup>) durch Umsetzung *N,N*-disubstituierter Benzamide mit Magnesium und Chlortrimethylsilan erhalten, jedoch resultierten dabei Produktgemische und geringe Ausbeuten (**24a**: 30%<sup>31,33</sup>), **24b**: 5%<sup>32</sup>), während die Elektroreduktion einheitlich verläuft.

## Elektrolyse in Gegenwart von Sauerstoff

Kathodisch aus Sauerstoff gebildete Superoxid-Anionen  $O_2^-$  können vielfältig in Elektrolyseprozesse eingreifen<sup>34</sup>). Beispielsweise werden  $\alpha$ -Hydroxyketone<sup>35</sup>), -ester<sup>35</sup>), -carbon-säuren<sup>35</sup>) sowie aktivierte Olefine<sup>36,37</sup>) unter C,C-Spaltung zu Carboxylaten oxidiert. Besonders eingehend wurde die Oxidation des Benzils und anderer  $\alpha$ -Diketone mit Superoxid zu Carboxylaten untersucht<sup>29,35,38,39</sup>). Andere Arbeitsgruppen<sup>40–42</sup>) haben die Spaltung von Carbonsäureestern mit elektrogeniertem Superoxid studiert. Danach bildet sich zunächst das tetraedrische Zwischenprodukt **25**. Dieses wird unter Bildung des Peroxy-Radikals **26** gespalten, aus dem schließlich Carboxylat-Anionen entstehen.



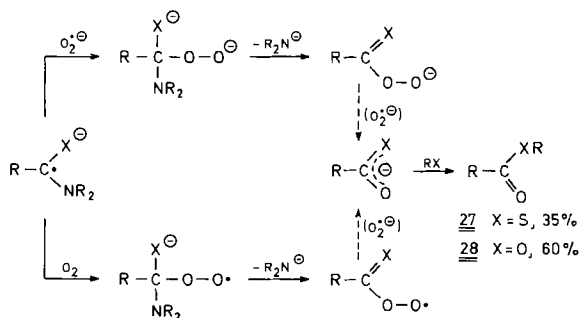
Wir reduzierten **2c** gezielt in Gegenwart von trockenem Sauerstoff. Beim Reduktionspotential des Sauerstoffs blieb der Stromfluß sehr gering. Auch bei einer cyclovoltammetrischen Messung beobachtete man zwar die Reduktionsstufe des Sauerstoffs, aber ihre Höhe änderte sich nicht nach Zugabe des Thioamids. Erst in der Nähe des Halbstufenpotentials von **2a** fand ein merklicher elektrochemischer Umsatz statt. Die Bildung der Radikalanionen von **2a** wurde durch die Violettfärbung der Elektrolytlösung an der Kathodenoberfläche sichtbar. Beim Kontakt dieser Lösung mit dem Sauerstoff trat Entfärbung ein. Fügte man unmittelbar im Anschluß an die Elektrolyse Ethylbromid hinzu, so entstand Thiobenzoesäure-*S*-ethylester (**27**). Auch aus **2c** bildete sich **27** neben *N*-Methylanilin, *N*-Ethyl-*N*-methylanilin und wenig *N*-Methylbenzanilid.

Analog erhielten wir bei der Elektroreduktion von *N*-Methylbenzanilid in Gegenwart von Sauerstoff nach anschließender Ethylierung Benzoesäure-ethylester (**28**), während Amide mit Kaliumsuperoxid nicht spaltbar sind<sup>40</sup>).

Aufgrund unserer Beobachtungen nehmen wir an, daß im Falle der Thioamide deren Radikalanionen, die sich leichter kathodisch bilden als Ester-Radikalanionen<sup>6</sup>), mit Superoxid-Anionen reagieren, welche in der Lösung durch Elektronenübertragung entstehen. Auch ein direkter Angriff von Sauerstoff ist denkbar. Die gebildeten Dianionen oder Radikalanionen entsprechen dem Radikalanion **25**, das sich aus Estern bildet. Sie erleiden C,N-Spaltung zu Acylperoxy-Radikalen vom Typ **26** oder Acylperoxid-Anionen, aus denen durch Einwirkung von Superoxid-Anionen<sup>40</sup>) Thiocarboxylat-Anionen entstehen. Diese werden



schließlich zum Thioester **27** alkyliert. Die Entstehung geringer Mengen *N*-Methylbenzanilid aus **2c** läßt sich zwanglos mit einer Spaltung der C,X- anstatt der C,N-Bindung erklären. — Analog verläuft die Umsetzung von *N*-Methylbenzanilid zu **28**.



Es ist bemerkenswert, daß bei den Elektrolysen der Thioamide in Gegenwart der Oxidationsmittel Sauerstoff oder Superoxid keine oxidative Entschwefelung stattfindet. — Die Elektrolyse, eine „Oxidation unter reduzierenden Bedingungen“, erlaubt eine Überführung *N,N*-disubstituierter Thioamide und Amide in Thioester und Ester in einem Schritt unter milden, neutralen Bedingungen.

Wir danken Herrn *M. Krasmann* für seine Hilfe bei den präparativen Arbeiten und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines:* Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399, KBr-Preßlinge oder Filme. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 und EM 360, Tetramethylsilan als innerer Standard.

*Ausgangsverbindungen:* *N,N*-Diphenylthioacetamid<sup>43)</sup> (**1**), *N,N*-Dimethylthiobenzamid<sup>44)</sup> (**2a**), Thiobenzmorpholid<sup>45)</sup> (**2b**), *N*-Methylthiobenzanilid<sup>44)</sup> (**2c**), *N,N*-Diphenylthiobenzamid<sup>44)</sup> (**2d**), *N,N*-Diethylbenzamid<sup>44)</sup> (**2e**), 4-Chlorthiobenzmorpholid<sup>46)</sup> (**3a**), 4-Chlor-*N*-methylthiobenzanilid<sup>47)</sup> (**3b**), 3-Chlor-*N*-methylthiobenzanilid<sup>48)</sup> (**3c**), 4-Methoxythiobenzmorpholid<sup>45)</sup> (**4a**), 4-Methoxy-*N*-methylthiobenzanilid<sup>47)</sup> (**4b**) und *N*-Methylbenzanilid<sup>49)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2-Chlor-*N*-methylthiobenzanilid (**3d**) stellten wir nach dem direkten Verfahren<sup>44)</sup> aus 10.0 g (57 mmol) 2-Chlorbenzoylchlorid, 6.13 g (57 mmol) *N*-Methylanilin und 20.0 g Phosphor(V)-sulfid in 100 ml wasserfreiem Pyridin her. Ausb. 10.0 g (67%) gelbe Kristalle, Schmp. 101–102°C (2mal aus EtOH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.88 (s, 3H), 7.0–7.5 (m, 9H).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ClNS (261.8) Ber. C 64.24 H 4.62 Cl 13.54 N 5.35 S 12.25

Gef. C 64.08 H 4.60 Cl 13.69 N 5.58 S 12.38

*Elektroanalytik:* Gerätekombination aus Potentiostat Wenking ST 72, Funktionsgenerator Wenking VSG 72, Potentialmeßgerät Wenking PPT 70, alle Fa. Bank Elektronik; XY-Schreiber Servogor XYRE 551, Fa. Metrawatt; Polarographiestand E 345, Polarographiezelle EA 800, Quecksilbertropfelektrode EA 853 (erzwungene Tropfzeit  $t = 1 \text{ s}^{-1}$ , 1.22 mg

Hg · s<sup>-1</sup>), Hängende Quecksilbertropfen-Elektrode E 410/E 542–120, Fa. Metrohm; Referenzelektrode: Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> in Acetonitril (Potentialdifferenz –0.337 V gegen die gesättigte wäßrige Kalomelektrode<sup>50</sup>) und –0.062 V gegen Ferrocen/Ferricinium in Acetonitril<sup>51</sup>); Stromschlüssel EA 425, Fa. Metrohm; Elektrolyt: 0.2 M Tetrapropylammoniumperchlorat (hergestellt<sup>52</sup>) aus dem Bromid, Fa. Fluka) in wasserfreiem Acetonitril (Merck, z. Rückstandsanalyse, gereinigt nach Lit.<sup>53</sup>); Depolarisatorkonzentration:  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

*Präparative Elektrolysen* wurden in der in Lit.<sup>6</sup>) beschriebenen Elektrolysezelle bei 20°C mit Hilfe eines Potentiostaten (Juul 834, Klemmenspannung 100 V) vorgenommen.

Nach dem Einfüllen von Quecksilber als Kathode wurde die Zelle mehrfach evakuiert und mit nachgereinigtem Stickstoff gespült, um Luft und Feuchtigkeit zu entfernen. Dann wurden im Stickstoffgegenstrom 2.86 g (10 mmol) Tetrapropylammoniumperchlorat und 50 ml Acetonitril eingefüllt. Nach Auflösen des Leitsalzes wurde mit N<sub>2</sub> bis zum Niveau-Ausgleich Elektrolytlösung in den Anodenraum gedrückt, die Referenzelektrode eingeführt und unter N<sub>2</sub> 5 mmol Thioamid eingefüllt. – Gegebenenfalls wurden noch 10 mmol Alkylierungsmittel zugefügt oder 5 ml Chlortrimethylsilan über Magnesiumspänen in die Zelle hineindestilliert. – Sollte Sauerstoff an der Reaktion beteiligt werden, so wurde während der Elektrolyse anstatt Stickstoff ein Luftstrom durch die Zelle geleitet.

Die Elektrolysen wurden – quasi galvanostatisch – so durchgeführt, daß anfangs 1 A floß und das Potential dementsprechend nachgeregelt wurde, bis das jeweilige Halbstufenpotential erreicht war. Die Elektrolyse wurde abgebrochen, wenn bei diesem Potential die Stromstärke unter 100 mA gesunken war (nach ca. 10 min). – Höhere Stromstärken als 1 A führten zu starker lokaler Erhitzung, so daß das Lösungsmittel besonders an der ungekühlten Anode siedete und durch die Gasentwicklung der Stromfluß teilweise unterbrochen wurde.

#### *Aufarbeitung nach Elektrolysen ohne Zusätze*

Die dunkelviolett gefärbten Elektrolytlösungen wurden in der Zelle belassen, bis sie hellbraun geworden waren (einige Stunden). Dann wurde der Katholyt entnommen, mit Wasser versetzt und mehrfach mit einem 1:1-Gemisch aus Diethylether/Petrolether (30–50°C) extrahiert. Die Extrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die sauren Elektrolyseprodukte wurden nach Ansäuern des Katholyten mit verd. Salzsäure ebenfalls durch Extraktion mit Diethylether/Petrolether isoliert. – Die Charakterisierung der Produktmischungen erfolgte durch Dünnschichtchromatographie, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Einzelne Verbindungen wurden durch Säulen- oder präparative Schichtchromatographie isoliert und wie angegeben identifiziert, wobei gegebenenfalls authentische Vergleichssubstanzen herangezogen wurden.

*Produkte der Elektrolyse von 2c: Benzoessäure (IR-Spektrum), N-Methylbenzanilid (IR-Spektrum), N-Methylanilin (IR-Spektrum).*

**2d:** *Benzoessäure (IR-Spektrum), N,N-Diphenylbenzamid (IR-Spektrum), Diphenylamin (IR-Spektrum).*

**3a:** *4-(4-Chlorbenzyl)morpholin (6a):* <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.45 (s, 2H), 3.68 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.27 (s, 4H). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer nach Lit.<sup>54</sup>) hergestellten Vergleichsprobe: δ = 2.42 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.46 (s, 2H), 3.68 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.28 (s, 4H).

**3b:** *N*-(4-Chlorbenzyl)-*N*-methylanilin (**6b**);  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.93$  (s, 3H), 4.42 (s, 2H), 6.9 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4H), 7.20 (m, 5H). —  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  einer nach Lit.<sup>59</sup> hergestellten Vergleichsprobe:  $\delta = 2.93$  (s, 3H), 4.50 (s, 2H), 6.9 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4H), 7.1 (m, 5H).

**3c:** *Benzoessäure* (IR-Spektrum), **2c** (IR-Spektrum), *N*-Methylbenzanilid (IR-Spektrum), *N*-Methylanilin (IR-Spektrum).

**3d:** *N*-Methylthiobenzanilid (**2c**, 19%) (IR-Spektrum), *N*-(2-Chlorbenzyl)-*N*-methylanilin (**6d**);  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.07$  (s, 3H), 4.60 (s, 2H), 6.70 (m, 3H), 7.27 (m, 6H). —  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  einer nach Lit.<sup>56</sup> hergestellten Vergleichsprobe:  $\delta = 3.03$  (s, 3H), 4.58 (s, 2H), 6.75 (m, 3H), 7.3 (m, 6H).

*N*-Methylbiphenyl-2-thiocarboxamid (**7**), Schmp.  $132^\circ\text{C}$  (Petrolether/Ether). — IR (KBr): 3300 (NH),  $1530\text{ cm}^{-1}$  („Thioamid-B“). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.95$  (d, 3H), 7.39 (m, 7H), 7.73 (m, 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}$  (227.3) Ber. C 73.97 H 5.76 N 6.16 S 14.10  
Gef. C 73.88 H 5.74 N 6.14 S 14.13

**4a, 4b:** 4-Methoxybenzaldehyd (IR-Spektrum).

*Aufarbeitung nach Elektrolysen unter Sauerstoffeinwirkung*

Nach Ende der wie oben beschrieben durchgeführten Elektrolyse wurde der Katholyt mit überschüssigem Ethylbromid versetzt und 1 h stehengelassen. Danach wurde mit Wasser verdünnt und mit Petrolether ( $30 - 50^\circ\text{C}$ )/Diethylether (1:1) extrahiert. Der Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht; reine Verbindungen durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Fertigplatten Merck, 2 mm Schichtdicke) abgetrennt. Es entstanden bei der Elektrolyse von

**2a:** Thiobenzoessäure-*S*-ethylester (**27**),  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum übereinstimmend mit den Spektren einer authentischen<sup>57</sup> Probe.

**2c:** Thiobenzoessäure-*S*-ethylester (**27**), *N*-Methylanilin (IR-Spektrum), *N*-Methylbenzanilid (IR-Spektrum), *N*-Ethyl-*N*-methylanilin (IR-Spektrum,  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ).

*N*-Methylbenzanilid: Benzoessäure-ethylester (**28**) (IR- und  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ).

*Aufarbeitung nach Elektrolysen in Gegenwart von Alkylierungsmitteln*

Nach beendeter Elektrolyse wurde die Elektrolytlösung unter Stickstoff mit Petrolether ( $30 - 50^\circ\text{C}$ ) überschichtet. Die Mischung wurde dann in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Petrolether ( $30 - 50^\circ\text{C}$ ) extrahiert, wobei nur die  $\alpha$ -Aminothioether in die organische Phase übergingen. Nach dem Eindampfen blieben diese in  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einheitlicher, teils analysenreiner Form als Öle oder niedrig schmelzende Kristalle zurück. Schmelzpunktbestimmungen oder chromatographische Reinigung waren wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht möglich, jedoch konnten einige der Verbindungen bei raschem Arbeiten und bei tiefer Temperatur aus wasserfreiem Alkohol umkristallisiert werden. Die Daten der durch Elektrolyse (Methode E), wie auch nach Lit.<sup>22,23</sup> aus *Dimorpholinophenylmethan*<sup>58</sup>) und dem entsprechenden Mercaptan (Methode A, Ansätze 0.02 mol) oder nach Lit.<sup>24</sup>) aus Benzaldehyd, Amin und Mercaptan in Gegenwart von Kaliumcarbonat (Methode B, Ansätze 0.1 mol) erhaltenen Verbindungen sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tab. 4. Analytische Daten der  $\alpha$ -Aminothioether 8–13

		Summenformel (Molmasse)	Analyse <sup>a)</sup>			
			C	H	N	S
<b>8a</b>	<i>N,N</i> -Dimethyl- $\alpha$ -(methylthio)benzylamin	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NS (181.3)	Ber. 66.25 Gef. 66.60	8.34 8.43	7.73 7.88	17.69 16.68 B
<b>8b</b>	$\alpha$ -(Ethylthio)- <i>N,N</i> -dimethylbenzylamin	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NS (195.3)	Ber. 67.64 Gef. 66.61	8.77 8.54	7.17 7.12	16.42 16.64 B
<b>9</b>	<i>N,N</i> -Diethyl- $\alpha$ -(ethylthio)benzylamin	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NS (223.4)	Ber. 69.90 Gef. 69.85	9.48 9.45	6.27 6.11	14.35 13.92 B
<b>10a</b>	4-[ $\alpha$ -(Methylthio)benzyl]-morpholin	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NOS (223.4)	Ber. 64.54 Gef. 65.15	7.67 7.56	6.27 6.13	14.36 14.12 A
<b>10b</b>	4-[ $\alpha$ -(Ethylthio)benzyl]-morpholin	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NOS (237.4)	Ber. 65.78 Gef. 65.72	8.07 7.72	5.90 5.97	13.51 13.69 E
<b>10c</b>	4-[ $\alpha$ -(Propylthio)benzyl]-morpholin	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NOS (251.5)	Ber. 66.89 Gef. 67.44	8.42 8.37	5.57 5.02	12.75 12.92 A
<b>10d</b>	4-[ $\alpha$ -(Butylthio)benzyl]-morpholin	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NOS (265.4)	Ber. 67.88 Gef. 68.10	8.73 8.90	5.28 5.40	12.08 11.88 B
<b>10e</b>	4-[ $\alpha$ -(Allylthio)benzyl]morpholin	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NOS (249.4)	Ber. 67.43 Gef. 67.59	7.68 7.75	5.62 5.48	12.86 12.76 A
<b>11a</b>	$\alpha$ -(Ethylthio)- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylbenzylamin	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NS (257.4)	Ber. 74.67 Gef. 74.02	7.44 7.75	5.44 5.73	12.46 12.38 E
<b>11b</b>	$\alpha$ -(Isobutylthio)- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylbenzylamin	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NS (285.5)	Ber. 75.74 Gef. 75.54	8.12 8.60	4.91 4.28	11.23 10.55 E
<b>12a</b>	$\alpha$ -(Methylthio)- <i>N,N</i> -diphenylbenzylamin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NS (305.4)	Ber. 78.65 Gef. 77.50	6.27 6.54	4.59 4.49	10.50 10.32 E
<b>12b</b>	$\alpha$ -(Ethylthio)- <i>N,N</i> -diphenylbenzylamin	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NS (319.5)	Ber. 78.96 Gef. 78.62	6.63 6.64	4.38 4.39	10.04 9.61 E
<b>12c</b>	$\alpha$ -(Isobutylthio)- <i>N,N</i> -diphenylbenzylamin	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NS (347.5)	Ber. 79.49 Gef. 77.92	7.25 7.42	4.03 3.79	9.23 9.31 E
<b>13</b>	2-Chlor- <i>N</i> -methyl- $\alpha$ -(methylthio)- <i>N</i> -phenylbenzylamin	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> ClNS (277.8)	Ber. 64.85 Gef. 64.70	5.81 5.81	5.04 4.97	11.54 11.43 E

<sup>a)</sup> Die gefundenen Werte beziehen sich auf Präparate, die nach der jeweils angegebenen Methode (E: Elektrolyse; A: Lit.<sup>22,23</sup>; B: Lit.<sup>24</sup>) dargestellt wurden, da die Elektrolyseprodukte oft nicht analysenrein waren. Auch bei den Vergleichspräparaten treten teilweise Abweichungen um >0.3% vom theoretischen Wert auf, weil eine Reinigung nicht immer möglich war.

#### Aufarbeitung nach Elektrolysen in Gegenwart von Chlortrimethylsilan

Die Elektrolysen wurden nach der Übertragung von 3–4 F abgebrochen, da die Stromstärke sich nach dem Verbrauch des Thioamids wegen der Reduktion des überschüssigen Chlortrimethylsilans nicht verringerte. Sodann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und wie üblich extraktiv aufgearbeitet. Man erhielt aus

**2a:** *N,N*-Dimethyl- $\alpha$ -(trimethylsilyl)benzylamin (**24a**); Ausb. 80% stark basische Flüssigkeit; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.07 (s, 9H), 2.37 (s, 6H), 2.73 (s, 1H), 7.23 (s, 5H). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer nach Lit.<sup>31</sup>) hergestellten Vergleichsprobe:  $\delta$  = 0.07 (s, 9H), 2.40 (s, 6H), 2.75 (s, 1H), 7.3 (s, 5H).

**2c:** *N*-Methyl-*N*-phenyl- $\alpha$ -(trimethylsilyl)benzylamin (**24b**); Ausb. 30% farblose Kristalle, Schmp. 71 °C, Lit.<sup>32</sup>) Schmp. 72 °C. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.13 (s, 9H), 3.25

(s, 3H), 4.33 (s, 1H), 6.95 (m, 3H), 7.07 (m, 7H). Lit.<sup>32)</sup>: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.18 (s, 9H), 3.25 (s, 3H), 4.36 (s, 1H), 7.0 (m, 10H).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NSi (269.5) Ber. C 75.77 H 8.60 N 5.20 Gef. C 75.75 H 8.84 N 5.16

Tab. 5. Physikalische Eigenschaften, Ausbeuten und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der  $\alpha$ -Aminothioether **8–13** und **15**

	Me- thode <sup>a)</sup>	Aggregat- Zustand Sdp. (Schmp.) [°C/Torr]	Ausb. [%]	$\delta$ -Werte <sup>b)</sup>
<b>8a</b>	E	Öl	95	1.95 (s, 3H), 2.27 (s, 6H), 4.73 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
	B	Öl, 85/1	66	1.91 (s, 3H), 2.24 (s, 6H), 4.66 (s, 1H), 7.4 (m, 5H)
<b>8b</b>	E	Öl	96	1.23 (t, 3H), 2.23 (s, 6H), 2.27 (q, 2H), 4.77 (s, 1H), 7.2 (m, 5H)
	B	Öl, 76–78/0.3	60	1.18 (t, 3H), 2.21 (s, 6H), 2.39 (q, 2H), 4.73 (s, 1H), 7.2 (m, 5H)
<b>9</b>	E	Öl	90	1.13 (m, 9H), 2.58 (m, 6H), 4.90 (s, 1H), 7.4 (m, 5H)
	B	Öl, 90–91/0.3	50	0.98 (t, 6H), 1.17 (t, 3H), 2.45 (q, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 2.58 (q, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 5.07 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
<b>10a</b>	E	Kristalle	73	2.00 (s, 3H), 2.60 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.67 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.67 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
	A	Kristalle	45	1.90 (s, 3H), 2.52 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.54 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.57 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
<b>10b</b>	E	Kristalle	95	1.23 (t, 3H), 2.52 (q, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 2.63 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.75 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.83 (s, 1H), 7.4 (m, 5H)
	A	(37–38)	55	1.20 (t, 3H), 2.43 (q, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 2.53 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.6 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.74 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
<b>10c</b>	E	Öl	73	0.93 (t, 3H), 1.48 (m, 2H), 2.53 (m, 6H, SCH <sub>2</sub> + NCH <sub>2</sub> ), 3.56 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.76 (s, 1H), 7.4 (m, 5H)
	A	Öl	95	0.92 (t, 3H), 1.53 (m, 2H), 2.46 (m, 6H, SCH <sub>2</sub> + NCH <sub>2</sub> ), 3.52 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.67 (s, 1H), 7.2 (m, 5H)
<b>10d</b>	E	Öl	52	0.93 (t, 3H), 1.52 (m, 4H), 2.50 (m, 6H, SCH <sub>2</sub> + NCH <sub>2</sub> ), 3.66 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.80 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
	B	Öl, 138–140/0.4	48	0.89 (t, 3H), 1.45 (m, 4H), 2.50 (m, 6H, SCH <sub>2</sub> + NCH <sub>2</sub> ), 3.52 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.65 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)
<b>10e</b>	E	Kristalle (< – 5°C)	66	2.50 (t, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.06 (t, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 3.53 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.73 (s, 1H), 4.8–5.2 (m, 2H, =CH <sub>2</sub> ), 5.4–6.2 (m, 1H, =CH–), 7.3 (m, 5H)
	A	Kristalle (< – 5°C)	55	2.50 (t, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 3.06 (t, 2H, SCH <sub>2</sub> ), 3.53 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 4.73 (s, 1H), 4.8–5.2 (m, 2H, =CH <sub>2</sub> ), 5.4–6.2 (m, 1H, =CH–), 7.3 (m, 5H)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Me- thode <sup>a)</sup>	Aggregat- Zustand	Sdp. (Schmp.) [°C/Torr]	Ausb. [%]	δ-Werte <sup>b)</sup>
11a	E	Öl	56	1.12 (t, 3H), 2.38 (q, 2H), 2.87 (s, 3H), 6.30 (s, 1H), 6.4–7.4 (m, 10H)
11b	E	Kristalle	92	0.95 (d, 6H), 1.7 (m, 1H), 2.35 (d, 2H), 2.86 (s, 3H), 6.37 (s, 1H), 7.2 (m, 10H)
	B	Öl	16	0.93 (d, 6H), 1.6 (m, 1H), 2.25 (d, 2H), 2.72 (s, 3H), 6.24 (s, 1H), 7.2 (m, 10H)
12a	E	Öl	50	3.18 (s, 3H), 7.1 (m, 16H)
12b	E	Kristalle	95	1.20 (t, 3H), 2.43 (q, 2H), 6.30 (s, 1H), 7.2 (m, 15H)
12c	E	Kristalle	95	0.90 (d, 6H), 1.7 (m, 1H), 2.4 (d, 2H), 6.37 (s, 1H), 7.1 (m, 15H)
13	E	Kristalle	94	1.96 (s, 3H), 2.87 (s, 3H), 6.45 (s, 1H), 7.3 (m, 9H)
15	E	Öl	50	1.8 (m, 4H), 2.56 (m, 6H, NCH <sub>2</sub> + SCH <sub>2</sub> ), 3.53 (m, 6H, OCH <sub>2</sub> + ClCH <sub>2</sub> ), 4.80 (s, 1H), 7.3 (m, 5H)

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote zu Tab. 4. — <sup>b)</sup> Solvens CDCl<sub>3</sub> (Methode E) oder CCl<sub>4</sub> (Methode A und B).

- <sup>1)</sup> 5. Mitteil.: L. Prangova, T. Strelow und J. Voß, J. Chem. Res. **1985**, (S) 118; (M) 1401.
- <sup>2)</sup> K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 187 (1923).
- <sup>3)</sup> K. Kindler, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **265**, 389 (1927).
- <sup>4)</sup> H. Lund, Collect. Czech. Chem. Commun. **25**, 3313 (1960).
- <sup>5)</sup> J. Voß und F.-R. Bruhn, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1931, und dort zitierte Literatur.
- <sup>6)</sup> L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß und G. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 461.
- <sup>7)</sup> J. Mollin und T. Kucerova, Univ. Palacki Olomuc., Fac. Res. Nat. **57**, 37 (1978) [Chem. Abstr. **93**, 7470 (1980)]; T. Kucerova und J. Mollin, Chem. Zvesti **32**, 463 (1978) [Chem. Abstr. **90**, 203280 (1979)].
- <sup>8)</sup> R. Mayer, S. Scheithauer und D. Kunz, Chem. Ber. **99**, 1393 (1966).
- <sup>9)</sup> P. Zuman, Fortschr. Chem. Forsch. **12**, 1 (1969).
- <sup>10)</sup> L. V. Vesheva, R. A. Ovchinnikova und L. S. Reishakhrit, Zh. Obshch. Khim. **41**, 975, engl. 980 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 83506 (1971)]; L. V. Vesheva, O. S. Zatulina und L. S. Reishakhrit, Zh. Obshch. Khim. **42**, 1466, engl. 1457 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 108763 (1972)].
- <sup>11)</sup> L. V. Vesheva, L. N. Prosvirnova und L. S. Reishakhrit, Zh. Obshch. Khim. **42**, 2393, engl. 2388 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 78981 (1973)].
- <sup>12)</sup> H. W. Nürnberg, Z. Anal. Chem. **273**, 432 (1975).
- <sup>13)</sup> A. J. Fry, Synthetic Organic Electrochemistry, Harper and Row, New York 1972.
- <sup>14)</sup> S. Hünig, B. Balli, H. Conrad und A. Schott, Liebigs Ann. Chem. **672**, 52 (1964).
- <sup>15)</sup> R. S. Nicholson und I. Shain, Anal. Chem. **36**, 706 (1964).
- <sup>16)</sup> R. S. Nicholson und I. Shain, Anal. Chem. **37**, 178 (1965).
- <sup>17)</sup> F.-R. Bruhn, Diplomarbeit, Univ. Hamburg, 1978.
- <sup>18)</sup> J. Grimshaw und J. Trocha-Grimshaw, Tetrahedron Lett. **1974**, 993.
- <sup>19)</sup> J. Grimshaw und D. Mannus, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 2456.
- <sup>20)</sup> J. Grimshaw, R. J. Haslett und J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 2448.
- <sup>21)</sup> J. Grimshaw und J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 799.
- <sup>22)</sup> Y. Le Floc'h, A. Brault und M. Kerfanto, C. R. Acad. Sci., Ser. C **268**, 1718 (1969).

- 23) Y. Le Floc'h, Bull. Soc. Chim. Fr. **1978** II, 595.
- 24) L. Miginiac und B. Mauzé, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2544.
- 25) L. Kistenbrügger und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 472.
- 26) G. Adiwidjaja, L. Kistenbrügger und J. Voß, J. Chem. Res. **1981**, (S) 88; (M) 1227.
- 27) J. Voß, C. von Bülow, T. Drews und P. Mischke, Acta Chem. Scand., Ser. B **37**, 519 (1983).
- 28) J. Simonet, M.-A. Michel und H. Lund, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 489 (1975).
- 29) J. Simonet und H. Lund, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2547.
- 30) H. Lund und J. Simonet, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **65**, 205 (1975).
- 31) P. Bourgeois, R. Calas, N. Duffaut und J. Dunogues, J. Organomet. Chem. **32**, 79 (1971).
- 32) P. Bourgeois und N. Duffaut, J. Organomet. Chem. **35**, 63 (1972).
- 33) J. M. Duff und A. G. Brook, Can. J. Chem. **55**, 2589 (1977), haben **24a** aus  $\alpha$ -(Trimethylsilyl)benzylbromid und Dimethylamin erhalten.
- 34) M. M. Baizer, Tetrahedron **40**, 935 (1984).
- 35) J. San Filippo jr., C.-I. Chern und J. S. Valentine, J. Org. Chem. **41**, 1077 (1976).
- 36) A. A. Frimer, I. Rosenthal und S. Hoz, Tetrahedron Lett. **1977**, 4361.
- 37) I. Rosenthal und A. A. Frimer, Tetrahedron Lett. **1976**, 2805.
- 38) K. Boujlel und J. Simonet, Tetrahedron Lett. **1979**, 1063.
- 39) D. T. Sawyer, J. J. Stamp und K. A. Menton, J. Org. Chem. **48**, 3733 (1983).
- 40) J. San Filippo jr., L. J. Romano, C.-I. Chern und J. S. Valentine, J. Org. Chem. **41**, 586 (1976).
- 41) F. Magno und G. Bontempelli, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **68**, 337 (1976).
- 42) M. J. Gibian, D. T. Sawyer, T. Ungermann, R. Tangpoonpholvivat und M. M. Morrison, J. Am. Chem. Soc. **101**, 640 (1979).
- 43) B. Gaspar (Erf. J. J. Jennen und W. Michaelis), US-Pat. 2.544.322 (17.5.1940/6.3.1951). [Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 4. Erg.-Werk, **12**, 382. — Chem. Abstr. **45**, P 6524e (1951). — Chem. Zentralbl. **1954**, 2318].
- 44) J. Voß und W. Walter, Liebigs Ann. Chem. **716**, 209 (1968).
- 45) D. A. Peak und F. Stansfield, J. Chem. Soc. **1952**, 4067.
- 46) V. V. Kul'ganek und L. A. Yanovskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1979**, 2585 [Chem. Abstr. **92**, 146695 (1980)].
- 47) O. H. Bauer, Dissertation, Univ. Hamburg, 1977.
- 48) W. Walter und O. H. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 248.
- 49) P. May, J. Chem. Soc. **1913**, 2272.
- 50) R. C. Larson, R. T. Iwamoto und R. N. Adams, Anal. Chim. Acta **25**, 371 (1961).
- 51) L. I. Denisovich und S. P. Gubin, Russ. Chem. Rev. **46**, 27 (1977).
- 52) D. H. Geske und A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2671 (1960).
- 53) G. A. Forcier und J. W. Olver, Anal. Chem. **37**, 1447 (1965).
- 54) M. Kerfanto, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 3537.
- 55) U. Schöllkopf, U. Ludwig, M. Patsch und W. Franken, Liebigs Ann. Chem. **703**, 77 (1967).
- 56) S. V. Kessar, R. Gopal und M. Singh, Tetrahedron **29**, 167 (1973).
- 57) L. S. Pratt und E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1934 (1915).
- 58) M. Zief und J. P. Mason, J. Org. Chem. **8**, 1 (1943).

[55/85]