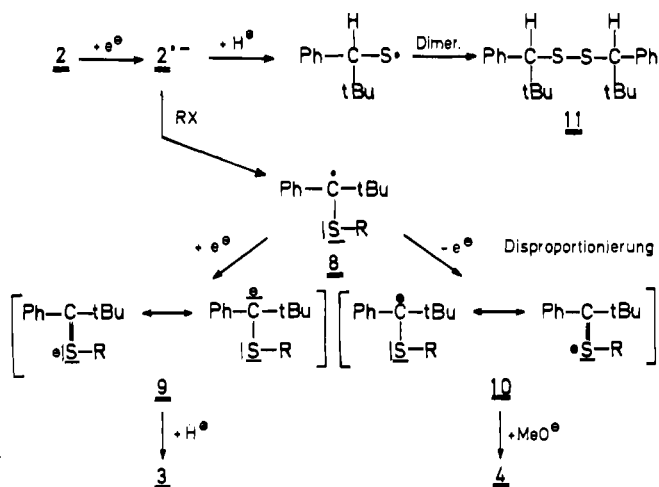
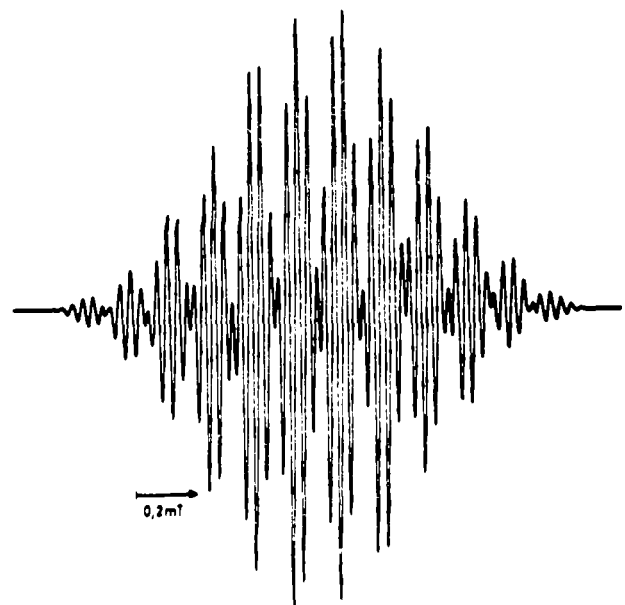
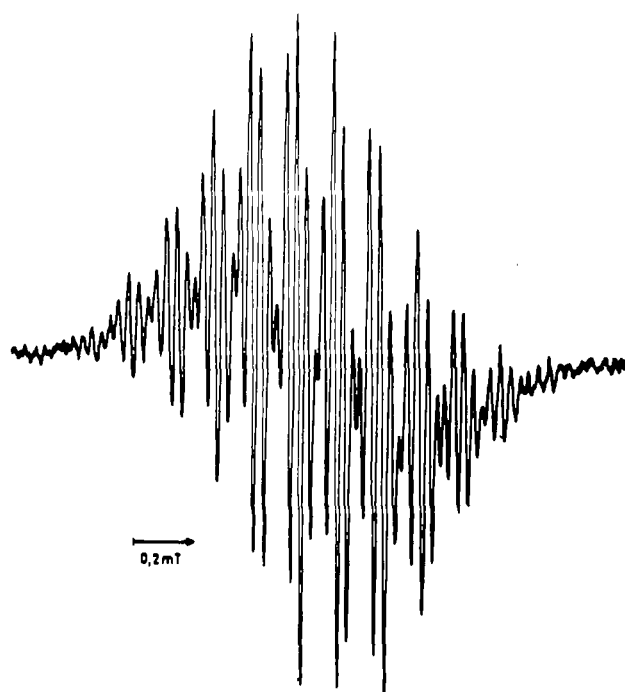


Tabelle. Produkte der Co-Elektroreduktion von **2** und R¹X in Alkoholen R²OH

R ¹ X	R ² OH	iso- liert	NMR	Produktausbeuten (%)		NMR	Strom- ausb.		
				Strom- ausb.	iso- liert				
MeI	MeOH	3a	43	46	36	4a	40	44	33
Me ₂ SO ₄	MeOH	3a	40	44	25	4a	34	37	21
EtI	MeOH	3b	38	42	27	4b	33	36	24
iPrI	MeOH	3c	35	39	23	a)	—	—	—
PhCH ₂ Br	MeOH	3d	23	25	23	4d	50	57	46
MeI	EtOH	3a	39	43	22	4e	36	41	20
EtI	EtOH	3b	31	35	14	4f	20	23	9
MeI	iPrOH	3a	20	24	7	4g	10	13	3

a) Anstatt des Thioacetals **4c** 23% (NMR, 17% isoliert) Disulfid **11**.



2 ist, konnten jedoch auch in Gegenwart von Säuren oder Basen keinen Hinweis auf eine Umsetzung von **2** mit Methanol und Iodmethan erhalten. **4** muß also einem *Elektrolyse-Zwischenprodukt* entstammen. Hierfür kommt das Radikal **8** in Frage. **8** kann durch Disproportionierung (Elektronenübertragung) die mesomeriestabilisierten Carbenium- (**10**) und Carbanionen **9** liefern, die mit Methanol **4** bzw. **3** ergeben. Für diesen Ablauf spricht der Befund, daß **3** und **4** meist in ungefähr gleichen Mengen entstehen (vgl. Tab.). — Als Methanolyse entsprechender Carbenium-Ionen formulieren auch Huisgen und Mitarbb.⁸⁾ die Bildung von Monothioacetalen bei der Reaktion von Thioketonen mit Diazomethan und Methanol.

Elektrolysiert man **2** in Methanol ohne Zusatz eines Alkylierungsmittels, so entsteht, offenbar durch Protonierung von **2**^{·-} und Dimerisierung, das Disulfid **11** mit 35% Ausbeute.

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

Abb. 1. ESR-Spektrum von **8** (R = CH₃); oben: aufgenommen während der Elektroreduktion (vgl. Exp. Teil); unten: simuliert mit $a_{\text{para}}^{\text{H}} = 0.310$, $a_{\text{ortho}}^{\text{H}} = 0.275$, $a_{\text{meta}}^{\text{H}} = 0.128$, $a_{\text{S-CH}_3}^{\text{S}} = 0.120$, $a_{\text{C(CH}_3)_3}^{\text{C}} = 0.034$ mT

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399, KBr-Preßlinge oder Filme. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Perkin-Elmer R 32 und Bruker WP 80, Tetramethylsilan als interner Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 400, Tetramethylsilan als interner Standard. — ESR-Spektren: Bruker 420 s mit Kernresonanz-Magnetfeld- und Mikrowellenfrequenz-Meßgerät (Eichung mit dem Perylen-Radikalkation). — Massenspektren: Varian MAT CH 7. — Analytische GC: Shimadzu GC 8 A. — Kugelrohrdestillation: Büchi Glasrohr-öfen GKR 50.

Ausgangsverbindungen

2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanthion (2): 3.5 g (0.50 mol) Lithiumschnitzel wurden unter N₂ mit 75 ml wasserfreier Ether überschichtet und langsam mit einer Lösung von 47.1 g (31.5 ml, 0.30 mol) Brombenzol in 175 ml wasserfreier Ether versetzt. Nach kurzem Erwärmen sprang die Reaktion an. Unter Eiskühlung wurde dann die restliche Brombenzollösung hinzugegeben. Anschließend wurden 18.3 g (0.20 mol) Pivalonitril zugegeben, wobei die Lösung siedete und sich gelb färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden unter erneuter Eiskühlung 15.1 g (13.3 ml, 0.20 mol) Kohlenstoffdisulfid in 50 ml wasserfreiem Ether zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die gelbe Lösung noch 15 min gerührt und dann auf Eis gegossen. Der Ether wurde abgetrennt, die wäßrige Lösung rasch dreimal mit Ether gewaschen und dann 20 min auf 60–70°C erhitzt, wobei sich ein rotviolett Öl abschied. Dieses wurde nach Abkühlen mit Petrolether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Das zurückbleibende Produkt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 20.7 g (58%) violett Öl, Sdp. 93–95°C/3 Torr. — IR (Film): 1112 cm⁻¹, 757, 698. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 9H), 7.18 (s, 5H).

3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-thio-1-butanon (5) wurde nach Lit.⁹⁾ hergestellt.

Elektrolysen: Die Elektroreduktion und Aufarbeitung der Ansätze erfolgte in der in Lit.⁶⁾ beschriebenen Weise [Becherglaszelle, 50 mmol Substrat (8.98 g 2), 60 mmol Alkylierungsmittel, Bleikathode, wasserfreier Alkohol als Solvens, Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz] mit Hilfe der regelbaren Gleichspannungsquelle 6274 B von Hewlett-Packard bei einer Stromdichte von 3.6 mA · cm⁻² (1A bei 280 cm² Kathodenoberfläche). Das Elektrodenpotential betrug zu Beginn der Elektrolyse –1.0V gegen die gesättigte wäßrige Kalomelektrode, am Ende (nach 60–90 min) in Methanol –1.5V, in Ethanol –2.0V und in 2-Propanol –2.8V. — Das Rohprodukt wurde i. Vak. der Ölpumpe im Kugelrohr destilliert. Dabei destillierten unumgesetztes 2, Thioether 3 und Pivalophenon ab. Trennung und Reinigung erfolgten, wenn nicht anders angegeben, durch Rapid-SC an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens. — Thioacetal 4 oder Disulfid 11 verblieben bei der Destillation als Rückstand und wurden durch Umkristallisation oder Chromatographie gereinigt.

2,2-Dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (3a)¹⁰⁾: Farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1224 cm⁻¹, 734, 705. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H), 1.77 (s, 3H, SCH₃), 3.53 (s, 1H), 7.2–7.5 (m, 5H).

C₁₂H₁₈S (194.3) Ber. C 74.17 H 9.34 S 16.50
Gef. C 73.92 H 9.25 S 16.63

1-(Ethylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (3b): Farbloses Öl¹¹⁾. — IR (Film): 1075 cm⁻¹, 740, 705. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ =

1.02 (s, 9H), 1.26 (t, 3H), 2.17 (q, 2H, SCH₂), 3.65 (s, 1H), 7.1–7.3 (m, 5H).

C₁₃H₂₀S (208.4) Ber. C 74.92 H 9.76 S 15.39
Gef. C 73.45 H 9.40 S 16.11

1-(Isopropylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (3c): Farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (s, 9H), 1.18 (d, 6H), 2.30 (sept, 1H, SCH), 3.68 (s, 1H), 7.3 (m, 5H).

C₁₄H₂₂S (222.4) Ber. C 75.61 H 9.97 S 14.41
Gef. C 75.71 H 10.10 S 14.38

1-(Benzylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (3d): Farbloses Öl, Reinigung durch präparative GC¹¹⁾. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (s, 9H), 3.30 (s, 1H), 3.52 (s, 2H, SCH₂), 7.1–7.4 (m, 10H). — MS (70 eV): m/z (%) = 270 (3, M⁺), 215 (7, M – C₄H₈), 214 (37, M – C₄H₉), 179 (14, M – C₇H₇).

1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (4a): Farblose Kristalle, Schmp. 55°C (Petrolether 30–50°C). — IR (KBr): 1094 cm⁻¹, 760, 720. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.96 (s, 9H), 1.93 (s, 3H, SCH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 7.1–7.5 (m, 5H).

C₁₃H₂₀OS (224.4) Ber. C 69.58 H 8.98 S 14.29
Gef. C 69.62 H 9.11 S 14.16

1-(Ethylthio)-1-methoxy-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (4b): Farblose Kristalle, Schmp. 42°C (Petrolether 30–50°C). — IR (KBr): 1062 cm⁻¹, 730, 688. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 (s, 9H), 1.10 (t, 3H), 2.20 (q, 2H, SCH₂), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 6.2–7.1 (m, 5H).

C₁₄H₂₂OS (238.4) Ber. C 70.53 H 9.30 S 13.45
Gef. C 70.73 H 9.38 S 13.61

1-(Benzylthio)-1-methoxy-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (4d): Farblose Kristalle, Schmp. 56°C (Methanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (s, 9H), 3.5–3.6 (m, 5H, SCH₂ + OCH₃), 7.3–7.6 (m, 10H). C₁₅H₂₄OS (300.4) Ber. C 75.95 H 8.05 S 10.67

Gef. C 75.73 H 8.06 S 10.91

1-Ethoxy-2,2-dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (4e): Farbloses Öl. — IR (Film): 1078 cm⁻¹, 740, 710. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (s, 9H), 1.22 (t, 3H), 1.82 (s, 3H, SCH₃), 3.46 (q, 2H, OCH₂), 6.9–7.2 (m, 5H).

C₁₄H₂₂OS (238.4) Ber. C 70.53 H 9.30 S 13.45
Gef. C 70.20 H 8.91 S 13.52

1-Ethoxy-1-(ethylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (4f): Farbloses Öl¹¹⁾. — IR (Film): 1075 cm⁻¹, 745, 709. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (s, 9H), 1.26 (t, 3H), 1.48 (t, 3H), 2.14 (q, 2H, SCH₂), 3.58 (q, 2H, OCH₂), 7.1–7.4 (m, 5H). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (1, M⁺), 207 (3, M – OC₂H₅), 195 (18, M – C₄H₉), 191 (62, M – SC₂H₅), 175 (1, M – C₆H₅), 130 (2, M – OC₂H₅ – SC₂H₅).

C₁₅H₂₄OS (252.4) Ber. S 12.70 Gef. S 12.73

1-Isopropoxy-2,2-dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (4g): Farbloses Öl¹¹⁾. — IR (Film): 1028 cm⁻¹, 734, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H), 1.26 (d, 6H), 1.89 (s, 3H, SCH₃), 4.00 (sept, 1H, OCH), 7.2–7.6 (m, 5H). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (1, M⁺), 205 (17, M – SCH₃), 195 (4, M – C₄H₉), 193 (11, M – OC₃H₇), 148 (10, M – SCH₃ – C₄H₉), 146 (38, M – SCH₃ – OC₃H₇).

3,3-Dimethyl-2-(methylthio)-1-phenyl-1-butanon (6): Aus 5; farbloses Öl, Reinigung durch präparative GC. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (s, 9H), 2.04 (s, 3H, SCH₃), 4.08 (s, 1H), 7.2–7.6 (m, 3H), 7.8–8.2 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 197.43 (CO), 138.59, 132.77, 128.59, 128.08, 58.53 (CH), 35.88 (CMe₃), 28.07 (CH₃), 16.37 (SCH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 222 (5, M⁺), 165 (47, M – C₄H₉), 117 (100, M – C₆H₅CO).

C₁₃H₁₈OS (222.3) Ber. C 70.22 H 8.16 S 14.42
Gef. C 69.86 H 8.24 S 14.30

2-Methoxy-3,3-dimethyl-2-(methylthio)-1-phenyl-1-butanon (7): Aus **5**; hellgelbe Kristalle, Schmp. 66–68°C, Reinigung durch präparative GC. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (s, 9H), 2.04 (s, 3H, SCH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 7.2–7.6 (m, 3H), 7.8–8.2 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 205 (4, M – SCH₃), 147 (50, M – C₆H₅CO).

C₁₄H₂₀O₂S (252.4) Ber. C 66.65 H 7.99 S 12.71
Gef. C 66.99 H 7.71 S 12.54

Bis(2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)disulfid (11): Diastereomerenverhältnis (RR + SS):(RS + SR) ≈ 1:1; durch Elektrolyse von **2** in Methanol ohne Alkylierungsmittel; weißer, wachsartiger Feststoff, Schmp. 55–60°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (s, 18H), 0.93 (s, 18H), 3.35 (s, 2H), 3.42 (s, 2H), 7.2 (mc, 20H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 358 (2, M⁺), 179 (4, M/2), 147 (61, M⁺/2 – S).

C₂₂H₃₀S₂ (358.6) Ber. C 73.69 H 8.43 S 17.88
Gef. C 73.66 H 8.56 S 17.99

Das Produkt aus der Co-Elektrolyse von **2** und 2-Iodpropan in Methanol (vgl. Tab.) war laut IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum mit **11** identisch.

Versuche zur Reaktion von 2 mit Iodmethan und Methanol ohne Elektrolyse: 12.5 mmol (2.23 g) **2** wurden mit 16 mmol (2.3 g, 1 ml) Iodmethan in 160 ml Methanol 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 50 ml Wasser versetzt, dreimal mit Petrolether (60–70°C) extrahiert, der Extrakt über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhielt 1.65 g (74%) **2** zurück (IR- und ¹H-NMR-Spektrum). Weitere Reaktionsprodukte konnten weder in der organischen noch der wäßrigen Phase spektroskopisch oder durch DC nachgewiesen werden. — Dasselbe Ergebnis erhielt man bei Zusatz von jeweils einigen Tropfen Salzsäure oder Triethylamin zu der Reaktionslösung.

ESR-spektroskopischer Nachweis des 2,2-Dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropyl-Radikals 8 (R = CH₃): Wie früher von uns beschrieben¹²⁾, wurde mit Hilfe der internen Elektrolysezelle S-812

(Fa. Scanlon) im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes bei 10°C eine mit Argon gespülte 10⁻³ M Lösung von **2** und Iodmethan in wasserfreiem Methanol/0.1 mol Tetraethylammoniumbromid elektrolysiert. Während der laufenden Elektrolyse ließ sich das in Abb. 1 gezeigte ESR-Spektrum mit hoher Intensität registrieren.

CAS-Registry-Nummern

2: 40920-09-0 / **3a:** 42083-45-4 / **3b:** 42083-46-5 / **3c:** 42083-47-6 / **3d:** 105122-48-3 / **4a:** 105122-45-0 / **4b:** 105122-46-1 / **4c:** 105122-47-2 / **4d:** 105122-49-4 / **4e:** 105122-50-7 / **4f:** 105122-51-8 / **4g:** 105122-52-9 / **5:** 77387-78-1 / **6:** 105122-53-0 / **7:** 105122-54-1 / **8:** 43090-73-9 / (**R*,R***)-**11:** 105122-55-2 / (**R*,S***)-**11:** 105122-56-3

- ¹⁾ 6. Mitteilung: J. Voß, G. Wiegand, K. Hülsmeier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4806.
- ²⁾ K. Langner, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1985.
- ³⁾ S. Yasui, K. Nakamura, A. Ohno, S. Oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 1981.
- ⁴⁾ ^{a)} M. Dagonneau, J.-F. Hemidy, D. Cornet, J. Vialle, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3003. — ^{b)} M. Dagonneau, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276** (1973) 1683. — ^{c)} M. Dagonneau, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **279** (1974) 285. — ^{d)} M. Dagonneau, J. Vialle, *Tetrahedron* **30** (1974) 3119. — ^{e)} M. Dagonneau, *J. Organomet. Chem.* **80** (1974) 1. — ^{f)} A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe, S. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 3718.
- ⁵⁾ L. Kistenbrügger, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 472.
- ⁶⁾ J. Voss, C. von Bülow, T. Drews, P. Mischke, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 519.
- ⁷⁾ C.-P. Klages, J. Voß, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2255.
- ⁸⁾ R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwisch, L. Xingya, G. Mloston, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 511; G. Mloston, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1053; R. Huisgen, G. Mloston, A. Pröbstl, *ibid.* **26** (1985) 4431; R. Huisgen, G. Mloston, C. Fulka, *Heterocycles* **23** (1985) 2207.
- ⁹⁾ B. Hahn, B. Köpke, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 10.
- ¹⁰⁾ **3a** wird in Lit.^{4b)} ohne Angaben zu seiner Charakterisierung erwähnt.
- ¹¹⁾ Die Substanz konnte nicht ganz analysenrein erhalten werden.
- ¹²⁾ J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.

[218/86]