

Elektroreduktion von ω -Halogenalkandithiosäure-methylestern²⁾

Askan Böge³⁾ und Jürgen Voß*

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

Eingegangen am 2. Februar 1990

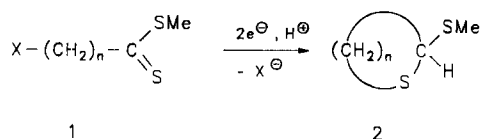
Key Words: Dithiolactones / Electroreduction / Haloalkanedithioates / Thioacetals, semicyclic

Electroreduction of Organic Compounds, 16¹⁾. – Electroreduction of Methyl ω -Haloalkanedithioates²⁾

Intramolecular cyclization occurs on electroreduction of the methyl ω -haloalkanedithioates **1** in methanol. The expected semicyclic thioacetals **2** are formed according to an ECEH mechanism. The biheterocycles **12** result from dimerization of intermediate radicals whereas the semicyclic ketene dithio-

acetals **13** are formed by non-electrochemical processes. The 2-(methylthio)thiolanes **2a** and **16** are obtained with much higher yields and better selectivity by co-electroreduction of the γ -dithio-lactones **15** in the presence of dimethyl sulfate.

Die Elektroreduktion von Dithiocarbonsäureestern in Gegenwart von Alkylierungsmitteln liefert Thioacetale⁴⁾, wobei durch intramolekulare Alkylierung auch cyclische Vertreter (1,3-Dithiolane und 1,3-Dithiane) erhalten werden können⁵⁾. Wir haben nun die kathodische Reduktion der ω -Halogenalkandithiosäureester **1** untersucht, um festzustellen, ob die semicyclischen Thioacetale **2** gebildet werden oder ob C-Alkylierung zu Carbocyclen eintritt.

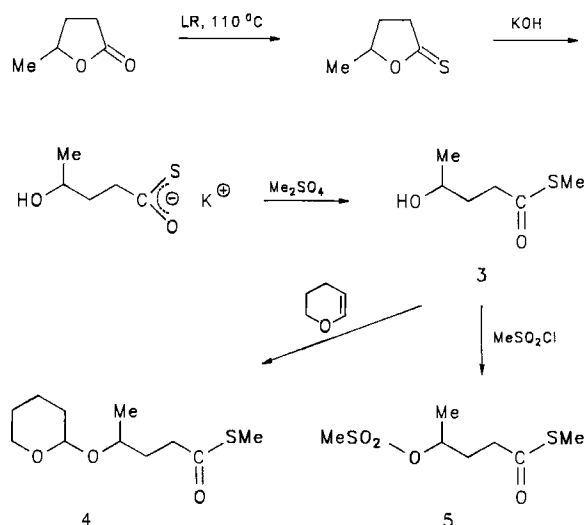


Darstellung der Edukte 1

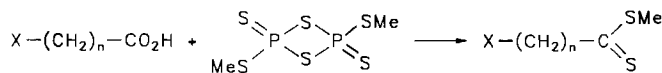
Halogen-carbonsäure-thioester liefern mit Lawessons Reagens (LR) nur Polymere, nicht die gewünschten Dithioester⁶⁾. Wir haben daher zunächst versucht, geschützte Hydroxycarbonsäure-dithioester darzustellen und anschließend die Schutzgruppe in eine Abgangsgruppe umzuwandeln oder sie direkt als solche zu nutzen. Zwar gelang es, 4-Hydroxypentanthiosäure-S-methylester (**3**) aus γ -Valerolacton darzustellen und in den Tetrahydropyranylether **4** zu überführen, jedoch lieferte auch dieser mit Lawessons Reagens nur dunkle Polymere; ebenso wie der Methansulfonsäureester **5**.

Überraschenderweise ließen sich dagegen die freien ω -Halogen-carbonsäuren **6** mit 2,4-Bis(methylthio)-2,4-dithioxo-1,3-dithia- λ^5, λ^5 -diphosphetan („Davys Reagens“⁷⁾ (**7**) direkt in die Dithioester **1** überführen⁸⁾. Die teils geringen, aber angesichts der einfachen Methode akzeptablen, Ausbeuten sind auf die Bildung der entsprechenden Thioester und des γ -Dithiobutylolactones **15** zurückzuführen.

Die γ -Dithiolactone **15**, die wir ebenfalls für Elektrolysen einsetzen wollten, waren durch Umsetzung der γ -Lactone



LR: Lawessons Reagens

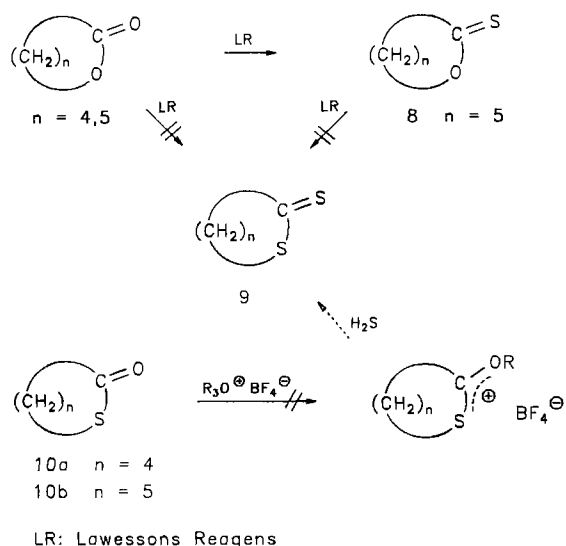


6a	X=Cl, n=3	7	1a	20 %
6b	X=Cl, n=4		1b	54 %
6c	X=Br, n=5		1c	30 %

mit Lawessons Reagens⁹⁾ zugänglich. Man kann dagegen auf diese Weise nicht die homologen δ - und ϵ -Dithiolactone **9** darstellen¹⁰⁾, sondern erhält so nur Thionolactone, z. B. **8**. Auch die Alkylierung der Thiolactone **10** mit Trialkyloxonium-Salzen mit dem Ziel einer anschließenden Sulphydrolyse¹¹⁾ zu **9** gelang nicht.

Elektroreduktion der Dithioester **1** und Dithiolactone **15**

Die polarographischen Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Dithioester **1** und Dithiolactone **15** liegen bei -1.73 bis

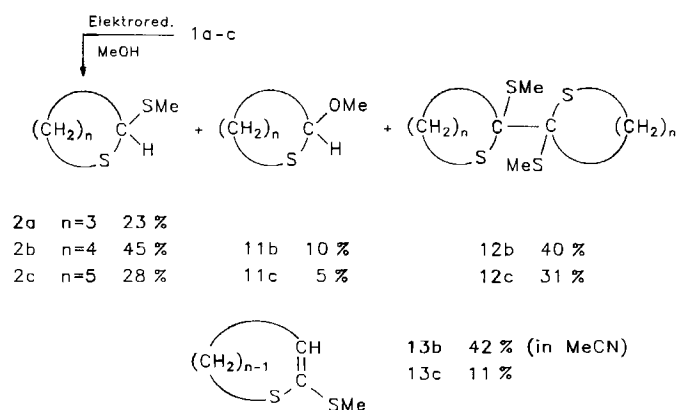


–1.75 V (in Acetonitril gegen die GKE); diese Dithioester sind demnach schwerer zu reduzieren als Dithiopivalinsäure- ω -chloralkylester ($E_{1/2} = -1.51$ bis -1.53 V)⁹. In den Cyclovoltamogrammen von **1a–c** beobachtet man bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ keine anodischen Strompeaks. Dem Elektronenübertragungsschritt folgen demnach schnelle, irreversible chemische Reaktionen des Radikalanions (vgl. Reaktionsmechanismus).

Eine potentiostatisch durchgeführte präparative Elektroreduktion von 1.5 mmol **1a** in Methanol ergab ein Produktgemisch, in dem sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 23% des erwarteten 2-(Methylthio)thiolans **2a** nachweisen ließen.

Die entsprechend durchgeführte Elektrolyse von 10 mmol **1b** lieferte ein Gemisch aus 2-(Methylthio)tetrahydrothiopyran (**2b**), 2-(Methoxy)tetrahydrothiopyran (**11b**) und dem dimeren Produkt **12b**. Die beiden Thioacetale **2b** und **12b** ließen sich durch Chromatographie in reiner Form abtrennen und charakterisieren. Eine Elektrolyse von **1b** in wasserfreiem Acetonitril anstelle von Methanol ergab 22% **2b** und 15% **12b** und darüber hinaus 42% des Dihydrothiopyran-Derivates **13b**.

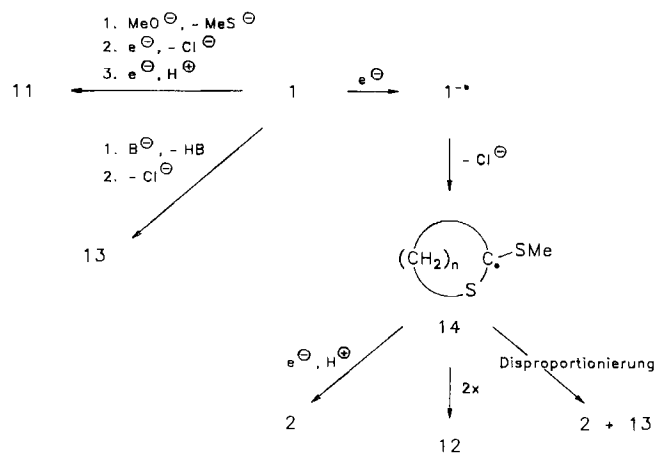
Ganz entsprechende Produkte wurden aus 6-Bromdithiohexansäure-methylester (**1c**) gebildet. In diesem Fall ent-



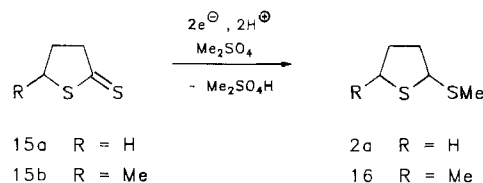
stand neben der gesättigten Verbindung **2c** sowie **11c** und **12c** auch in Methanol das Keten-dithioacetal **13c**.

Eine Erklärung für die geringe Selektivität ergibt sich aus dem Mechanismus der Reaktion (Schema 1). Primärprodukt ist zweifellos das energiereiche reaktive Radikalanion **1 $^{\cdot-}$** (vgl. das hohe Reduktionspotential von -1.75 V für **1**). Aus ihm bildet sich unter Eliminierung von Chlorid das cyclische Radikal **14**, das zum Dimer **12** kombinieren kann. Weiterreduktion zum Carbanion und Protonierung liefern dagegen die Thioacetale **2** (ECEH-Mechanismus^{5,13}). Die cyclischen Keten-dithioacetale **13** können durch Disproportionierung (Wasserstoff-Übertragung) aus den Radikalen **14** entstehen oder – ohne Elektroreduktion – durch Deprotonierung der CH-aciden¹⁴ Dithioester **1** mit Hilfe kationisch gebildeter Basen und intramolekulare Alkylierung. Die Methoxy-Verbindungen **11** schließlich verdanken ihre Entstehung der Umesterung von **1** mit Methanolat zu den entsprechenden Thionestern^{14,15}, die sich auch in den Reaktionsmischungen nachweisen lassen, und deren anschließende Elektroreduktion nach dem ECEH-Mechanismus^{5,13,16}.

Schema 1



(Methylthio)thiolane vom Typ **2** sollten sich auch, gegebenenfalls mit besserer Selektivität, aus den Dithiolactonen **15** erhalten lassen. Tatsächlich bilden sich **2a** und das Methyl-Derivat **16** mit Ausbeuten von 95% bei der alkylierenden Elektroreduktion von **15** und lassen sich in reiner Form isolieren (80%). Diese Methode ist daher der intramolekularen Cyclisierung zur Gewinnung der semicyclischen Thioacetale deutlich überlegen.



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: Perkin-Elmer 399, FT-IR 1720 X. — NMR: Varian T 60, EM 360; Bruker CW 80, FT 80, WH 270; Tetramethylsilan als interner Standard. — MS: Varian-MAT CH 7. — Polarographie, Cyclovoltammetrie: Polarograph Bruker B-Ump-01 mit X,Y-Schreiber Hewlett-Packard HP 7040 A; Polarographiestand: Methrom E 354 mit Kapillare EA 1019/2 und Zelle EA 880; Referenzelektrode Silber-Draht in 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumbromid in Acetonitril mit dem Potential der Kette Ag/Ag⁺/AgBr/Br⁻ (-0.50 V gegenüber der GKE).

4-Hydroxypentanthiosäure-S-methylester (3): 11.6 g (0.10 mol) 5-Methyloxolan-2-thion (*Thiono-γ-valerolacton*)¹⁰ wurden unter Rühren und gelindem Erwärmen in 50 ml 1 N KOH gelöst. Die gebildete Lösung von Kalium-4-hydroxypentanthioat wurde mit verd. HCl neutralisiert. Zu der gelblichen Lösung wurden 15.0 g (0.12 mol) Dimethylsulfat getropft (leichte Erwärmung). Das nach kurzer Zeit abgeschiedene Produkt wurde in Diethylether aufgenommen. Nach Abdampfen blieb der Thioester **3** als zersetzliches gelbes Öl zurück. Er wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Ausb. 11.5 g (78%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm⁻¹ (OH), 2970, 2940, 1690 (CO), 1120, 1000, 790. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15 (d, 3H, CH₃), 1.65–1.90 (m, 2H, CH₂), 2.25 (s, 3H, SCH₃), 2.65 (t, 2H, CH₂), 3.55–3.90 (m, 1H, CH), 4.00 (s, 1H, OH).

4-(2-Tetrahydropyranoxy)pentanthiosäure-S-methylester (4): 7.4 g (50 mmol) **3** wurden in 200 ml Dichlormethan gelöst und mit 6.3 g (75 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und 1.3 g (5 mmol) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit Diethylether verdünnt, der Katalysator durch Ausschütteln mit ges. NaCl-Lösung entfernt und das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde in drei Portionen säulenchromatographisch an SiO₂ [Petrolether (60–70°C)/Diethylether (1:2)] gereinigt. Ausb. 10.9 g (94%), farbloses, nicht unzersetztes destillierbares Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1690 (CO), 1080, 1030, 990. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (d, 3H, CH₃), 1.46–1.62 (m, 4H, CH₂), 1.65–1.78 (m, 2H, CH₂), 1.78–1.91 (m, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, SCH₃), 2.58–2.85 (m, 2H, CH₂), 3.44–3.55 (m, 1H, OCH), 3.70–4.00 (m, 2H, OCH₂), 4.62 (t, 1H, OCHO). — Das im Verhältnis 1:1 gebildete zweite Diastereomer ist unterscheidbar an den Signalen bei δ = 1.25 (d, 3H, CH₃) und 4.68 (t, 1H, OCHO).

C₁₁H₂₀O₃S (232.3) Ber. C 56.87 H 8.68 S 13.80
Gef. C 56.89 H 8.92 S 13.84

4-Methansulfonyloxypentanthiosäure-S-methylester (5): Zur Lösung von 11.9 g (80 mmol) **3** und 11.4 g (113 mmol) Triethylamin in 400 ml Dichlormethan wurde bei -10°C unter Rühren eine auf -10°C gekühlte Lösung von 10.0 g (87 mmol) Methansulfonylchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 45 min bei -5°C und 2 h bei 20°C gerührt. Die Lösung wurde nacheinander mit je 300 ml verd. HCl, ges. NaHCO₃-Lösung, NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen verblieben 13.7 g (76%) Rohprodukt als gelbliches Öl. Je 5 g wurden wie **4** durch SC gereinigt. Man erhielt eine fast farblose, nicht unzersetzte destillierbare Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2970, 2925, 1690 (CO), 1340, 1160, 900. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (d, 3H, CH₃), 1.65–2.00 (m, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, SCH₃), 2.75 (t, 2H, CH₂), 3.03 (s, 3H, CH₃SO₂), 4.60–5.05 (m, 1H, CHOSO₂).

C₇H₁₄O₄S₂ (226.2) Ber. C 37.15 H 6.23 S 28.34
Gef. C 36.72 H 6.12 S 28.24

Umsetzung von **4** und **5** mit Lawessons Reagenz (LR)¹⁷: 50 mmol **4** oder **5** wurden in wasserfreiem Toluol gelöst. Unter Rühren wur-

den 10.2 g (25 mmol) LR hinzugefügt, und die Mischung wurde auf 100°C erhitzt. Bereits nach 30 min hatte sich die Lösung schwarzbraun gefärbt und enthielt laut DC kein Ausgangsprodukt mehr, aber auch keine identifizierbaren monomeren Produkte. Eine Schwefelung von **5** mit LR in Dimethoxyethan bei 80°C verlief ebenso erfolglos.

Oxepan-2-thion (Thiono-ε-caprolacton) (8): 22.83 g (0.2 mol) ε-Caprolacton und 40.45 g (0.1 mol) LR wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in 200 ml wasserfreiem Toluol zum Rückfluß erhitzt, bis laut DC kein Edukt mehr nachweisbar war (ca. 3 h). Nach Abkühlen und Abfiltrieren des Rückstands wurde das Toluol i. Vak. abgedampft und die zurückbleibende zähe Masse auf Kieselgel adsorbiert. Das entstandene Pulver wurde portionsweise auf eine Kieselgel-Säule gegeben und das Produkt mit Petrolether (60–70°C)/Diethylether (3:1) eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 2.50 g (10%), Sdp. 52°C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1300, 1240, 1185, 1060. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.70–2.30 (m, 6H, CH₂), 3.25 (t, 2H, CH₂), 4.60 (t, 2H, OCH₂).

C₆H₁₀OS (130.2) Ber. C 55.35 H 7.74 S 24.63
Gef. C 55.57 H 7.83 S 24.67

Das gewünschte *Thiepan-2-thion (Dithio-ε-caprolacton) (9, n = 5)* ließ sich nicht nachweisen. Auch die Reaktion in siedendem Tetralin bei 180°C brachte keinen Erfolg.

Versuch zur Alkylierung der Thiolactone **10** mit Trialkyloxoniumsalzen^{11,18}: 10 mmol *Thian-2-on (δ-Thiovalerolacton)*¹⁹ (**10a**) oder *Thiepan-2-on (ε-Thiocaprolacton)*¹⁹ (**10b**) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 35 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und mit 1.48 g (10 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei trat keine Reaktion ein, das Salz blieb unverändert. Auch Erwärmen auf 40°C oder die Verwendung von Triethyloxonium-tetrafluoroborat führte nicht zur Umsetzung. Die Thiolactone **10** wurden unverändert zurückgewonnen.

5-Chlorpentandithiosäure-methylester (1b): 13.7 g (0.1 mol) 5-Chlorpentansäure (**6b**) wurden in 100 ml Chlorbenzol gelöst und auf 80°C erhitzt. Innerhalb von 5 min wurden 15.6 g (0.055 mol) 2,4-Bis(methylthio)-2,4-dithio-1,3-dithia-λ⁵,λ⁵-diphosphetan⁷ (**7**) hinzugefügt und weitere 5 min auf 130°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Cyclohexan verdünnt und der Rückstand abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und das Produkt durch SC an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C)/Diethylether (3:1) gereinigt und anschließend i. Vak. destilliert. Ausb. 9.8 g (54%) orangegelbes Öl, Sdp. 70°C/0.4 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1420, 1200 (CS), 960, 930, 880. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.78–1.92 (m, 2H, CH₂), 1.94–2.08 (m, 2H, CH₂), 2.62 (s, 3H, SCH₃), 3.06 (t, 2H, CH₂), 3.55 (t, 2H, ClCH₂).

C₆H₁₁ClS₂ (182.7) Ber. C 39.44 H 6.07 Cl 19.40 S 35.10
Gef. C 39.38 H 6.19 Cl 19.48 S 35.11

4-Chlorbutandithiosäure-methylester (1a): Wie **1b** aus 3.1 g (0.025 mol) 4-Chlorbutansäure (**6a**) und 3.7 g (0.013 mol) **7**. Ausb. 0.84 g (20%) orangegelbes Öl, Sdp. 45°C/0.2 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1430, 1200 (CS), 950, 900. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10–2.40 (m, 2H, CH₂), 2.60 (s, 3H, SCH₃), 3.18 (t, 2H, CH₂), 3.57 (t, 2H, ClCH₂).

C₅H₉ClS₂ (168.7) Ber. C 35.60 H 5.38 Cl 21.01 S 38.01
Gef. C 35.00 H 5.29 Cl 20.97 S 38.70

Neben **1a** erhielt man 0.66 g (22%) *Thiolan-2-thion (γ-Dithiobutylolacton) (15a)*: IR- und ¹H-NMR-Spektrum stimmten mit denen von authentischem **15a** überein.

6-Bromhexandithiosäure-methylester (1c): Wie **1b** aus 19.5 g (0.1 mol) **6-Bromhexansäure (6c)** und 15.6 g (0.055 mol) **7**. Ausb. 5.9 g (30%; Lit.⁷⁾ 53%) orangegelbes Öl. — IR-Spektrum identisch mit dem in Lit.⁷⁾. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.44–1.56 (m, 2H, CH₂), 1.81–1.94 (m, 4H, CH₂), 2.63 (s, 3H, SCH₃), 3.01–3.09 (t, 2H, CH₂), 3.36–3.44 (t, 2H, BrCH₂); identisch mit Werten in Lit.⁷⁾.

Die Durchführung der Elektrolysen erfolgte mit einem Potentiostaten ST 72 mit Integrator SS/70 der Fa. Bank Electronic, Göttingen. Man arbeitete mit der in Lit.²⁰⁾ abgebildeten Zelle wie dort beschrieben [Quecksilber-Kathode (Sonderqualität III, Degussa), 50 ml handelsübliches Methanol oder Acetonitril (Pestanal, Riedel-de Haën), 0.2 M Tetrapropylammoniumbromid (Merck-Schuchhardt, über P₄O₁₀ getrocknet) als Leitsalz] bei einem Anfangsstrom von 150–200 mA. Die Elektrolyse wurde abgebrochen, wenn die Stromstärke 15 mA unterschritt. Der Anolyt wurde rasch entfernt und der Katholyt mit Petrolether (60–70°C) und Wasser versetzt. Die Petrolether-Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Petrolether extrahiert, die vereinigten Extrakte zweimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden in einem aliquoten Teil die Ausbeuten bestimmt²¹⁾.

Elektroreduktion von 0.25 g (1.5 mmol) **1a** in Methanol bei –1.6 V gegen die GKE mit 3.0 F lieferte **2-(Methylthio)thiolan (2a)**. Ausb. 23% (NMR-spektroskopisch). — Nach ¹H-NMR-Spektrum identisch mit **2a** aus **15a** (s. u.).

Elektroreduktion von 1.83 g (10 mmol) **1b** in Methanol bei –2.2 V gegen die GKE mit 2.0 F lieferte **2-(Methylthio)tetrahydrothiopyran (2b)**. Ausb. 45% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (3:1)]: 0.30 g (20%)) farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1420. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (m, 1H, 4-H_a), 1.74–1.96 (m, 4H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H_a, 5-H_b), 2.17 (m_e, 1H, 3-H_e), 2.20 (s, 3H, SCH₃), 2.48 (m, 1H, 6-H_a), 2.85 (m, 1H, 6-H_e), 3.85 (dd, 1H, CH).

C₆H₁₂S₂ (148.3) Ber. C 48.59 H 8.16 S 43.24
Gef. C 47.41 H 7.99 S 43.69

Neben **2b** erhielt man **2,2'-Bis(methylthio)-2,2'-bi(tetrahydrothiopyran) (12b)**: Ausb. 40% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (3:1)]: 25 mg (2%)) gelbliches Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 1430, 1260, 950. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–1.80 (m, 6H, CH₂), 2.05–2.10 (m, 2H, CH₂), 2.10 (s, 6H, SCH₃), 2.65–2.70 (t, 4H, CH₂), 3.50 (t, 4H, CH₂). — ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 13.02 (SCH₃), 22.30 (CH₂), 26.03 (CH₂), 28.50 (CH₂), 37.70 (CH₂), 63.80 (C_q).

C₁₂H₂₂S₄ (294.6) Ber. C 48.93 H 7.53 S 43.54
Gef. C 49.20 H 7.45 S 43.34

Außerdem erhielt man **5-Chlorpentanthiosäure-O-methylester**: Ausb. 9% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (1:1)]: 15 mg (1%)) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 1450, 1240 (CS), 960. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.70–1.90 (m, 4H, CH₂), 2.75 (t, 2H, CH₂), 3.55 (t, 2H, ClCH₂), 4.08 (s, 3H, OCH₃).

C₆H₁₁ClOS (166.7) Ber. C 43.24 H 6.65 Cl 21.27 S 19.24
Gef. C 43.07 H 6.56 Cl 21.35 S 19.02

Weiterhin erhielt man **2-(Methoxy)tetrahydrothiopyran (11b)**: Ausb. 10% (NMR-spektroskopisch). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (m, 1H, 4-H_a), 1.70–1.97 (m, 4H, 3-H_a, 4-H_a, 5-H_a, 5-H_b), 2.17 (m, 1H, 3-H_e), 2.53 (m, 1H, 6-H_a), 2.85 (m, 1H, 6-H_e), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 4.25 (dd, 1H, CH).

Elektroreduktion von 1.83 g (10 mmol) **1b** in Acetonitril lieferte **2b**. Ausb. 23% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Toluol/

Petrolether (Siedebereich 60–70°C) (2:1)] 0.15 g (10%)). — IR- und ¹H-NMR-Spektrum wie oben.

Neben **2b** erhielt man **6-(Methylthio)-3,4-dihydro-2H-thiopyran (13b)**: Ausb. 42% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Toluol/Petrolether (Siedebereich 60–70°C) (2:1)]: 0.22 g (15%)). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2915 cm⁻¹, 1650 (C=C), 1420, 1290, 1060. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85–2.35 (m, 4H, CH₂), 2.30 (s, 3H, SCH₃), 2.80–2.95 (m, 2H, SCH₂), 5.95 (t, 1H, =CH).

Außerdem erhielt man **12b**: Ausb. 15% (NMR-spektroskopisch). — IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum identisch mit obigen Daten.

Elektroreduktion von 2.41 g (10 mmol) **1c** in Methanol bei –1.9 V gegen die GKE mit 2.0 F ergab **2-(Methylthio)thiepan (2c)**. Ausb. 28% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (5:1)]: 0.24 g (15%)) farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2910 cm⁻¹, 1430, 1240, 1090. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–1.75 (m, 4H, CH₂), 1.75–1.95 (m, 3H), 2.20 (s, 3H, SCH₃), 2.20–2.30 (m, 1H), 2.45–2.55 (m, 1H, 7-H_a), 2.90–3.00 (m, 1H, 7-H_b), 3.85 (dd, 1H, CH).

C₇H₁₄S₂ (162.3) Ber. C 51.80 H 8.69 S 39.51
Gef. C 51.92 H 8.79 S 39.52

Neben **2c** erhielt man **2-(Methoxy)thiepan (11c)**: Ausb. 5% (NMR-spektroskopisch). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.45–2.00 (m, 6H, CH₂), 2.10–2.30 (m, 2H, CH₂), 2.70 (m, 2H, SCH₂), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 4.10 (m, 1H, CH).

Außerdem erhielt man **2,2'-Bis(methylthio)-2,2'-bithiepan (12c)**: Ausb. 31% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (5:1)]: 26 mg (1%)) zersetztliches hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 1430, 1250, 970. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60–1.90 (m, 12H), 2.10 (s, 6H, SCH₃), 2.20–2.30 (m, 4H), 3.50 (t, 4H).

Weiterhin erhielt man **6-Bromhexanthiosäure-O-methylester**: Ausb. 3% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (2:1)]: 50 mg (2%)) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2975 cm⁻¹, 2860, 1460, 1240 (CS), 960. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.55–1.65 (m, 2H, CH₂), 1.80–2.00 (m, 4H, CH₂), 2.70 (t, 2H, CH₂), 3.40 (t, 2H, BrCH₂), 4.05 (s, 3H, OCH₃).

C₇H₁₃BrOS (225.15) Ber. C 37.34 H 5.82 Br 35.49 S 14.24
Gef. C 37.51 H 5.77 Br 35.56 S 14.06

Schließlich erhielt man **7-(Methylthio)-2,3,4,5-tetrahydrothiepin (13c)**: Ausb. 11% (NMR-spektroskopisch; isoliert [SC mit Hexan/Toluol (2:1)]: 0.15 g (8%)) farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2900 cm⁻¹, 2840, 1650 (C=C), 1430, 1080. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.40–1.75 (m, 2H), 1.75–2.20 (m, 3H), 2.25–2.50 (m, 1H), 2.30 (s, 3H, SCH₃), 2.68 (m_e, 2H, SCH₂), 6.10 (t, 1H, =CH).

C₇H₁₄S₂ (160.3) Ber. C 52.45 H 7.55 S 40.01
Gef. C 52.28 H 7.60 S 39.75

Elektroreduktion von 1.18 g (10 mmol) **15a**⁹⁾ in Gegenwart von 1.89 g (15 mmol) Dimethylsulfat in Methanol bei –2.3 V gegen die GKE mit 2.7 F lieferte nach SC an Kieselgel mit Petrolether (60–70°C)/Diethylether (3:1) reines **2a**. Ausb. 95% [NMR-spektroskopisch; isoliert 1.20 g (89%)] farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1420, 1270, 1230, 1170, 960, 890, 760. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.95–2.25 (m, 4H, CH₂), 2.20 (s, 3H, SCH₃), 2.75–2.90 (m, 1H, SCH₂), 2.90–3.15 (m, 1H, SCH₂), 4.35–4.55 (m, 1H, CH). — ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 15.23 (SCH₃), 29.34, (CH₂), 32.65 (CH₂), 37.76 (CH₂), 54.60 (CH).

C₃H₁₀S₂ (134.3) Ber. C 44.73 H 7.51 S 47.76
Gef. C 44.91 H 7.42 S 47.64

Elektroreduktion von 1.32 g (10 mmol) **5-Methylthiolan-2-thion (15b)** in Gegenwart von 1.89 (15 mmol) Dimethylsulfat in Methanol

bei -2.3 V gegen die GKE mit 2.0 F lieferte nach SC wie bei **15a** *meso*- und *DL*-2-Methyl-5-(methylthio)thiolan (**16**) im Verhältnis 1:1. Ausb. 95% [NMR-spektroskopisch; isoliert (SC): 1.20 g (81%)] farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2950$ cm^{-1} , 1420, 1300, 1260, 1210, 1160, 1080, 1020, 950, 900, 760, 690. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3); *Diastereomer 1*: $\delta = 1.27$ (d, 3H, CH_3), 1.66 (m, 2H, CH_2), 2.15 (s, 3H, SCH_3), 2.16 (m, 2H, CH_2), 3.50 (m, 1H, CH), 4.45 (t, 1H, SCH); *Diastereomer 2*: $\delta = 1.40$ (d, 3H, CH_3), 1.85 (m, 2H, CH_2), 2.15 (s, 3H, SCH_3), 2.33 (m, 2H, CH_2), 3.64 (m, 1H, CH), 4.55 (t, 1H, SCH).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ (148.3) Ber. C 48.60 H 8.16 S 43.25
Gef. C 48.64 H 7.82 S 40.39²²⁾

CAS-Registry-Nummern

1a: 127064-48-6 / **1b**: 127064-49-7 / **1c**: 127064-50-0 / **2a**: 127064-51-1 / **2b**: 127064-52-2 / **2c**: 127064-53-3 / **3**: 127064-60-2 / **4**: 127064-62-4 / **5**: 127064-61-3 / **6a**: 627-00-9 / **6b**: 1119-46-6 / **6c**: 4224-70-8 / **7**: 82737-61-9 / **8**: 72037-38-8 / **11b**: 24760-43-8 / **11c**: 33673-15-3 / **12b**: 127064-54-4 / **12e**: 127064-55-5 / **13b**: 127064-56-6 / **13c**: 127064-57-7 / **15a**: 3354-35-6 / **15b**: 67230-82-4 / **16** isomer I: 127064-58-8 / **16** isomer II: 127064-59-9 / MeSO_2Cl : 124-63-0 / Me_2SO_4 : 77-78-1 / MeOH: 67-56-1 / 3,4-Dihydro-2H-pyran: 110-87-2

¹⁾ 15. Mitteilung: D. Petersen, M. Lemmrich, M. Altrogge, J. Voss, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

²⁾ In Teilen vorgetragen auf dem „XII. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur“, Nijmegen, Niederlande, 1986 und dem „IX. Meeting on Organic Chemistry“, Odense, Dänemark, 1987; Vgl. auch Lit.⁸⁾

³⁾ A. Böge, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg, 1986.

⁴⁾ G. Drosten, P. Mischke, J. Voß, *Chem. Ber.* **120** (1987) 324.

⁵⁾ T. Gade, M. Streek, J. Voß, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2245.

⁶⁾ J. S. Bradshaw, B. A. Jones, J. S. Gebhard, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1127.

⁷⁾ H. Davy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 457; H. Davy, P. Metzner, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 272; *J. Chem. Res. (M)* **1985**, 2701.

⁸⁾ J. Voss, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **43** (1989) 129.

⁹⁾ A.-B. A. G. Ghattas, E.-E. A. M. El-Khrisy, S.-O. Lawesson, *Sulfur Lett.* **1** (1982) 69.

¹⁰⁾ S. Scheibye, J. Kristensen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **35** (1979) 1339.

¹¹⁾ F. F. Khouri, M. K. Kaloustian, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6683.

¹²⁾ Über diese, aus **2** mit Butyllithium erzeugten, stabilen Carbanionen und ihre Reaktionen mit Elektrophilen (Protonen, Alkylhalogeniden, Carbonyl-Verbindungen) werden wir gesondert berichten; vgl. A. Böge, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1990.

¹³⁾ Ein ECEH-Mechanismus bedeutet eine Abfolge von vier Schritten: Elektronenübertragung — Chemische Reaktion — Elektronenübertragung — H^{\oplus} -Übertragung; vgl.: L. Ebersson, H. Schäfer, *Fortschr. Chem. Forsch.* **21** (1971) 1.

¹⁴⁾ L. Kistenbrügger, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 472; 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.

¹⁵⁾ J. Voss, *The Chemistry of Thioacid Derivatives in The Chemistry of Functional Groups; The Chemistry of Acid Derivatives* (Hrsg. S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester 1979, S. 1021.

¹⁶⁾ T. Gade, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1990.

¹⁷⁾ B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (1978), 223, 293.

¹⁸⁾ H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt, J. Spille, *Chem. Ber.* **89** (1956) 2060.

¹⁹⁾ C. G. Overberger, J. K. Weise, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3533.

²⁰⁾ L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß, G. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 461.

²¹⁾ J. Voss, C. von Bülow, T. Drews, P. Mischke, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 519.

²²⁾ Der abweichende Schwefel-Gehalt ist auf Zersetzlichkeit von **16** zurückzuführen.