

Elektroreduktion organischer Verbindungen, 12¹¹

Bildung von 1,3-Dithiolanen und 1,3-Dithianen durch Elektroreduktion von Dithiocarbonsäure-(ω -chloralkyl)estern

Thomas Gade, Michael Streek²⁾ und Jürgen Voß*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. Juni 1988

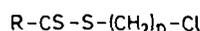
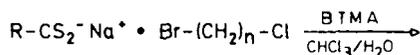
Bei der kathodischen Reduktion der Dithiocarbonsäure-(ω -chloralkyl)ester **1** und **2** entstehen durch intramolekularen Ringschluß cyclische Thioacetale des Typs **4** und **5**. Die Ausbeute erreicht bei 2-*tert*-Butyl-1,3-dithian (**4a**) 52%; in den anderen Fällen tritt in erheblichem Maße Eliminierung von Dithiocarboxylat-Ionen ein.

Formation of 1,3-Dithiolanes and 1,3-Dithianes on Electroreduction of ω -Chloroalkyl Dithiocarboxylates

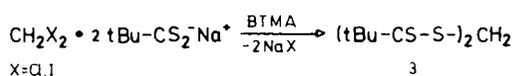
Cyclic thioacetals of type **4** and **5** are formed by intramolecular nucleophilic attack in the cathodic reduction of the ω -chloroalkyl dithiocarboxylates **1** and **2**. The yield of 2-*tert*-butyl-1,3-dithiane (**4a**) is 52%, whereas elimination of dithiocarboxylate anions occurs to a considerable extent in the other cases.

Durch Coelektrolyse von Dithiocarbonsäureestern mit Alkylierungsmitteln entstehen Thioacetale^{3,4)}. Um zu prüfen, ob sich der Reaktionstyp auch zur Darstellung von Schwefelheterocyclen nutzen läßt, haben wir Dithiobenzoe- und Dithiopivalinsäureester mit Chlorid als Abgangsgruppe im Alkylrest untersucht. Diese Vertreter weisen keine α -Protonen auf, so daß keine Störungen durch CH-Acidität, etwa die Basen-katalysierte Bildung von Ketendithioacetalen³⁾, die keine Reduktionsprodukte sind, zu erwarten waren.

Die Darstellung von Dithiobenzoesäure-(ω -bromalkyl)estern aus α,ω -Dibromalkanen ist ebenfalls möglich; sie zersetzen sich jedoch sehr schnell und waren daher für unsere weiteren Untersuchungen ungeeignet.



	1a	1b	1c	2a	2b	2c
R	tBu	tBu	tBu	Ph	Ph	Ph
n	2	3	4	2	3	4



Darstellung der Edukte

In der Literatur gibt es nur wenige Hinweise zur Darstellung von Dithiocarbonsäure-halogenalkylestern⁵⁾. Karjala und McElvain⁶⁾ beschreiben Dithiobenzoesäure-(3-brompropyl)ester, den sie aus dem Imidothiolester-hydrochlorid und Natriumsulfid erhalten hatten, als hellgelbes, kristallines Produkt. Es ist aber unwahrscheinlich, daß es sich bei ihrer nur durch den Schwefelgehalt charakterisierten Substanz um die richtige Verbindung gehandelt hat, die nach unserer Erfahrung ein rotes Öl sein müßte. Zugänglich sind dagegen Dithioessigsäure-(chloralkyl)ester durch Alkylierung von Dithioacetaten mit Brom-chloralkanen⁷⁾.

Das im Falle der Phasentransfer-katalysierten Alkylierung von Natriumdithiopivalat als Zwischenprodukt zunehmende Benzyltrimethylammonium-dithiopivalat läßt sich leicht in reiner Form abtrennen. Es kann ebenfalls zum Dithioester **1** alkyliert werden. Erhitzt man es ohne Alkylierungsmittel in THF unter Rückfluß, so entsteht durch Selbstalkylierung Dithiopivalinsäure-benzylester in quantitativer Ausbeute.

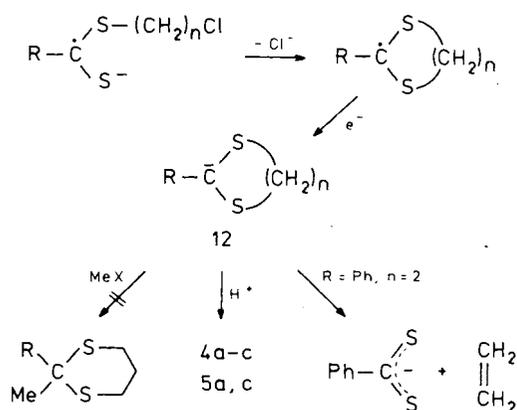
Entsprechend konnten wir die gewünschten Dithiopivalinsäure- (**1**) und Dithiobenzoesäure-(chloralkyl)ester (**2**) aus den Natriumsalzen erhalten. Tetraethylammonium-dithiobenzoat (**6**) liefert **2** ebenfalls in guten Ausbeuten, bietet aber keinen Vorteil gegenüber dem Natriumsalz. Die Alkylierung führt man am besten unter Phasentransfer-Katalyse mit Benzyltrimethylammoniumchlorid (BTMA) in Chloroform/Wasser durch. Die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel kann zu Komplikationen führen. Es wirkt selbst alkylierend, so daß die Produkte durch Bis(dithiopivaloyl)-methan (**3**) verunreinigt werden. Den interessanten Bis(dithioester) **3** erhält man noch besser aus Diiodmethan; er konnte bisher auf andere Weise nicht dargestellt werden.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen^{2,8)} erschien unabhängig von uns eine französische Arbeit⁹⁾, in der die Darstellung von Dithiocarbonsäureestern gleichen Typs, darunter **2b**, aus Tetraalkylammonium-dithiocarboxylaten beschrieben wird.

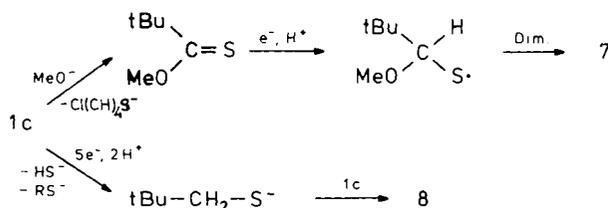
Elektroreduktion der Dithioester **1** und **2**

Ein Vergleich der polarographischen Halbstufenpotentiale der verschiedenen Dithioester in DMF mit Tetrapro-

terte. Es entstand nur *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylhydrazin, und **4a** wurde unverändert zurückgewonnen. Dies liegt offenbar daran, daß **4a** mit $pK_s = 27.5^{14)}$ eine zu geringe Acidität aufweist, um durch das Azobenzol-Radikalanion deprotoniert werden zu können, was erfahrungsgemäß¹³⁾ nur mit C–H-Säuren gelingt, deren pK_s -Wert kleiner als 25 ist.



Die Entstehung des Disulfids **7** erklären wir uns durch Protonierung des Radikalanions von Thiopivalinsäure-*O*-methylester am zentralen C-Atom und Dimerisierung des gebildeten Thiylradikals. Ein ähnliches Disulfid (**11**) entsteht auf analoge Weise bei der Elektroreduktion von Thiopivalophenon¹⁵⁾. Unerwartet ist die Bildung von **8**, das auch bei der kathodischen Reduktion von Dithiopivalinsäure-arylestern entsteht¹⁶⁾. Man muß wohl annehmen, daß aus dem Dithioester **1c** durch Spaltung und Reduktion der Thiocarbonylgruppe Neopentylmercaptid-Anionen gebildet werden und durch Umesterung **8** liefern.



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

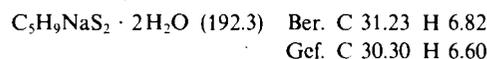
Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 und EM 360, Bruker WH 270 und WM 400, Tetramethylsilan als interner Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 400, Tetramethylsilan als interner Standard. — Massenspektren: Varian-MAT CH 7 und VG 250 S (Hochauflösung). — Analytische GC: Perkin-Elmer F 20 (2-m-Stahlsäule, mit 7% SE 30 belegt). — GC/MS-Kopplung: Varian 1400 und Varian CH 7. — Präparative GC: Shimadzu GC 8A (2-m-Stahlsäule, mit 7% SE 30 belegt). — Polarographie und Cyclovoltmetrie: Polarograph Bruker B-U-M-P-01 mit X,Y-Schreiber Hewlett-Packard HP 7040 A; Polarographiestand: Metrohm E 354 mit Kapillare EA 1019/2 und Zelle EA 880; Referenzelektrode: Silberdraht in DMF/0.1 mol Tetrabutylammo-

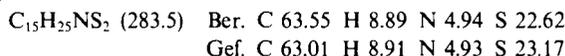
niumpulid (die in Tab. 1 angegebenen Potentiale wurden mit +0.26 V auf die GKE umgerechnet).

Ausgangsverbindungen

Natriumdithiopivalat-dihydrat: Die Lösung von 46 g (0.60 mol) Kohlenstoffdisulfid in 80 ml trockenem THF wurde bei -20°C unter Rühren mit 8 g (0.06 mol) Kupfer(I)-bromid und dann tropfenweise mit einer Lösung von 70 g (0.6 mol) *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 320 ml trockenem THF versetzt. Man rührte noch 1 h bei -20°C , ließ die Temp. langsam auf 0°C steigen und goß das Gemisch in 600 ml Eiswasser. Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Diethylether gewaschen, dann mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und mit Diethylether extrahiert, bis sie entfärbt war. Der Extrakt wurde einmal mit Wasser gewaschen und dann mit 2 N NaOH erschöpfend extrahiert. Man brachte die alkalische Lösung mit verd. Salzsäure auf pH 8–9, engte zur Trockene ein, nahm den Rückstand in 500 ml Aceton auf, filtrierte ungelöste anorganische Salze ab und engte die Acetonlösung zur Trockene ein. Der Rückstand wurde zweimal mit je 200 ml Dichlormethan ausgekocht und das zurückbleibende Natriumdithiopivalat i. Vak. über KOH getrocknet. Ausb. 50 g (43%) orangegelber Feststoff, Schmp. $134-136^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3450 cm^{-1} , 2950, 1040, 980.



Benzyl-trimethylammonium-dithiopivalat: Die Lösung von 1.92 g (0.010 mol) des voranstehenden Salzes und 1.86 g (0.010 mol) Benzyltrimethylammoniumchlorid in 20 ml Wasser wurde gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.21 g (78%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 116°C ($\text{CHCl}_3/\text{Toluol}$). — IR (KBr): 3000 cm^{-1} , 2950, 1040, 985, 970. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.47$ (s, 9H), 3.35 (s, 9H, NCH_3), 4.83 (s, 2H), 7.3 (m, 5H).

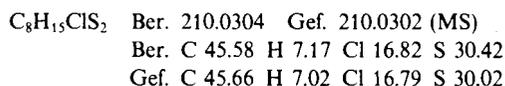


Tetraethylammonium-dithiobenzoat (**6**) wurde nach Lit.⁴⁾ dargestellt.

Dithiocarbonsäure-(ω -chloralkyl)ester, allgemeine Vorschrift: 10 mmol 1-Brom- ω -chloralkan in 20 ml CHCl_3 und 0.50 g (2.7 mmol) Benzyltrimethylammoniumchlorid in 15 ml Wasser wurden mit 2.3 g (12 mmol) Natriumdithiopivalat-dihydrat oder 2.1 g (12 mmol) Natriumdithiobenzoat^{4,17)} versetzt und bei Raumtemp. gerührt, bis die wäßrige Phase entfärbt war (0.5–2 h). Die organische Phase wurde abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Destillation i. Vak. oder Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

Dithiopivalinsäure-(2-chlorethyl)ester (1a): Ausb. 1.4 g (70%) orangefarbenes Öl, das sich rasch zersetzt und nicht weiter gereinigt, sondern direkt zur Elektrolyse eingesetzt wurde. — IR (Film): 2950 cm^{-1} , 1085, 920, 890. — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.37$ (s, 9H), 3.5 (m, 4H).

Dithiopivalinsäure-(3-chlorpropyl)ester (1b): Ausb. 1.7 g (80%) orangefarbenes Öl, Sdp. $65^{\circ}\text{C}/0.2\text{ Torr}$. — IR (Film): 2850 cm^{-1} , 1080, 900. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 9H), 2.1 (m, 2H), 3.34 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 2H, SCH_2), 3.60 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 2H, ClCH_2). — ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 31.9$ (CH_3), 43.7 (CCH_3), 76.9 (CH_2), 249.8 (CS). — MS (70 eV): m/z (%) = 212 (9.7, M + 2), 210 (22.2, M⁺), 134, (34, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}_2\text{H}$), 101 (54, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CS}$), 57 (100, C_4H_9).



Dithiopalinsäure-(4-chlorbutyl)ester (1c): Ausb. 1.48 g (66%), orangefarbenes Öl, Sdp. 90.5°C/0.05 Torr. — IR (Film): 2900 cm^{-1} , 1085, 905. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 9H), 1.65–1.85 (m, 4H), 3.20 (t, $J = 7$ Hz, 2H, SCH_2), 3.55 (t, $J = 6$ Hz, 2H, CICH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.8$ (CH_2), 31.7 (CH_3), 32.0 (CH_2), 35.8 (SCH_2), 44.2 (CICH_2), 52.2 (CCH_3), 248.1 (CS).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClS}_2$ Ber. 224.0460 Gef. 224.0476 (MS)
Ber. C 48.08 H 7.62 Cl 15.77 S 28.53
Gef. C 48.12 H 7.57 Cl 15.93 S 28.64

Dithiobenzoessäure-(2-chlorethyl)ester (2a): Ausb. 1.5 g (70%), rotes, zersetzliches Öl, das ohne weitere Reinigung zur Elektrolyse eingesetzt wurde. — IR (Film): 3040 cm^{-1} , 1220, 1030, 860, 750. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.6$ (m, 4H), 7.3 (m, 3H), 7.8 (m, 2H).

Dithiobenzoessäure-(3-chlorpropyl)ester (2b): Ausb. 1.8 g (80%), rotes Öl, Sdp. 130–135°C/0.1 Torr (Kugelrohr, leichte Zers.). — IR (Film): 3060 cm^{-1} , 2970, 1225, 1040, 870, 755. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.16$ (m, 2H), 3.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, SCH_2), 3.56 (t, $J = 8$ Hz, 2H, CICH_2), 7.4 (m, 3H), 8.1 (m, 2H), übereinstimmend mit Lit.⁹⁾. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.4$ (CH_2), 33.9 (SCH_2), 43.6 (CICH_2), 126.8, 128.5, 132.4, 144.95, 227.5 (CS). — MS (70 eV): m/z (%) = 232 (3, M + 2), 230 (7.5, M⁺), 154 (26, M – $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$), 121 (100, M – $\text{SC}_3\text{H}_6\text{Cl}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClS}_2$ (230.8) Ber. C 52.05 H 4.80 Cl 15.36 S 27.80
Gef.¹⁸⁾ C 50.95 H 4.94 Cl 15.22 S 28.02

Dithiobenzoessäure-(4-chlorbutyl)ester (2c): Ausb. 1.8 g (75%), nach SC an SiO_2 mit Ethylacetat/Pentan (1:4), rotes Öl. — IR (Film): 3020 cm^{-1} , 1230, 1210, 870, 760. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.93$ (m, 4H), 3.48 (t, $J = 6$ Hz, 2H, SCH_2), 3.61 (t, $J = 6$ Hz, 2H, CICH_2), 7.39 (m, 2H, H_m), 7.53 (m, 1H, H_p), 8.00 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_o). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.0$ (CH_2), 31.9 (CH_2), 36.3 (CICH_2), 44.2 (SCH_2), 126.8, 128.3, 132.3, 145.2 (C_q), 228.2 (CS). $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClS}_2$ Ber. 244.0147 Gef. 244.0145 (MS)
Ber. C 53.97 H 5.35 Cl 14.48 S 26.20
Gef. C 53.84 H 5.29 Cl 14.71 S 25.94

Methylen-bis(dithiopalat) (3): Aus Diiodmethan. Ausb. 2.2 g (80%), gelbe Kristalle, Sdp. 220°C/0.1 Torr (Kugelrohr), Schmp. 27°C (Ethanol). — IR (KBr): 2980 cm^{-1} , 1440, 1430, 1385, 1100, 910, 805. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 18H), 5.00 (s, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}_4$ (280.3) Ber. C 47.08 H 7.19 S 45.74
Gef. C 47.25 H 7.29 S 45.68

Dithiopalinsäure-benzylester: Die Lösung von 1.0 g (3.5 mmol) Benzyltrimethylammonium-dithiopalat in 10 ml THF wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen wurde im Kugelrohr destilliert. Ausb. 0.75 g (95%) gelbe Kristalle, Sdp. 150°C/0.5 Torr, Schmp. 44°C. — IR (KBr): 2980 cm^{-1} , 1430, 1095, 905, 705, 690. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 9H), 4.35 (s, 2H), 7.35 (m, 5H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (224.3) Ber. C 64.22 H 7.19 S 28.59
Gef. C 64.36 H 7.13 S 28.71

Elektrolysen: Die Elektroreduktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, galvanostatisch mit Hilfe der regelbaren Gleichspannungsquelle 6274 B von Hewlett-Packard durchgeführt. Man arbeitete wie in Lit.⁴⁾ beschrieben [Becherglaszelle, Bleikathode, handelsübliches Methanol, Tetraethylammoniumbromid (0.2 M) als Leitsalz, Stromdichte 3.6 mAcm^{-2} (1 A bei 280 cm^2 Kathodenfläche)]. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Katholyt zur Trockne eingengt und der Rückstand mehrmals mit Pentan oder Diethylether extrahiert. In einem aliquoten Teil bestimmte man NMR-spektroskopisch die Ausbeute⁹⁾.

2-tert-Butyl-1,3-dithiolan (4a): Durch Elektrolyse von 3.93 g (20 mmol) **1a**, Ladungsverbrauch 2.5 F. Ausb. 0.32 g (10%), farbloses

Öl, das nach GC, IR und $^1\text{H-NMR}$ mit einem authentischen Präparat übereinstimmt¹⁹⁾. — IR (Film): 2880 cm^{-1} , 1470, 1450, 1360. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.04$ (s, 9H), 3.18 (s, 4H), 4.58 (s, 1H).

2-tert-Butyl-1,3-dithian (4b): Wie **4a** aus 4.22 g (20 mmol) **1b**, Ladungsverbrauch 2.1 F. Ausb. 1.83 g (52%, spektroskop.), nach Destillation 1.55 g (44%) isoliert, farblose Kristalle, Sdp. 61°C/0.4 Torr (Lit.¹⁰⁾ Sdp. 61°C/0.4 Torr, Schmp. 35°C (Lit.¹⁰⁾ 35.5–36°C), nach IR und $^1\text{H-NMR}$ mit einem authentischen Präparat¹⁰⁾ übereinstimmend. — IR (KBr): 3010 cm^{-1} , 2950, 1460, 1420, 1360, 1275, 1260, 1175, 900, 780. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (s, 9H), 2.0 (m, 2H), 2.9 (m, 4H, SCH_2), 4.00 (s, 1H).

2-tert-Butyl-1,3-dithiepan (4c) wurde unter den Produkten der Elektrolyse von **1c** in Spuren gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit einer authentischen Probe nachgewiesen.

Unabhängige Darstellung: Die Lösung von 2.15 g (25 mmol) Pivalinaldehyd und 3.05 g (25 mmol) 1,4-Butandithiol in 100 ml CHCl_3 wurde bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden unter Eiskühlung 3.55 g (25 mmol) Bortrifluorid-Diethylether hinzugefügt. Es wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt, die Lösung filtriert und in überschüssige verd. Natronlauge gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, je zweimal mit 1 N NaOH, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dest. Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Nach Destillation i. Vak. erhielt man 1.48 g (31%) farblose Flüssigkeit; eine analysenreine Probe wurde durch präparative GC gewonnen. Sdp. 30°C/10⁻³ Torr. — IR (Film): 2890 cm^{-1} , 1430, 1350, 1220, 780. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.07$ (s, 9H), 1.9 (m, 4H), 2.4–3.2 (m, 4H, SCH_2), 4.00 (s, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (24, M⁺), 133 (100, M – C_4H_9), 88 (10, M – $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHS}$), 87 (31, M – $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{S}$).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2$ (190.4) Ber. C 56.78 H 9.53 S 33.69
Gef. C 56.60 H 9.67 S 33.76

Bis(1-methoxy-2,2-dimethylpropyl)disulfan (7); durch Elektroreduktion von 2.0 g (8.9 mmol) **1c**; Ladungsverbrauch 1.7 F. Ausb. 0.21 g (18%, spektroskopisch), nach SC und PSC an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 10:1) 0.12 g (11%, isoliert), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 2950 cm^{-1} , 1455, 1090. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ (s, 18H), 3.51/3.53 (s, 6H, OCH_3), 4.12 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.3/26.5$ (C-3), 37.8/37.9 (C-2), 58.1/58.2 (OCH_3), 110.4 (C-1) (Diastereomerenmischung).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ (266.5) Ber. C 54.09 H 9.83 S 24.07
Gef.¹⁸⁾ C 54.68 H 9.34 S 24.96

Daneben werden 0.11 g (11%, spektroskopisch), nach SC an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 200:1) 0.06 g (6%, isoliert), *Dithiopalinsäure-neopentylester (8)* isoliert, gelbe Flüssigkeit. — IR (Film): 2960 cm^{-1} , 1470, 1360, 1095, 900. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05$ (s, 9H), 1.48 (s, 9H), 3.18 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.2$, 31.3, 50.7, 52.4, 250.9 (CS). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 (34, M⁺), 101 (64, $t\text{BuCS}$), 71 (62, $t\text{BuCH}_2$), 57 (100, $t\text{Bu}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (204.4) Ber. C 58.76 H 9.86 S 31.38
Gef. C 58.68 H 9.84 S 31.14

Weiter werden 0.13 g (11%, spektroskopisch) *Thiopalinsäure-O-methylester* erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (270 Mz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 9H), 4.09 (s, 3H, OCH_3).

Tetraethylammonium-dithiobenzoat (6) befand sich in den Pentan extrahierten Rückständen der zur Trockne eingedampften Katholyten nach der Elektrolyse von **2a–c**. Durch Ansäuern der Salze mit verd. Salzsäure, Extrahieren der freigesetzten *Dithioben-*

zoensäure mit Diethylether, Trocknen mit MgSO_4 , Eindampfen i. Vak. und Auswägen wurden die Ausb. bestimmt. Man erhielt aus 4.34 g (20 mmol) **2a** 1.05 g (34%), aus 2.31 g (10 mmol) **2b** 0.62 g (40%) und aus 2.45 g (10 mmol) **2c** 0.62 g (40%) Dithiobenzoensäure.

2-Phenyl-1,3-dithian (5b). Durch Elektroreduktion von 2.31 g (10 mmol) **2b**; Ladungsverbrauch 2.1 F. Ausb. 0.25 g (13%, isoliert) farblose Kristalle, Schmp. 69°C (Lit.²⁰ 69–70°C), Sdp. 150°C/0.3 Torr (Kugelrohr), nach IR und ¹H-NMR mit einem authentischen Präparat¹⁷ übereinstimmend. — IR (KBr): 3070 cm^{-1} , 3030, 2900, 1445, 1420, 1268, 1170, 910, 710, 695, 675. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.0 (m, 2H), 3.0 (m, 4H, SCH_2), 5.18 (s, 1H), 7.4 (m, 5H). — Daneben werden *Benzoensäure-methylester* (13%, spektroskopisch) und *Thiobenzoensäure-O-methylester* (10%, spektroskopisch) nachgewiesen.

2-Phenyl-1,3-dithiepan (5c) wurde unter den Produkten der Elektrolyse von **2c** in einer Ausb. von 4% NMR-spektroskopisch gefunden. — Unabhängige Darstellung wie **4c** aus 2.65 g (25 mmol) Benzaldehyd. Ausb. 0.26 g (5%), farblose Kristalle, Schmp. 56°C, Sdp. 130°C/10⁻³ Torr (Kugelrohr). — IR (KBr): 3070 cm^{-1} , 3030, 2810, 1480, 1435, 1290, 1180, 725, 695, 500. — ¹H-NMR (CCl_4): δ = 2.2 (m, 4H), 3.0 (m, 4H, SCH_2), 5.20 (s, 1H), 7.3 (m, 5H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (210.4) Ber. C 62.81 H 6.71 S 30.49
Gef. C 63.28 H 6.71 S 30.12

Daneben wurde ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches Polymer, das bei der Destillation zurückbleibt, erhalten. Ausb. 1.84 g (35%) farblos Feststoff, Schmp. 190°C (Zers.). — IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 2910, 2800, 1480, 1445, 1300, 1230, 1155, 740, 720, 505.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2)_x$ (210.4)_x Ber. C 62.81 H 6.71 S 30.49
Gef. C 62.66 H 6.69 S 30.68

1-(3-Chlorpropylthio)-2,2-dimethyl-1-(methylthio)propan (9): Durch Elektroreduktion von 1.05 g (5.0 mmol) **1b** und 1.89 g (15 mmol) Dimethylsulfat in einer H-förmigen Zelle²¹, Pt-Kathode, wasserfreies DMF, Tetrabutylammoniumiodid (0.1 M) als Leitsalz, Potential –1.15 V gegen internen Ag-Draht, Stromstärke 0.2 A. Ausb. 0.34 g (30%) farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.20 (s, 9H), 1.75–2.30 (m, 2H), 2.20 (s, 3H, SCH_3), 2.75 (m, 2H, SCH_2), 3.40 (s, 1H), 3.75 (m, 2H, ClCH_2). — MS (GC-MS-Kopplung, 70 eV): m/z (%) = 228 (2.5, M + 2), 226 (6, M⁺), 181 (9, M + 2 – SCH_3), 179 (24, M – SCH_3), 171 (12, M + 2 – C_4H_9), 169 (29, M – C_4H_9), 117 (39, M – $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Cl}$), 69 (100, C_3H_9). — Daneben erhielt man **1,1-Bis(3-chlorpropylthio)-2,2-dimethylpropan (10)**: Ausb. 10% (GC). — MS (GS-MS-Kopplung, 70 eV): m/z (%) = 290 (2, M + 2), 288 (3, M⁺), 181 (24, M + 2 – $\text{SC}_3\text{H}_6\text{Cl}$), 179 (59, M – $\text{SC}_3\text{H}_6\text{Cl}$), 69 (100, C_3H_9), und Spuren **4b**, MS (GC-MS-Kopplung 70 eV): m/z (%) = 176 (27, M⁺), 119 (100, M – C_4H_9).

Die Elektroreduktion von 0.49 g (2.5 mmol) **5b** in Gegenwart von 0.59 g (4.7 mmol) Dimethylsulfat und 0.46 g (2.5 mmol) Azobenzol erfolgte wie voranstehend beschrieben in einer H-Zelle²¹ bei einem Potential von –0.75 V gegen internen Ag-Draht. Die etherische Lösung der Elektrolyseprodukte wurde mit verd. HCl extrahiert, der Extrakt mit NaOH alkalisch gemacht, mit Diethylether

ausgeschüttelt, die Etherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhielt 0.25 g (47%) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylhydrazin, farblose Kristalle, Schmp. 25–30°C (Lit.¹³ 30–31°C). — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.78 (s, 6H, NCH_3), 6.7–7.2 (m, 12H, ArH + NH); übereinstimmend mit Lit.-Angaben¹³. Beim Eindampfen der mit HCl extrahierten Etherlösung i. Vak. blieb unumgesetztes **5b** zurück.

CAS-Registry-Nummern

1a: 117203-47-1 / **1b**: 117203-48-2 / **1c**: 117203-49-3 / **2a**: 105247-50-5 / **2b**: 105247-49-2 / **2c**: 117203-50-6 / **3**: 117203-51-7 / **4a**: 37754-55-5 / **4b**: 6007-21-2 / **4c**: 117203-53-9 / **5b**: 5425-44-5 / **5c**: 117203-56-2 / **6**: 19911-87-6 / **7**: 117203-54-0 / **8**: 117203-55-1 / **9**: 117203-57-3 / **10**: 117203-58-4 / *t*BuC(S)SCH₂Ph: 117203-52-8 / PhC(O)OMe: 93-58-3 / PhC(S)OMe: 5873-86-9 / PhNNPh: 103-33-3 / *t*BuCS₂⁻Na⁺: 117226-30-9 / PhCS₂⁻Na⁺: 3682-36-8 / Br–(CH₂)₂–Cl: 107-04-0 / Br–(CH₂)₃–Cl: 109-70-6 / Br–(CH₂)₄–Cl: 6940-78-9 / CH₂Cl₂: 75-09-2 / CH₂I₂: 75-11-6 / Benzyltrimethylammonium-dithiopiavalat: 117203-59-5 / Benzyltrimethylammonium-chlorid: 56-93-9 / *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylhydrazin: 14996-70-4

- ¹¹ 11. Mitteilung: T. Strelow, J. Voss, G. Adiwidjaja, *J. Chem. Res.*, im Druck.
- ²⁰ M. Streek, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg, 1985.
- ²¹ L. Kistenbrügger, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 472.
- ⁴ J. Voss, C. von Bülow, T. Drews, P. Mischke, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 519; G. Drosten, P. Mischke, J. Voß, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1757.
- ⁵ S. Scheithauer, R. Mayer in *Topics in Sulfur Chemistry*, Bd. 4, *Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives* (Hrsg. A. Senning), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- ⁶ S. S. Karjala, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 2966.
- ⁷ J. Meijer, P. Vermeer, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **94** (1975) 83.
- ⁸ A. Böge, M. Streek, J. Voss, XII. Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Nijmegen, Niederlande, 30. 6. 1986.
- ⁹ C. Bonnans-Plaisance, J.-C. Gressier, G. Levesque, A. Mahjoub, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 891.
- ¹⁰ D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 231.
- ¹¹ L. Eberson, H. Schäfer, *Fortschr. Chem. Forsch.* **21** (1971) 1.
- ¹² C. Lion, *C. R. Acad. Sci. Ser. B*, **294** (1982) 431; N. C. Gonella, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *Synth. Commun.* **9** (1979) 17; K. R. Lawson, A. Singleton, G. H. Witham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 859; S. R. Wilson, G. M. Georgiadis, H. N. Khatri, K. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 3577.
- ¹³ T. Troll, M. M. Baizer, *Electrochim. Acta* **20** (1975) 33.
- ¹⁴ A. Streitwieser, S. P. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 190.
- ¹⁵ K. Langner, S. Tesch-Schmidtke, J. Voß, *Chem. Ber.* **120** (1987) 67.
- ¹⁶ M. Streek, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1987. Wir werden über die Elektroreduktion von Dithiocarbonsäure-arylestern demnächst gesondert berichten.
- ¹⁷ T. Roberie, A. E. Hobermann, J. Selbin, *J. Coord. Chem.* **9** (1979) 79.
- ¹⁸ Die abweichende Elementaranalyse ist auf Zersetzlichkeit der Substanz zurückzuführen.
- ¹⁹ G. Rütter, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1986; P. E. Stevenson, G. Bhat, C. H. Bushweller, W. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1067.
- ²⁰ D. Seebach, B. W. Erickson, G. Singh, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 4303.
- ²¹ D. Knittel, *Habilitationschrift*, Univ. Hamburg, 1985, S. 30; D. Knittel, B. Kastening, *J. Appl. Electrochem.* **3** (1973) 291.

[177/88]