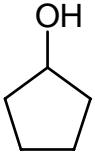
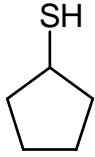
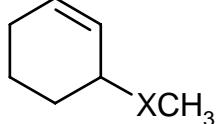


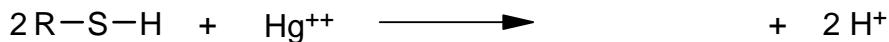
Vorlesung 32

Thioalkohole (= Thiole, Mercaptane) und **Thioether** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 363-366, 4. Aufl., S. 415-419 Mitte; Hart, S. 272-273; Buddrus, S. 279-284) sind die Schwefelanaloge der Alkohole und Ether.

Ihre Nomenklatur entspricht der von Alkoholen und Ethern.

R-OH Alkanol	R-SH Alkanthiol	HO- Hydroxy-Gruppe	HS- Mercapto-Gruppe
R-O-R Dialkylether	R-S-R Dialkylsulfid	RO- Alkoxy-Gruppe	RS- Alkylthio-Gruppe Alkylsulfanyl-Gruppe
CH ₃ OH Methanol	CH ₃ SH Methanthiol	CH ₃ O ⁻ Methanolat	CH ₃ S ⁻ Methanthiolat
		HO-CH ₂ -CO ₂ H Hydroxyethansäure	HS-CH ₂ -CO ₂ H Mercaptoethansäure
H ₃ C-O-CH ₂ CH ₃ Ethylmethylether Methoxy-ethan	H ₃ C-S-CH ₂ CH ₃ Ethylmethylsulfid Ethylmethylsulfan Methylthioethan Methylsulfanylethan		X = O: 3-Methoxycyclohexen X = S: 3-Methylthiocyclohexen oder 3-Methylsulfanyl-cyclohexen

Thiole ergeben mit Quecksilbersalzen unlösliche Niederschläge: Daher die Bezeichnung Mercaptane (corpus mercurium captans = Quecksilber fällender Körper; Hg im angelsächsischen Sprachraum "Mercury")



Versuch: Fällung von Quecksilber- und Bleimercaptid mit Thiophenol

Herstellung von Thiolen aus Alkylhalogeniden durch nucleophile Substitution

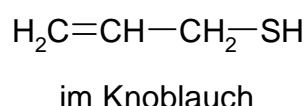
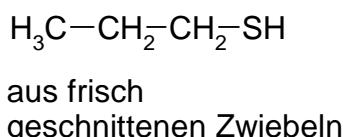


Vergleich der Aciditäten und Siedepunkte von Alkoholen und Thioalkoholen

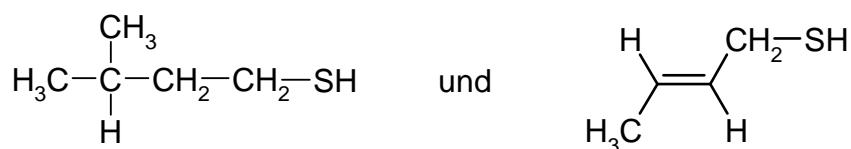
R	pK_a		Sdp./°C	
	R-OH	R-SH	R-OH	R-SH
H	15.7	7	100	-60
Me	15.5		65	6
Et	16	8.5	78	37
Ph	10	7	182	168

Thiole haben niedrigere Siedepunkte als Alkohole und sind acider. Grund: Die S-H-Bindung ist weniger polar und schwächer als die O-H-Bindung. Wasserstoffbrückenbindungen sind bei Thiolen schwächer als bei Alkoholen.

Mercaptane besitzen einen intensiven und unangenehmen Geruch.

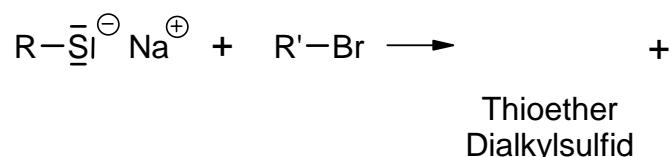


Einen interessanten Bericht über die Inhaltsstoffe des Stinktiersekrets finden Sie bei K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 358-361. Die Hauptkomponenten sind:



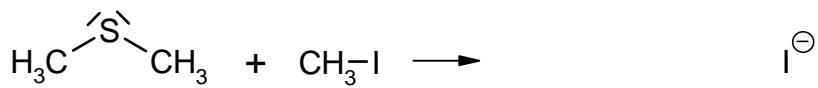
Übung B32-1. Benennen Sie die eben skizzierten Verbindungen!

Obwohl Thiole stärkere Säuren sind als Alkohole (d.h. Thiolate sind schwächere Basen als Alkoholate) sind Thiolate nucleophiler als Alkoholate.



Flüchtige **Thioether** riechen ebenso wie Thiole übel.

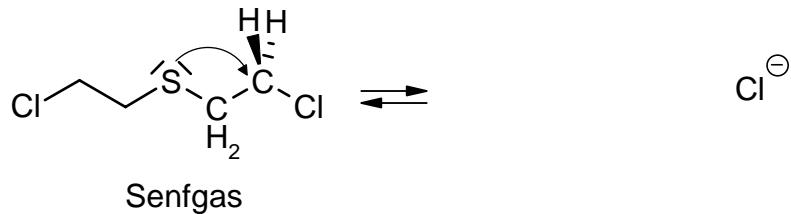
Die hohe Nucleophilie des Schwefels zeigt sich auch an den Reaktionen der Thioether mit Alkylierungsmitteln.



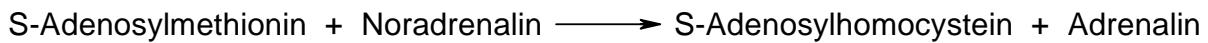
Trialkyloxoniumsalze sind viel reaktiver als Trialkylsulfonium-Salze. Zu ihrer Herstellung müssen Ether mit stärkeren Alkylierungsmitteln als Halogenalkanen umgesetzt werden.



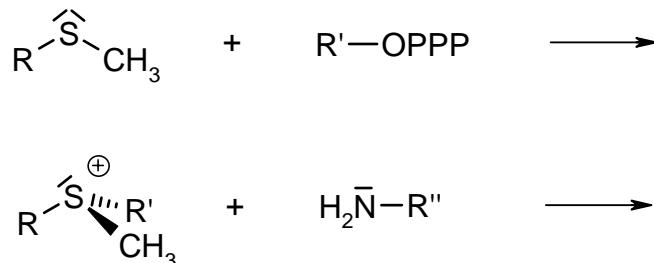
Bis(2-chlorethyl)sulfid ist ein Gift, das unter dem Namen „Senfgas“ im ersten Weltkrieg sowie im Iran/Irak-Krieg in den 1980er Jahren eingesetzt wurde. Seine Wirkung beruht auf der Bildung eines cyclischen Sulfonium-Ions, das mit Nucleophilen im Körper reagiert.



S-Adenosylmethionin, ein Trialkylsulfonium-Ion, ist der wichtigste Methylgruppen-donor in der Biochemie.

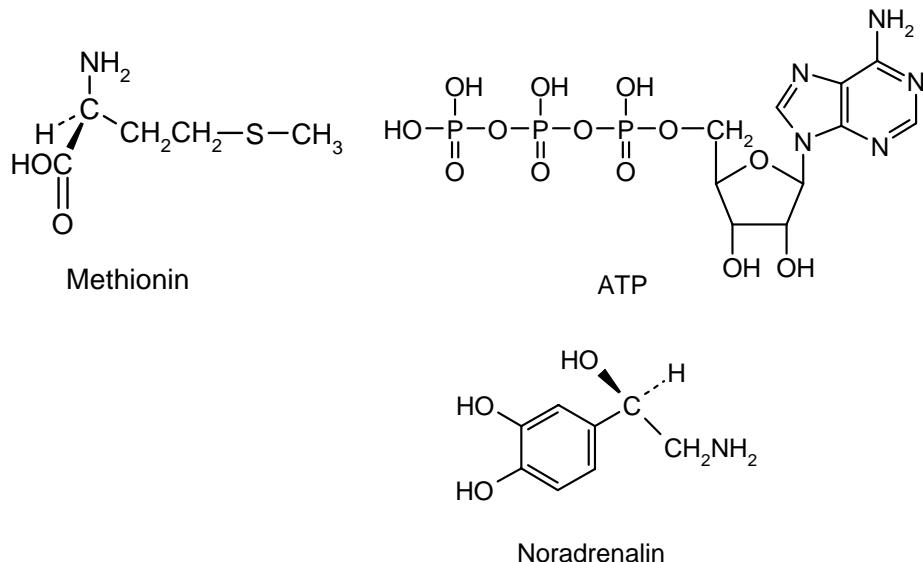


Prinzip:



Übung C32-1. Nachstehend finden Sie die Formeln von Methionin, ATP und Noradrenalin. Formulieren Sie die Bildung von Adrenalin nach dem oben skizzierten Prinzip!

Lösung: Vollhardt, 3. Aufl. S. 245/246



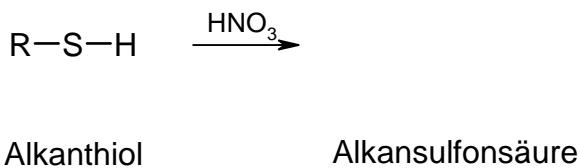
Oxidationen

Milde Oxidationsmittel (z. B. I₂) oxidieren Alkanthiole zu Dialkyldisulfiden



Das Cystein-Cystin-Redoxsystem hat biochemische Bedeutung

Kräftige Oxidationsmittel liefern Alkansulfonsäuren



Thioether lassen sich stufenweise zu Sulfoxiden und Sulfonen oxidieren.

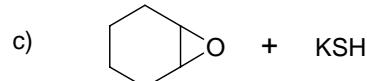
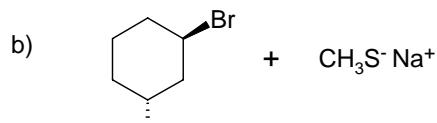


Dimethylsulfoxid ((CH₃)₂SO) haben Sie als dipolar aprotisches Lösungsmittel bereits kennengelernt.

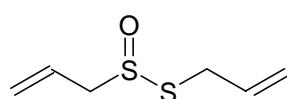
Mit Hilfe des VSEPR-Modells können Sie ableiten, dass der Schwefel in Sulfoxiden eine tetraedrische Umgebung hat. Sulfoxide mit unterschiedlichen Substituenten R und R' sind daher chiral.

Übung A32-1. Geben Sie die Produkte folgender Umsetzungen an und benennen Sie die Produkte!

- a) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}$ (1 Equivalent)



Übung B32-2. Frisch geschnittener Knoblauch enthält Allicin, das neben Allylmercaptan und Diallylsulfid für den typischen Knoblauchgeruch verantwortlich ist. Schlagen Sie eine Synthese von 3-Chlorpropen ausgehend, vor!



Übung C32-2. (Eine Herausforderung für Fortgeschrittene!)

Ausgangsmaterial für die Biosynthese von Ethylen ist die 1-Aminocyclopropancarbonsäure. Diese wird aus der Aminosäure Methionin (2-Amino-4-methylthiobuttersäure) und Adenosyltriphosphat gebildet. Formulieren Sie die Entstehung von 1-Aminocyclopropancarbonsäure aus Methionin und überlegen Sie, warum die Natur den Weg über Sulfonium-Ionen wählt!

Lösung: Stryer, Biochemie, 4. Auflage, S. 759-761

Lösung zu B32-1:

Propan-1-thiol, Prop-2-en-1-thiol, 3-Methyl-butan-1-thiol, (*E*)-But-2-en-1-thiol.

Lösung zu B 32-2:

