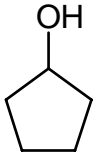
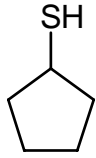
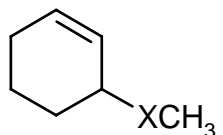


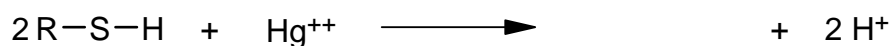
Vorlesung 32

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 Schwefelanaloga der Alkohole und Ether.

Ihre Nomenklatur entspricht der von Alkoholen und Ethern.

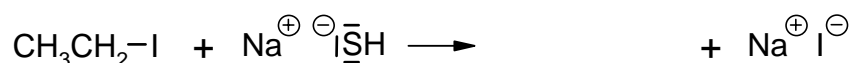
R-OH Alkohol	R-SH Alkanthiol	HO- Hydroxy-Gruppe	HS- Mercapto-Gruppe
R-O-R Dialkylether	R-S-R Dialkylsulfid	RO- Alkoxy-Gruppe	RS- Alkylthio-Gruppe Alkylsulfanyl-Gruppe
CH ₃ OH Methanol	CH ₃ SH Methanthiol	CH ₃ O ⁻ Methanolat	CH ₃ S ⁻ Methanthiolat
		HO-CH ₂ -CO ₂ H Hydroxyethansäure	HS-CH ₂ -CO ₂ H Mercaptoethansäure
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

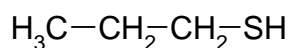


Vergleich der Aciditäten und Siedepunkte von Alkoholen und Thioalkoholen

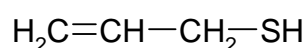
R	pK _a		Sdp./°C	
	R-OH	R-SH	R-OH	R-SH
H	15.7	7	100	-60
Me	15.5		65	6
Et	16	8.5	78	37
Ph	10	7	182	168

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.

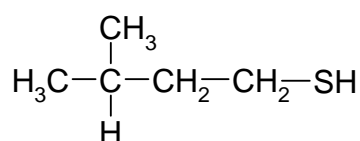


aus frisch
geschnittenen Zwiebeln

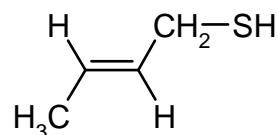


im Knoblauch

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

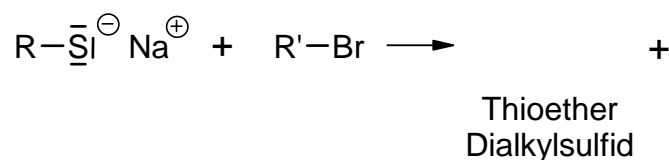


und



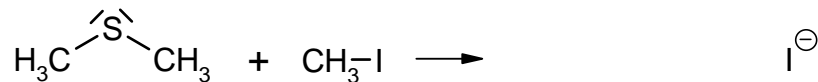
Übung B32-1. Benennen Sie die eben skizzierten Verbindungen!

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

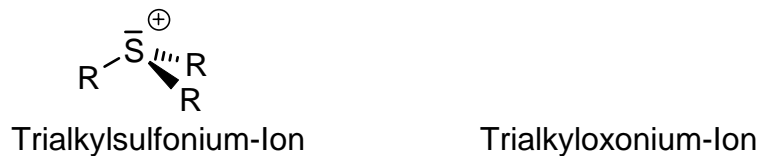


Flüchtige **Thioether** riechen ebenso wie Thiole übel.

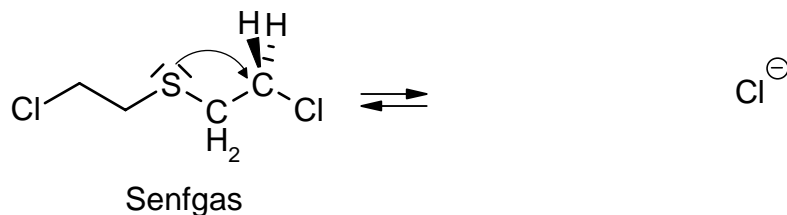
Die hohe Nucleophilie des Schwefels zeigt sich auch an den Reaktionen der Thioether mit Alkylierungsmitteln.



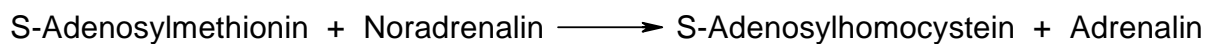
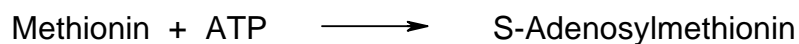
Trialkyloxoniumsalze sind viel reaktiver als Trialkylsulfonium-Salze. Zu ihrer Herstellung müssen Ether mit stärkeren Alkylierungsmitteln als Halogenalkanen umgesetzt werden.



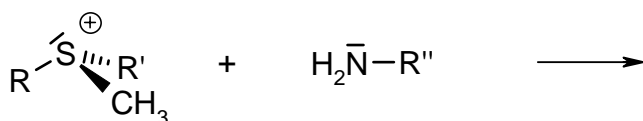
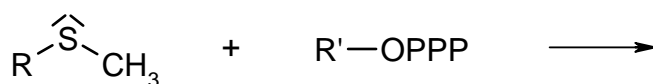
Bis(2-chlorethyl)sulfid ist ein Gift, das unter dem Namen „Senfgas“ im ersten Weltkrieg sowie im Iran/Irak-Krieg in den 1980er Jahren eingesetzt wurde. Seine Wirkung beruht auf der Bildung eines cyclischen Sulfonium-Ions, das mit Nucleophilen im Körper reagiert.



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

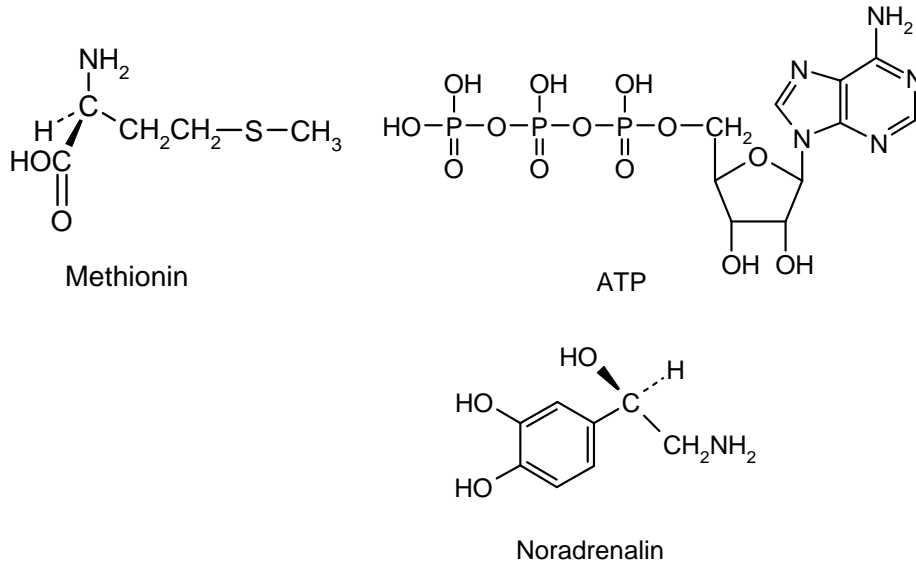


Prinzip:



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. I_2) oxidieren Alkanthiole zu Dialkyldisulfiden



Das Cystein-Cystin-Redoxsystem hat biochemische Bedeutung

Kräftige Oxidationsmittel liefern Alkansulfonsäuren



Alkanthiol

Alkansulfonsäure

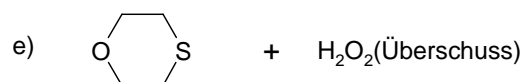
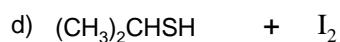
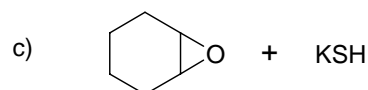
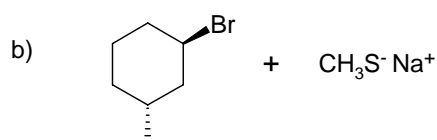
Thioether lassen sich stufenweise zu Sulfoxiden und Sulfonen oxidieren.



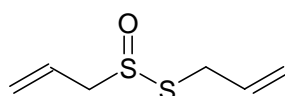
Dimethylsulfoxid ((CH₃)₂SO) haben Sie als dipolar aprotisches Lösungsmittel bereits kennengelernt.

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!



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:

