

Hans Gotthardt

Photocycloadditionen der Thione an 1.2- und 1.3-Diene und an elektronenarme Olefine¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Februar 1972)

$^3(n,\pi^*)$ -Thione **1a**, **b** und **22** vereinigen sich mit Tetramethylallen über biradikalische Zwischenstufen **14** und **15** zu den Thietanen **2a**, **b** und **8**; im Falle des Thions **22** werden noch die Spirane **9** und **10** erhalten. In einer thermischen Konkurrenzreaktion liefern **1a** bzw. **b** noch unterschiedliche Mengen der offenkettigen Thioäther **3a** bzw. **b**. Sowohl $n \rightarrow \pi^*$ - als auch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung von **22** in Gegenwart von 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) ergibt dasselbe 88 : 12-Gemisch aus **9** und **10**, was für einen gemeinsamen reaktiven Anregungszustand spricht. Bei Belichtung reagiert **1a** mit dem gleichen 1.3-Dien zu **16** und **17**; **22** ergibt mit 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) die Addukte **18** und **19**. $^3(n,\pi^*)$ -**22** bildet mit Fumarester bzw. Maleinester die Spirane **23** und **24**. Überraschend cycloaddiert $^1(\pi,\pi^*)$ -**22** stereospezifisch an Maleinester zum *cis*-Thietan **24**, wie ein Lösch-Versuch lehrte. In gleicher Weise wird aus **1b** und Maleinester ein Gemisch aus **25**, **26** und Fumarester erhalten, dessen Zusammensetzung wellenlängenabhängig ist. Spektroskopische Daten der Addukte, $^3(n,\pi^*)$ - und $^1(\pi,\pi^*)$ -Reaktivitäten der Thione und Orbitalschemata der intermolekularen $[2 + 2]$ -Photocycloadditionen werden diskutiert.

Photo-cycloadditions of Thiones to 1.2-Dienes, 1.3-Dienes, and to Electron-deficient Olefines¹⁾

$^3(n,\pi^*)$ -Thiones **1a**, **b** and **22** combine with tetramethylallene to produce the thietanes **2a**, **b**, and **8–10**, respectively, by way of diradical intermediates **14** and **15**. Substrates **1a** and **b** also form open-chain thioethers **3a** and **b** in competing thermal reactions. $n \rightarrow \pi^*$ as well as $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation of **22** in the presence of 2.4-dimethyl-1.3-pentadiene yields the same 88 : 12 mixture of **9** and **10**, thus indicating a common reactive excited state. Irradiation of **1a** in the presence of the same 1.3-diene produces **16** and **17**; and irradiation of **22** in presence of 2.3-dimethyl-1.3-butadiene leads to the adducts **18** and **19**. With fumaric and maleic ester the $^3(n,\pi^*)$ state of **22** produces a mixture of spiranes **23** and **24**. Surprisingly, $^1(\pi,\pi^*)$ -**22** undergoes stereospecific cycloaddition to maleic ester to give the *cis*-thietane **24**, as shown by a quenching experiment. Similarly **1b** combines with maleic ester to give a mixture of **25**, **26**, and fumaric ester, the ratio of which depends on the wavelength of the irradiation. Spectroscopic data of the adducts, $^3(n,\pi^*)$ - and $^1(\pi,\pi^*)$ -reactivities of the thiones, and orbital representations of their intermolecular $[2 + 2]$ photo-cycloadditions are discussed.

Im Gegensatz zu den UV-Absorptionsspektren zahlreicher Arylketone, die eine teilweise Überlagerung der n,π^* - und π,π^* -Elektronenbande aufweisen, sind in den Spektren aromatischer Thione diese Banden energetisch relativ weit voneinander entfernt. So weist beispiels-

¹⁾ Teilweise vorheröffentlicht: H. Gotthardt, Tetrahedron Letters [London] 1971, 2345.

weise das in Lösung olivgrüne Xanthion (**22**) den *überlappungsverbotenen* n,π^* -Übergang bei 575 nm ($\epsilon = 22 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$) und den längstwelligsten erlaubten π,π^* -Übergang bei 405 nm ($\epsilon = 15360$) auf. In den tiefblauen Thionen **1a** und **b** sind die Maxima der beiden langwelligsten Absorptionsbanden gar um 15250 bzw. 11200/cm separiert. Dank dieser Eigenschaft sind Diarylthioketone geradezu prädestiniert, die chemischen Reaktivitäten beider elektronischer Anregungszustände getrennt zu studieren; richtige Wahl des Erregerstrahlungsfeldes gestattet eine selektive Anregung von n,π^* - oder π,π^* -Zustand.

A. Photocycloadditionen von Thionen an Tetramethylallen

Elektronisch angeregte $^3(n,\pi^*)$ -Carbonylverbindungen cycloaddieren sich an Allene unter Bildung von Isopropyliden-oxetanen, 1.5- und 1.6-Dioxa-spiro[3.3]heptanen^{2,3}. Jüngst wurde gezeigt, daß Thiobenzophenon photochemisch mit verschiedenen substituierten Alkenen zu 1.4-Dithianen und Thietanen reagiert^{4,5}.

Welchen Weg schlägt die Lichtreaktion von Thionen mit Allenen ein?

Nach 60stdg. Belichten einer entgasten benzolischen Lösung aus *Thiobenzophenon* (**1a**, 0.13 m) und *Tetramethylallen* (0.19 m) mit 5890 Å-Licht einer Natrium-Niederdrucklampe erzielte man eine farblose Lösung, die 16% kristallines *3.3-Dimethyl-2.2-diphenyl-4-isopropyliden-thietan* (**2a**) und 84% öliges **3a** ergab. **3a** — kein echtes Photoaddukt — entstand auch bei der thermischen Dunkelreaktion von **1a** mit Tetramethylallen⁶. Nahm man die Bestrahlung in verdünnter Lösung vor (0.013 m **1a**, 0.037 m Tetramethylallen), so wurde die thermische **3a**-Bildung (36%) zugunsten des Photoaddukts **2a** (64%) zurückgedrängt. **2a** zeigte im ¹H-NMR-Spektrum drei Methylsingulets bei τ 8.72, 8.38 und 8.24 im Verhältnis 6 : 3 : 3 und 10 aromatische Protonen als Multipllett bei 2.9–2.5; die infrarote C=C-Valenzschwingung lag bei 1672/cm (Tab.). Wurde die Lichtreaktion in verdünnter Lösung nicht mit 5890 Å-Licht, sondern mit der Wellenlänge 3500 Å ausgeführt — regte man also den $^1(\pi,\pi^*)$ -Zustand in **1a** an —, blieben die Produktverhältnisse unverändert (60% **2a**, 40% **3a**).

Analog bereitete man aus **1b** und *Tetramethylallen* 68% **2b** und 25% des bereits bekannten thermischen Addukts **3b**⁶. Wasserstoffperoxid überführte die Thietane **2a**, **b** bei Raumtemperatur in die Sulfone **7a** (91%) bzw. **7b** (89%). **7a**, **b** zeigten im IR-Spektrum die intensiven symmetrischen und asymmetrischen SO₂-Streckschwingungen bei 1294, 1288 und 1130, 1135/cm. Im Massenspektrometer erleiden die Sulfone tiefgreifende Umlagerungen; die intensivsten Peaks entsprechen den Fragmenten m/e 183.0807 [(C₆H₅)₂COH⁺] und 243 [(4-CH₃OC₆H₄)₂COH⁺].

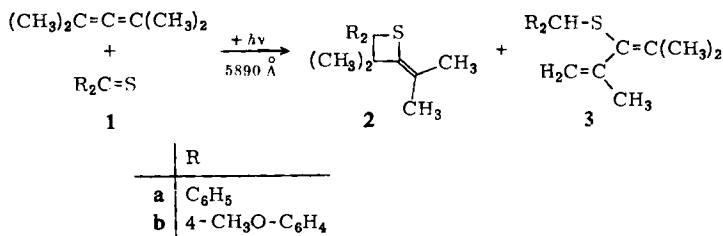
²) D. R. Arnold und A. H. Glick, Chem. Commun. **1966**, 813.

³) H. Gotthardt, R. Steinmetz und G. S. Hammond, Chem. Commun. **1967**, 480; J. org. Chemistry **33**, 2774 (1968).

⁴) A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5038 (1969).

⁵) G. Tsuchihashi, M. Yamauchi und M. Fukuyama, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1971; A. Ohno, Y. Ohnishi, M. Fukuyama und G. Tsuchihashi, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7038 (1968); A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 161, 283.

⁶) H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 2004 (1972), vorstehend.



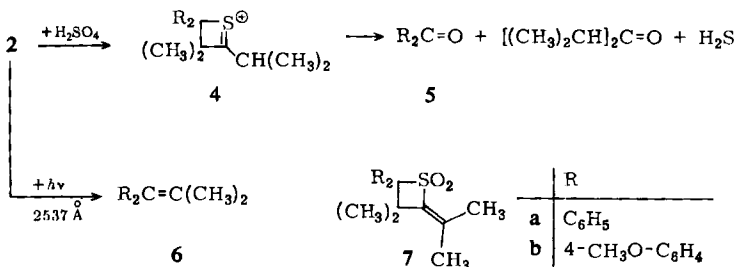
Da die Stellung der Isopropylidengruppe in **2** den Spektren nicht entnommen werden konnte — im Massenspektrometer spaltet **2** vorzugsweise seiner Bildung entsprechend —, hydrolysierte man mit kalter konz. Schwefelsäure. **2a, b** lieferten über **4** die Spaltprodukte **5a, b**, Diisopropylketon und Schwefelwasserstoff.

Tab. Spektroskopische Daten der Isopropyliden-thietane

	C=C $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	¹ H-NMR (CDCl ₃) τ				aromat. H
		2CH ₃	CH ₃	CH ₃	2OCH ₃	
2a	1672	8.72s	8.38s	8.24s	—	2.9–2.5m
2b	1673	8.73s	8.39s	8.23s	6.24s	3.27–2.61 AA'BB'
7a	1670	8.48s	8.07s	7.81s	—	2.71s
7b	1675, 1670	8.49s	8.06s	7.81s	6.19s	3.21–2.72 AA'BB'
8a)	1672	9.22s	8.39s	—	—	3.10–2.70m (6H)
8b)		9.18s	8.55s	8.42s	—	2.10–1.80m (2H)

a) NMR-Daten in Tetrachlorkohlenstoff.

b) NMR-Daten in Benzol.



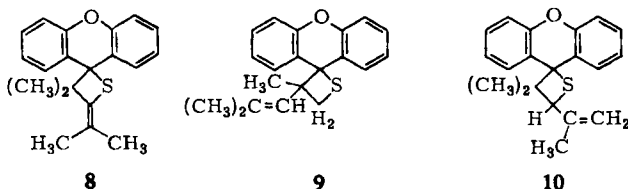
Einen weiteren Beweis für Konstitution **2** bietet die Photolyse mit 2537₃ Å-Licht; **2a, b** fragmentieren bei Bestrahlung mit einer Quecksilberresonanzlampe in die Olefine **6a**⁷⁾ (54%) bzw. **6b**⁸⁾ (61%), beide mit unabhängig bereiteten Materialien identisch.

Xanthion (**22**) und Tetramethylallen lieferten mit Natriumlicht die isomeren Thietane **8** (Tab.), **9** und **10** im Verhältnis 52 : 43 : 5. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel ergab die kristallinen Addukte **8** (26%) und **9** (42%); **10** wurde am Adsorbens in Xanthion gespalten. Spektroskopische Daten erlaubten, Formel **9** zu sichern. Im Kernresonanzspektrum (CCl₄) erschienen die Methylene als ein scharfes und ein breites

⁷⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 1 (1928).

⁸⁾ P. Pfeiffer und R. Wizinger, Liebigs Ann. Chem. **461**, 132 (1928).

Singulett im Verhältnis 3 : 6 bei τ 8.93 und 8.68 (in Benzol ein Singulett und 2 Dubletts mit $J = 1.4$ Hz), ein AB-System bei 7.19 und 6.46 mit $J = 8.5$ Hz, ein olefinisches Proton, durch Allylkopplung zum Multipllett bei 5.45 gespalten, und 10 arom. Wasserstoffe; das IR-Spektrum bot die C=C-Frequenz bei 1638/cm. Entscheidend für Konstitution **9** war das Auftreten des Ions m/e 262 ($M^+ - CH_2S$) im Massenspektrum. — Wie kam es zur **9**- und **10**-Bildung?



Beim Studium der thermischen Reaktion von Diarylthioketonen mit Tetramethylenen fanden wir, daß bereits bei Raumtemperatur eine katalytische Menge Xanthion (**22**) genügt, um eine vollständige Isomerisierung zu 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) auszulösen⁶⁾; letzteres diente als Substrat bei der zu **9** und **10** führenden Photocycloaddition.

Nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ berichteten Bos und Mitarbb.⁹⁾ über Photoadditionen von **1a** und **22** an Methoxy-Allen. Die isolierten Produkte (15–34%) waren Methylen-thietane und im Falle von **1a** noch ein Benzo-thiopyran; letzteres ist wohl durch radikalische *o*-Substitution am Phenylrest entstanden.

In Analogie zu den lichtinduzierten Cycloadditionen der Carbonylverbindungen an Allene^{2,3)} und der Thione an Olefine^{4,5)} nehmen wir auch hier an, daß der ³(n, π^*)-Zustand der Thione reaktive Zwischenstufe in der zu Isopropyliden-thietanen führenden Reaktion ist. Abbild. 1 skizziert in vereinfachten Orbitalbildern schematisch den Reaktionsverlauf; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Wiedergabe des π -Orbitals der C=S-Bindung und der d-Orbitale des Schwefels verzichtet.

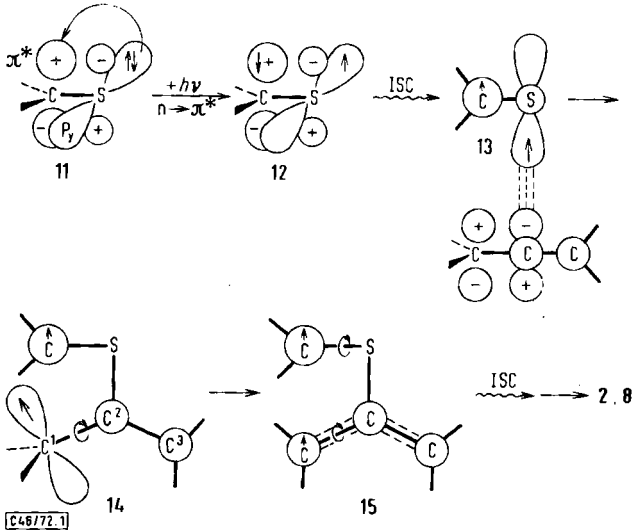
Hier und in den folgenden Abbildungen wurden atomare p-Orbitale durch Doppelkolben, π^* -Molekülorbitale durch vier Kreise symbolisiert; die unterschiedlichen Kreisgrößen in **11**–**13**, **30** und **31** korrelieren mit der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Vektor des 5890 Å-Strahlungsfeldes und der Elektronenverteilung des C=S-Chromophors promoviert ein n -Elektron aus dem kolbenförmigen p_y -Orbital am Schwefel in das orthogonale π^* -Molekülorbital; hierdurch wird der überlappungsverbotene ¹(n, π^*)-Zustand **12** erreicht. Der Schweratomeffekt des Schwefels, der eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung zur Folge hat, macht einen raschen isoenergetischen Multiplizitätswechsel von **12** nach **13** (Triplet) wahrscheinlich. Abbild. 1 zeigt **13** nach Drehung um 90°; Molekül- und Zeichenebene fallen also zusammen. Unterstellt man dem n, π^* -Zustand der Thione ähnliche chemische Eigenschaften, wie sie vergleichsweise bei Carbonylverbindungen festgestellt wurden¹⁰⁾, so führt ein radikalisch-elektrophiler Angriff des

⁹⁾ H. J. T. Bos, H. Schinkel und T. C. M. Wijsman, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 3905.

¹⁰⁾ A. Padwa, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3465; C. Walling und M. J. Gibian, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3361 (1965); D. R. Arnold, The Photocycloaddition of Carbonyl Compounds to Unsaturated Systems: The Syntheses of Oxetanes in W. A. Noyes, G. S. Hammond und J. N. Pitts, Advances in Photochemistry **6**, 301 (1968).

Schwefels von **13** am zentralen C-Atom des Allens zum Triplet **14**, das durch 90°-Drehung des p_z -Orbitals am C-1 in das resonanzstabilisierte Triplet **15** übergeht; es folgen Intersystem crossing und Ringschluß zu **2** bzw. **8**. Direkte experimentelle Hinweise für das Auftreten solcher biradikalischer Triplet-Zwischenstufen werden in Abschnitt C mitgeteilt.



Abbild. 1. Orbitalschema der $^3(n, \pi^*)$ -Thion-Addition an Allene

B. Thietane und Dihydro-thiopyrane aus Thionen und 1.3-Dienen

In den meisten aromatischen Ketonen liegen die unteren spektroskopischen Triplet-Zustände energetisch höher als in 1.3-Dienen. Solche Arylketone sind nicht in der Lage, photochemisch mit konjugierten Dienen unter Oxetan-Bildung zu reagieren; vielmehr beobachtet man Dimerisierung des Diens als Ergebnis einer Triplet-Triplet-Energieübertragung¹¹⁾. Vergleichsweise haben Xanthon und Benzophenon $^3(n, \pi^*)$ -Zustände bei 74 bzw. 69 kcal/Mol¹²⁾; für *s-trans*-Butadien bzw. Cyclohexadien-(1.3) wurden E_T -Werte von 60 bzw. 54 kcal/Mol¹³⁾ angegeben. Da **1a** bei 40–43 kcal/Mol¹⁴⁾ einen noch tiefer gelegenen Triplet-Zustand aufweist, ist eine Triplet-Triplet-Energieübertragung auf konjugierte Diene ausgeschlossen; hier kommt die Addition zum Zuge. Zwei Literaturbeispiele, nämlich die Photoaddition von **1a** an α -Phellandren¹⁵⁾ bzw. *cis*-Cyclooctadien-(1.3)¹⁶⁾, die unter Thietan-Bildung verliefen, belegen das Verhalten von **1a**. — Gilt diese Verallgemeinerung auch für weitere aromatische Thione?

Bestrahlte man Xanthion (**22**) in Gegenwart von 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) mit 5890 Å-Licht, so gelangte man zu einem 88:12-Gemisch aus **9** und **10**. Wurde der π, π^* -Zustand in **22** mit der Wellenlänge 4045–4078 Å angeregt, so trat keine Änderung

11) R. S. H. Liu, N. J. Turro und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3406 (1965).

12) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

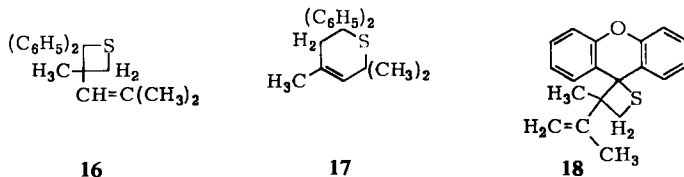
13) D. F. Evans, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1735.

14) G. N. Lewis und M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 (1944).

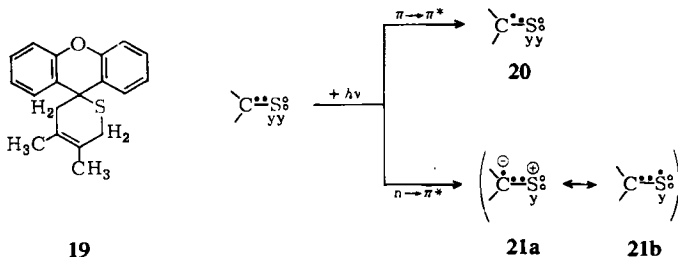
15) Y. Omote, M. Yoshioka, K. Yamada und N. Sugiyama, J. org. Chemistry **32**, 3676 (1967).

16) K. Yamada, M. Yoshioka und N. Sugiyama, J. org. Chemistry **33**, 1240 (1968).

des Isomerenverhältnisses ein. Das Thietan **10** zeigte die IR-Banden des Strukturelements $C=CH_2$ bei 1639 und 884/cm; es war also Addition an die trisubstituierte Doppelbindung eingetreten. Die Orientierung folgte aus dem Massenspektrum; die Anwesenheit des Ions m/e 222 ($M^+ - C_4H_6S$) und das Fehlen des Fragments 234 ($M^+ - C_3H_6S$) sind mit Konstitution **10** im Einklang.



Photoaddition von **1a** an *2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3)* erbrachte 69% **16**, dessen Kernresonanzspektrum dem von **9** ähnelte. NMR-Analyse des Rohprodukts verriet die Anwesenheit geringer Mengen eines zweiten, nicht näher charakterisierten Isomeren. Hier erlaubte der Massenpeak bei m/e 248 ($M^+ - CH_2S$) eine Entscheidung über die Additionsrichtung in **16**. Wurde die Belichtung in konzentrierter Lösung bei 12–14° durchgeführt, so erhielt man eine 40 : 60-Mischung aus **16** und **17**. Ein Kontrollversuch bei Raumtemperatur im Dunkeln lehrte, daß **17** Ergebnis einer thermischen Reaktion war. Im Kernresonanzspektrum ($CDCl_3$) von **17** erschienen zwei Methylene als breites Signal bei τ 9.02–8.73, eine weitere Methylgruppe als breites Singulett bei 8.30, eine Methylengruppe als breites Dublett bei 7.46–7.39, das Multiplett eines olefinischen H bei 4.42 und 10 aromatische Wasserstoffe. In Trichlorbenzol koaleszierte das breite Methyl-Signal in ein scharfes Singulett bei τ 8.87 und die CH_2 -Resonanz in ein bei 7.44 durch Allylkopplung zum Dublett gespaltenes Signal. Das Massenspektrum zeigte in Übereinstimmung mit Formel **17** unter anderem Ionen bei m/e 294 (M^+), 262 ($M^+ - S$), 247 ($M^+ - S - CH_3$) und 220 ($M^+ - S - C_3H_6$).

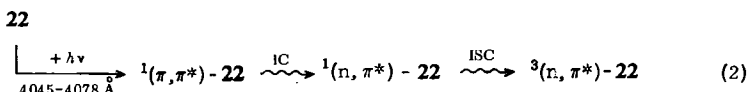
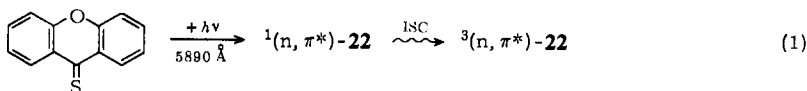


In gleicher Weise wurden aus **22** und *2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)* 11% **18** und 56% **19** gebildet. Führt man die Bestrahlung bei -50° aus, so war NMR-analytisch neben **18** und **22** kein **19** nachweisbar. Die Spiroverbindung **19**, die auch im Dunkeln bei 50° aus **22** und *2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)* in 97proz. Ausbeute entstand, ist also wie **17** Produkt einer thermischen *Diels-Alder*-Addition. Im IR-Spektrum des Thietans **18** fand sich die out-of-plane-Deformationsschwingung der geminalen olefinischen Wasserstoffe bei 897/cm. Das Kernresonanzspektrum bot außer Methyl- und Isopropenylgruppe die beiden Thietan-4-H als AB-Spektrum bei τ 7.36 und 6.18 mit $J = 9.0$ Hz. **19** zeigte in CCl_4 die Methyl- und Methylengruppen als breite Singulett bei τ 8.28, 8.15, 7.21 und 7.08 (in $CDCl_3$ zwei breite Singulett bei τ 8.18 und 7.07).

Die Spiro-Verbindung **18** wies im Massenspektrum in der Nähe des Molekülpeaks (m/e 294) noch Ionen bei m/e 261 ($M^+ - SH$), 248 ($M^+ - CH_2S$, $261 - CH$), 233 ($261 - C_2H_4$, $248 - CH_3$) und 212 ($M^+ - C_6H_{10}$) auf; **19** bot Peaks bei m/e 261, 246 ($261 - CH_3$), 212 und 194 ($M^+ - C_5H_8S$).

Über thermische Cycloadditionen von fluorierten Thionen¹⁷⁾ bzw. **1a**^{16,18)} an 1,3-Diene wurde kürzlich berichtet.

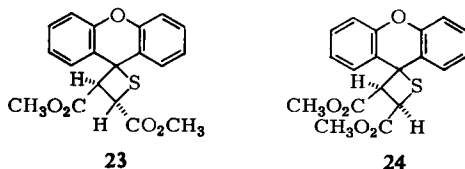
Der Befund, daß **22** sowohl bei n,π^* - als auch π,π^* -Anregung mit 2,4-Dimethylpentadien-(1,3) zu gleichen Isomerenverhältnissen führte, gestattet zwei Interpretationen. Einmal könnten rein zufällig n,π^* - und π,π^* -Zustand gleiche chemische Reaktivität aufweisen, was allerdings angesichts der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration und energetischen Lage dieser Zustände wenig wahrscheinlich erscheint. Bei Vernachlässigung der d-Orbitale kann der n,π^* -Zustand in erster Näherung durch die Grenzformeln **21** beschrieben werden. In Formel **21a**, die nach HMO-Rechnung mit größerem Gewicht am angeregten Zustand beteiligt ist, besitzt der Schwefel *radikalisch-elektrophile* Eigenschaften. Im π,π^* -Zustand **20** sollte man vom Schwefel eher nucleophilen Charakter erwarten. Plausibler ist daher die Annahme, daß beiden Lichtreaktionen eine gemeinsame reaktive Zwischenstufe zugrunde liegt. Da im allgemeinen Triplett-Zustände energetisch tiefer liegen als ihre korrespondierenden Singulets, könnte der mit 4045–4078 Å-Licht angeregte $^1(\pi,\pi^*)$ -Zustand gemäß (2) nach *Internal conversion* und raschem *Intersystem crossing* im $^3(n,\pi^*)$ -Zustand enden. Letzterer wird auch nach (1) durch Wechselwirkung mit 5890 Å-Strahlung erreicht.



C. n,π^* - und π,π^* -Reaktivitäten der Thione

Nach Ergebnissen von *Ohno* und Mitarbb.⁴⁾ cycloaddierte **1a** bei Bestrahlung mit 3660 Å-Licht stereospezifisch an *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-äthylen, Crotonsäure- und Isocrotonsäurenitril. Bemerkenswert ist, daß die japanischen Autoren bei Anregung mit Natriumlicht keine Reaktion erzielten; der n,π^* -Zustand von **1a** vermag also nicht mit elektronenarmen Alkenen zu reagieren.

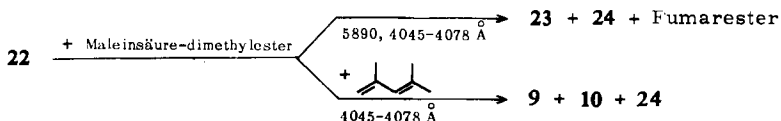
Wie verhält sich der n,π^* - und π,π^* -Zustand von **1b** bzw. **22** gegenüber elektronenarmen Olefinen?



17) W. J. Middleton, J. org. Chemistry **30**, 1390 (1965).

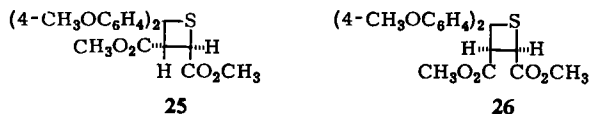
18) A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, Tetrahedron [London] **25**, 871 (1969).

22 vereinigte sich mit *Fumarsäure-dimethylester* bei Belichtung mit 5890- oder 4045–4078 Å-Strahlung zum *trans*-Bis-methoxycarbonyl-thietan **23**, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) die beiden Methylene und *trans*-Wasserstoffe als Singulets bei τ 6.84, 6.18 und 5.19 aufwies. In Benzol spalteten die tertiären Protonen in ein AB-System bei τ 5.04 und 4.94 mit $J = 8.4$ Hz. Das Rohgemisch enthielt noch Spuren der *cis*-Verbindung **24**. Als man **22** mit reinem *Maleinsäure-dimethylester* dem 5890 Å-Licht aussetzte, gelangte man zu **23** und **24** im 88 : 12-Verhältnis; zurückgewonnener Maleinester enthielt noch 3.5% Fumarester. Setzte man dem Belichtungsansatz aus **22** und Maleinester (7.2 Moläquivv.) noch 0.8 Moläquivalente Fumarester zu, so trat praktisch keine Änderung des **23** : **24**-Verhältnisses auf. Wurde dagegen die Bestrahlung von **22** und Maleinester mit der Wellenlänge 4045–4078 Å ausgeführt, so ergab kleiner Umsatz überraschend das *cis*-Addukt **24**. Vollständiger Umsatz lieferte neben Fumarester eine 15 : 85-Mischung aus **23** und **24**. Ein Zusatz von 0.8 Moläquivalenten Fumarester erhöhte in diesem Fall den **23**-Anteil von 15 auf 54%. Das Kernresonanzspektrum von **24** bot die Methylsingulets bei τ 6.97 und 6.21 und die *cis*-Protonen als AB-Spektrum bei 5.73 und 5.48 mit $J = 9.9$ Hz. Im Massenspektrometer lieferten **23** und **24** das Ion m/e 252 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$). Da Maleinester im angewandten Wellenlängenbereich nicht absorbierte, ist der Fumarester wohl auf dem Wege einer durch **22** sensibilisierten *cis-trans*-Isomerisierung entstanden. Mit Pyren ($E_T = 49$ kcal/Mol¹²) als Sensibilisator beobachtete man ebenfalls eine Isomerisierung des Maleinesters, nicht dagegen mit Eosin ($E_T = 43$ kcal/Mol¹⁴) und Kristallviolett ($E_T = 39$ kcal/Mol¹⁴). Dies bedeutet, daß sich im Maleinester der unterste Triplett-Zustand zwischen 43 und 49 kcal/Mol befindet. Analoge Werte wurden auch mit dem Thion **1a** erzielt (40–43 kcal/Mol¹⁴).



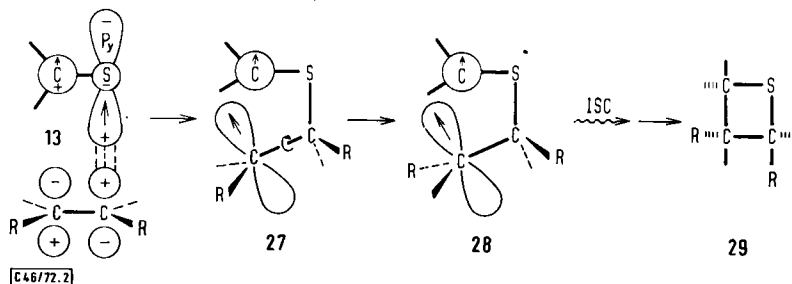
Offensichtlich lassen die Befunde mit Maleinester zwei verschiedene Mechanismen vermuten. Der $^3(n, \pi^*)$ -Zustand von **22** — durch Natriumlicht gemäß (1) erreicht — reagierte mit Maleinester zu **23**, **24** und Fumarester. Infolge vergleichbarer Triplett-Energien konkurrierte die **22**-Addition mit einer Triplett-Triplett-Energieübertragung auf Maleinester, die zur Fumarester-Bildung führte. 4045–4078 Å-Strahlung regte in **22** den $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustand an, der sich mit Maleinester bei kleinem Umsatz stereospezifisch zum *cis*-Addukt **24** zusammenschloß. Ein Teil der π, π^* -Singulets können auf dem Wege (2) in den $^3(n, \pi^*)$ -Zustand übergehen; letzteren machen wir für die bei 100% Umsatz noch beobachtete Fumarester- und teilweise **23**-Bildung verantwortlich. Wie Konkurrenzversuche zeigten, geht das umsatzabhängige Erscheinen (Überschreitung der NMR-Nachweisgrenze) des *trans*-Addukts **23** überwiegend auf das Konto der rascheren $^1(\pi, \pi^*)$ -**22**-Addition an den im Zuge der Belichtung in steigender Konzentration gebildeten Fumarester. — Den gleichen Triplett-Zustand haben wir schon oben bei den Photocycloadditionen mit Dienen als reaktive Zwischenstufe angenommen. Wenn diese Annahme richtig ist, sollte es gelingen, mit zugesetztem Dien die über (2)

erzeugten **22**-Triplets durch Addukt-Bildung zu löschen; neben Dien-Addukten wäre dann nur die zu **24** führende Singulett-Reaktion beobachtbar. Daß wir richtig vermuteten, lehrte ein solcher *Lösch*-Versuch. — Versetzte man den Belichtungsansatz aus **22** (0.09 m) und Maleinester (0.9 m) noch mit 2,4-Dimethyl-pentadien-(1.3) (0.9 m) und bestrahlte (4045–4078 Å) bis zum $\frac{1}{3}$ -Verschwinden von **22**, so zeigte die NMR-Analyse des Rohgemisches **9**, **10** und **24** im 75 : 10 : 15-Verhältnis; der zurückgewonnene Maleinester enthielt keinen Fumarester.



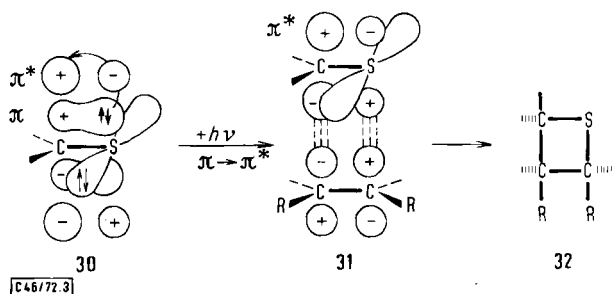
Analoge Ergebnisse erzielte man mit **1b**. So bildete sich aus **1b** und *Fumarsäure-dimethylester* bei n,π^* - und π,π^* -Anregung das *trans*-Thietan **25**. Mit *Maleinester* reagierte $^3(n,\pi^*)$ -**1b** zu **25** (24%), **26** (9%) und Fumarester. Bei π,π^* -Anregung lieferte die Mischung aus **1b** und Maleinester 90% des *cis*-Addukts **26** neben 6% **25** und Fumarester. Bei 13% Umsatz wurde nur **26** nachgewiesen. Auch **25** und **26** zeigten im ^1H -NMR-Spektrum die tertiären Wasserstoffe als AB-Systeme bei τ 5.40 und 4.94 mit $J = 8.4$ Hz bzw. 5.57 und 5.03 mit $J = 8.7$ Hz.

Ein Belichtungsversuch mit **22** und *trans*-1,2-Dichlor-äthylen ergab bei n,π^* - und π,π^* -Anregung ein unbeständiges Addukt, das wir aufgrund des im NMR-Spektrum erschienenen AB-Systems bei τ 4.88 und 4.42 mit $J = 7.0$ Hz als *trans*-3,4-Dichlor-spiro[thietan-2,9'-xanthen] ansprechen. Das gleiche *trans*-Addukt wurde auch aus **22** und *cis*-1,2-Dichlor-äthylen bei Bestrahlung mit gelbem Licht erhalten. Arbeitete man im letzteren Fall mit 4045–4078 Å-Strahlung, so zeigte das Kernresonanzspektrum des Rohprodukts außer aromatischen Protonen noch ein AB-Spektrum bei τ 4.65 und 4.17 mit $J = 7.0$ Hz. Wir nehmen an, daß es sich hier um das *cis*-3,4-Dichlor-spiro[thietan-2,9'-xanthen] handelt. Analysenreine Präparate beider Addukte wurden wegen der leichten Rückspaltung in **22** noch nicht erhalten.



Abbild. 2. Orbitalschema der $^3(n,\pi^*)$ -Thion-Addition an Olefine

In Abbild. 2 wird die Addition der Triplett-Thione an *cis*-Olefine mit Hilfe vereinfachter Orbitalbilder beschrieben. Wie bereits im Abschnitt A diskutiert, leitet der radikalisch-elektrophile Schwefel des Thion-Tripletts **13** durch Angriff am π -System des *cis*-Alkens die Cycloaddition ein. Rotation um die CC-Einfachbindung überführt die Triplett-Zwischenstufe **27** in ein sterisch günstigeres *s-trans*-Triplet **28**, das nach Spinumkehr Ringschluß zum *trans*-Thietan **29** eingehen kann.



Abbild. 3. Orbitalschema der $1(\pi, \pi^*)$ -Thion-Addition an Olefine

Wie erklärt sich die stereospezifische Photocycloaddition des $1(\pi, \pi^*)$ -Thions an elektronenarme Alkene? Bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung wird ein π -Elektron aus dem bindenden π -Orbital in das π^* -Orbital gehoben (Abbild. 3). Das jetzt einfach besetzte antibindende Orbital nimmt Bindungsbeziehungen zum unbesetzten π^* -Orbital des *cis*-Olefins auf; die Vorzeichen der Schwingungsphasen in **31** sind paarweise gleich. Ohne Durchlaufen einer Zwischenstufe erfolgt electrocyclischer Ringschluß zum Thietan **32** mit *cis*-ständigen Substituenten. Der zuletzt skizzierte Reaktionsablauf entspricht nach den Regeln der Orbitalsymmetrie¹⁹⁾ formal einer photochemisch erlaubten electrocyclischen Olefin-Dimerisierung.

Erst quantitative Untersuchungen, die Gegenstand einer späteren Publikation sein werden, können die Frage beantworten, ob möglicherweise *Exiplexe*²⁰⁾ am Reaktionsgeschehen beteiligt sind.

Jüngst wurde ein weiterer Fall einer stereospezifisch ablaufenden *intermolekularen* [2 + 2]-Photocycloaddition bekannt. Nach Befunden von *Turro* und Mitarbb.²¹⁾ vereinigte sich der $1(n, \pi^*)$ -Zustand einiger Alkylketone stereospezifisch mit *cis*- und *trans*-1.2-Dicyan-äthylen zu Oxetanen.

Für die Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren danke ich den Herren *H. Huber* und *R. Seidl*. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* sei für die Ausführung der Mikroanalysen gedankt. Frau *I. Matolović* gilt mein Dank für Mithilfe bei einigen Versuchen.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20 A, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen 125 und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian A-60 (Tetramethylsilan interner Standard) aufgenommen. Falls nicht anders angegeben, wurden die Massenspektren bei einer Elektronenenergie von 70 eV mit dem AET MS 902-Gerät bestimmt. Das für Bestrahlungszwecke verwendete Benzol reinigte man durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) und verdrängte den gelösten Luftsauerstoff durch Reinstickstoff. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Thiobenzophenon (**1a**)²²⁾: Im Hochvak. eingeschmolzene Proben sind bei Raumtemp. im Dunkeln längere Zeit haltbar.

¹⁹⁾ *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

²⁰⁾ *Th. Förster*, *Angew. Chem.* **81**, 364 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 333 (1969).

²¹⁾ *J. C. Dalton*, *P. A. Wriede* und *N. J. Turro*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1318 (1970).

²²⁾ *B. F. Gofton* und *E. A. Braude*, *Org. Syntheses* **4**, 927 (1963).

4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**1b**)²³): UV (Dioxan): λ_{\max} 580 nm (lg ϵ 2.56), 352 (4.48), 248 (4.07).

Xanthion (**22**)²⁴): UV (Dioxan): λ_{\max} Schulter 605 nm (lg ϵ 1.30), 575 (1.35), 405 (4.19), 352 (3.41), Schulter 335 (3.53), 310 (4.19), Schulter 241 (4.09), 229 (4.66).

3.3-Dimethyl-2.2-diphenyl-4-isopropyliden-thietan (**2a**) und 3-Benzhydrylmercapto-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (**3a**): Die Mischung aus 5.00 g (25.2 mMol) **1a**, 5.00 ccm (37.3 mMol) reinem Tetramethylallen und 200 ccm Benzol entgaste man im Duranrohr (60 cm, \varnothing 2.5 cm) bei 0.001 Torr, schmolz i. Hochvak. ab und bestrahlte im Rayonet-Reaktor 60 Stdn. mit einer Osram 55 W-4 Na-Niederdrucklampe. Die farblose Lösung engte man unter Stickstoff i. Wasserstrahlvak. (Bad bis 30°) ein und löste den Rückstand aus Methanol um zu 1.15 g (15.5%) **2a**, farblose, derbe Kristalle, Schmp. 144–145°. Der Mutterlaugenrückstand lieferte i. Hochvak. bei 150–155° (Bad)/0.0001 Torr 6.27 g (84.5%) öliges **3a**.

0.50 g (2.52 mMol) **1a**, 1.00 ccm (7.45 mMol) Tetramethylallen und 200 ccm Benzol ergaben nach 3stdg. Bestrahlung 64% **2a** und 36% **3a**. Der gleiche Ansatz in 200 ccm Isopropylalkohol ausgeführt, führte zu 62% **2a** und 38% **3a**. **3a** ist mit dem thermischen **1a**-Addukt⁶) identisch.

2a: IR (KBr): C=C 1672, 1595; CH₃ 1438; C₆H₅-Wagging (immer fallender Intensität) 695, 703, 740, 748/cm.

NMR (CDCl₃): 2 CH₃ s τ 8.72, CH₃ s 8.38, CH₃ s 8.24, 2 C₆H₅ m 2.9–2.5.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 294 (31), 208 (1), 200 (6), 199 (20), 198 (100), 197 (8), 168 (4), 167 (26), 166 (7), 165 (42), 152 (3), 121 (28), 96 (11), 81 (25), 77 (6).

C₂₀H₂₂S (294.5) Ber. C 81.58 H 7.53 S 10.89 Gef. C 81.65 H 7.66 S 11.05

15stdg. Belichten einer entgasten Lösung aus 0.50 g (2.52 mMol) **1a**, 1.00 ccm (7.45 mMol) Tetramethylallen und 200 ccm Benzol mit 8 RUL 3500 Å im Rayonet-Reaktor lieferte 60% **2a** und 40% **3a**.

Saure Hydrolyse von **2a**: 147 mg (0.50 mMol) **2a** löste man bei Raumtemp. in 1.5 cm konz. Schwefelsäure und goß die orangefarbene Lösung nach 10 Min. in 6 ccm Wasser (H₂S-Geruch), schüttelte die milchig trübe Lösung mit 2.0 ccm Tetrachlorkohlenstoff aus, trocknete und destillierte bei Normaldruck (Bad bis 125°). Das IR-Spektrum des Destillats verriet die Anwesenheit von Diisopropylketon. Hochvak.-Destillation des Rückstands ergab bei 100–110° (Bad)/0.0001 Torr 75 mg (82%) Benzophenon (**5a**) (Misch-Schmp.).

3.3-Dimethyl-2.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-4-isopropyliden-thietan (**2b**) und 3-[4.4'-Dimethoxy-benzhydrylmercapto]-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (**3b**): Die entgaste Lösung aus 2.50 g (9.70 mMol) **1b**, 2.50 ccm (18.6 mMol) Tetramethylallen und 200 ccm Benzol wurde 20 Stdn. mit der Na-Niederdrucklampe bestrahlt. Den blaßgelben Belichtungsansatz engte man bei 30° (Bad) i. Vak. ein und löste den Rückstand aus Methanol zu 2.33 g (68%) **2b** um; farblose Nadeln, Schmp. 153–154°. Der Mutterlaugenrückstand lieferte bei 180–195° (Bad)/0.001 Torr 0.87 g (25%) öliges **3b**⁶), das erneut bei 175–185° (Bad)/0.001 Torr überging.

2b: IR (KBr): C=C 1673; arom. C=C 1605, 1575, 1506; C–O 1244; C₆H₄-(*p*-disubst.)-Wagging 822, 850/cm.

NMR (CDCl₃): 2CH₃ s τ 8.73, CH₃ s 8.39, CH₃ s 8.23, 2OCH₃ s 6.24, 2C₆H₄ (*p*-disubst.) AA'BB' m 3.27–2.61.

²³) L. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2869 (1895).

²⁴) A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1375 (1928).

Massenspektrum m/e (relat. Intens.): 354 (37), 268 (1), 265 (1), 261 (1), 260 (8), 259 (23), 258 (100), 257 (4), 243 (2), 228 (2), 227 (11), 226 (8), 225 (42), 214 (2), 211 (3), 210 (8), 200 (2), 199 (2), 195 (2), 194 (3), 184 (3), 182 (2), 171 (2), 152 (4), 151 (19), 139 (3), 136 (31), 121 (3), 115 (2), 108 (2), 91 (2).

$C_{22}H_{26}O_2S$ (354.5) Ber. C 74.54 H 7.39 S 9.05 Gef. C 74.70 H 7.46 S 9.27

Saure Hydrolyse von 2b: 200 mg (0.565 mMol) **2b** hydrolysierte man wie **2a** mit 1.5 ccm konz. Schwefelsäure; 93 mg (68%) 4,4'-Dimethoxy-benzophenon (**5b**). Die CCl_4 -Phase enthielt Diisopropylketon (IR-Vergleich).

3,3-Dimethyl-2,2-diphenyl-4-isopropyliden-thietan-1,1-dioxid (**7a**): 294 mg (1.0 mMol) **2a**, 0.5 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid und 35 ccm Eisessig ließ man 20 Stdn. bei Raumtemp. stehen, verdünnte mit 80 ccm Wasser, neutralisierte mit Natriumcarbonat und saugte den farblosen Niederschlag ab. Aus Methanol/Methylenchlorid 298 mg (91%) **7a**, Schmp. 214.5–216°.

IR (KBr): $C=C$ 1670; arom. $C=C$ 1599, 1578, 1492; SO_2 1294 (sym.), 1130 (asym.); C_6H_5 -Wagging 698, 704, 738, 755/cm.

NMR ($CDCl_3$): $2CH_3$ s τ 8.48, CH_3 s 8.07, CH_3 s 7.81, $2C_6H_5$ s 2.71.

Massenspektrum (50 eV) m/e (relat. Intens.): 326 (1), 310 (4), 295 (2), 279 (0.6), 262 (23), 247 (92), 232 (51), 219 (61), 215 (20), 183 (100), 165 (41), 144 (24), 115 (16), 96 (26), 91 (30), 81 (14), 77 (12).

$C_{20}H_{22}O_2S$ (326.5) Ber. C 73.58 H 6.79 S 9.82 Gef. C 73.93 H 6.72 S 9.96

3,3-Dimethyl-2,2-bis-[4-methoxy-phenyl]-4-isopropyliden-thietan-1,1-dioxid (**7b**): Analog aus 200 mg (0.56 mMol) **2b**, 1.0 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid und 40 ccm Eisessig. Ausb. 195 mg (89%) farblose, derbe Kristalle, Schmp. 203–204°.

IR (KBr): $C=C$ 1675, 1670; arom. $C=C$ 1611, 1607, 1575, 1510; SO_2 1288 (sym.), 1135 (asym.); $C-O$ 1250; C_6H_4 -(*p*-disubst.)-Wagging 825, 845/cm.

NMR ($CDCl_3$): $2CH_3$ s τ 8.49, CH_3 s 8.06, CH_3 s 7.81, $2OCH_3$ s 6.19, $2C_6H_4$ (*p*-disubst.) $AA'BB'$ m 3.21–2.72.

Massenspektrum (50 eV) m/e (relat. Intens.): 386 (0.4), 370 (1), 354 (6), 338 (1), 322 (52), 307 (79), 292 (34), 291 (50), 279 (90), 258 (28), 243 (100), 227 (9), 226 (16), 225 (11), 211 (14), 199 (25), 135 (27), 121 (16), 96 (11), 81 (9), 79 (5), 77 (5).

$C_{22}H_{26}O_4S$ (386.5) Ber. C 68.37 H 6.78 S 8.30 Gef. C 68.40 H 6.66 S 8.40

Photolyse von 2a: 300 mg (1.02 mMol) **2a** in 300 ccm absol. Äther bestrahlte man in einer Quarzapparatur unter Reinstickstoff und Magnetrührung 26 Stdn. mit dem Hanau NK 25/7 Quecksilber-Niederdruckbrenner und trennte den Eindampfrückstand auf der Dickschichtplatte (2 mm Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆, Merck) mit Cyclohexan/10% Benzol in 60 mg **2a** und 91 mg (54%, bezogen auf umgesetztes **2a**) **6a**. Dieses stimmte in den spektroskopischen Daten mit unabhängig bereitetem 2-Methyl-1,1-diphenyl-propen-(1)⁷⁾ überein.

IR (Film): $C=C$ 1600, 1573, 1490; C_6H_5 -Wagging 700, 760/cm.

NMR (CCl_4): $2CH_3$ s τ 8.20, $2C_6H_5$ 2s 2.90, 2.88.

$C_{16}H_{16}$ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.09 H 7.53

Photolyse von 2b: Nach 21stdg. Bestrahlung einer Lösung aus 400 mg (1.13 mMol) **2b** in 80 ccm absol. Äther im Rayonet-Reaktor (Quarzrohr, Kühlfinger) mit 8 RUL 2537 Å-Lampen arbeitete man destillativ auf. Das bei 130–150° (Bad)/0.0001 Torr übergehende hellbraune Öl wurde auf einer Kieselgelplatte mit Benzol gereinigt; 143 mg (61%, bezogen auf umgesetztes **2b**) **6b**, farblose Schuppen (80proz. Methanol), Schmp. 65–66° (Lit.⁸⁾: 64°).

IR (Film): C=C 1604, 1566, 1505; C—O 1238; C₆H₄-(*p*-disubst.)-Wagging 824/cm.

NMR (CCl₄): 2CH₃ s τ 8.22, 2OCH₃ s 6.26, 2C₆H₄ (*p*-disubst.) AA'BB' m 3.38—2.96.

C₁₈H₂₀O₂ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.43 H 7.46

Der Dest.-Rückstand lieferte aus Methanol 90 mg **2b**, Schmp. 153—154°.

3,3-Dimethyl-4-isopropyliden-spiro[thietan-2,9'-xanthen] (**8**) und *3-Methyl-3-[2-methyl-propenyl]-spiro[thietan-2,9'-xanthen]* (**9**): Die entgaste Mischung aus 3.00 g (14.1 mMol) *Xanthion* (**22**), 3.00 ccm (22.4 mMol) *Tetramethylallen*, 140 ccm Benzol und 60 ccm Chloroform wurde 92 Stdn. mit der Na-Niederdrucklampe bestrahlt und i. Vak. bei 30° (Bad) eingeeengt. Das grünstichige Öl trennte man an 120 g Kieselgel (Woelm, Akt.-St. I) mit Cyclohexan/5% Benzol in 1.11 g (26%) **8**, farblose Schuppen (Methanol), Schmp. 92—93°, und 1.83 g (42%) **9**, grünstichige Kristalle (Methanol), Schmp. 84—85°. Das NMR-Spektrum des Rohöls zeigte **8**, **9** und **10** im Verhältnis 52 : 43 : 5.

8: IR (KBr): C=C 1672; arom. C=C 1591, 1566; C—O 1237; C₆H₄-(*o*-disubst.)-Wagging 750, 758/cm.

NMR (CCl₄): 2CH₃ s τ 9.22, 2CH₃ s 8.39, 6 arom. H m 3.10—2.70, 2 arom. H m 2.10—1.80. In Benzol 3 Methylsingulets bei τ 9.18, 8.55 und 8.42.

Massenspektrum (50 eV) *m/e* (relat. Intens.): 308 (20), 275 (0.3), 265 (0.3), 212 (100), 181 (9), 168 (11), 139 (5), 96 (5), 81 (14).

C₂₀H₂₀OS (308.5) Ber. C 77.88 H 6.54 S 10.40 Gef. C 78.09 H 6.60 S 10.43

9: IR (KBr): C=C 1638; arom. C=C 1592, 1567; C—O 1252; C₆H₄-(*o*-disubst.)-Wagging 750/cm.

NMR (CCl₄): CH₃ s τ 8.93, 2CH₃ breites s 8.68, 2H AB-Spektrum 2d 7.19, 6.46 mit *J* = 8.5 Hz, 1H m 5.45, 6 arom. H m 3.10—2.75, 2 arom. H m 2.10—1.67. In Benzol CH₃ s τ 8.89, =C(CH₃)₂ 2d 8.86, 8.79 mit *J* = 1.4 Hz und weitere Signale wie oben.

Massenspektrum (50 eV) *m/e* (relat. Intens.): 308 (0.03), 262 (2), 247 (5), 232 (5), 212 (50), 168 (10), 139 (7), 96 (79), 81 (100), 79 (29), 67 (14), 53 (28), 41 (37), 39 (32).

Gef. C 78.18 H 6.39 S 10.42

3-Methyl-3-[2-methyl-propenyl]-spiro[thietan-2,9'-xanthen] (**9**) und *3,3-Dimethyl-4-isopropenyl-spiro[thietan-2,9'-xanthen]* (**10**): 48 stdg. Bestrahlung einer entgasten Lösung aus 2.00 g (9.44 mMol) **22**, 2.50 ccm (19.5 mMol) *2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3)*, 50 ccm Benzol und 50 ccm Chloroform mit der Na-Niederdrucklampe lieferte nach Einengen i. Vak. ein blaßgrünes Öl, das **9** und **10** im Verhältnis 88.5 : 11.5 enthielt (NMR-Analyse). Aus Methanol 2.014 g **9**, grünstichige Nadeln mit Schmp. 83—84.5°; nach Einengen 0.052 g **22**, Schmp. 146—148°. Den Mutterlaugenrückstand trennte man auf der Kieselgelplatte mit Cyclohexan/10% Benzol in weitere 0.080 g **9** (Gesamtausb. 74%) und 0.290 g (10%) **10**, farblose Schuppen (Methanol), Schmp. 79.5—80.5°.

10: IR (KBr): C=C 1639; arom. C=C 1591, 1566; C—O 1236; =CH₂ 884; C₆H₄-(*o*-disubst.)-Wagging 742, 752/cm.

NMR (CCl₄): CH₃ s τ 9.44, CH₃ s 9.37, CH₃ breites s 8.34, 1H m 5.97, 2H AB-Spektrum, durch Allylkopplung zu 2 m bei 4.94, 4.83 aufgespalten, 6 arom. H m 2.99—2.68, 2 arom. H m 2.16—1.56.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 308 (3), 222 (5), 221 (3), 213 (34), 212 (100), 207 (2), 205 (3), 181 (4), 168 (4), 139 (3), 96 (30), 81 (32).

C₂₀H₂₀OS (308.5) Ber. C 77.88 H 6.54 S 10.40 Gef. C 78.07 H 6.59 S 10.37

0.212 g (1.00 mMol) **22**, 0.22 ccm (1.7 mMol) *2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3)*, 5.3 ccm Benzol und 5.3 ccm Chloroform wurden 67 Stdn. mit 4045–4078 Å-Licht eines Hanovia 450 W-Quecksilber-Mitteldruckbrenners bestrahlt. Die Isolierung der verwendeten Quecksilberlinien erfolgte mit einem Solidex-Filter, einer 0.2 m Kupfertetramminulfat-Lösung (Schichtdicke $d = 1$ cm), einer 0.19 m benzolischen Benzophenon-Lösung ($d = 1$ cm) und einer Lösung aus 0.75 g Jod in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff ($d = 1$ cm). Das Benzophenon-Filter erneuerte man täglich. Der Eindampfrückstand enthielt **9** und **10** im Verhältnis 88.0:12.0 (NMR).

3-Methyl-3-[2-methyl-propenyl]-2.2-diphenyl-thietan (16): Aus 0.50 g (2.52 mMol) **1a**, 1.00 ccm (7.8 mMol) *2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3)* und 200 ccm Benzol in 97stdg. Bestrahlung mit der Na-Niederdrucklampe Ausb. 0.510 g (69%) farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 115–116° (Blaufärbung).

IR (KBr): C=C 1656; arom. C=C 1597, 1575, 1487; C₆H₅-Wagging 693, 700/cm.

NMR (CCl₄): CH₃ s τ 8.66, 2CH₃ d 8.41 ($J = 1.2$ Hz), 2H AB d 7.08, d 6.02 ($J = 8.7$ Hz), 1H m 4.67, 2C₆H₅ m 3.0–2.5. In Benzol CH₃ d τ 8.61 ($J = 1.2$ Hz), CH₃ s 8.57, CH₃ d 8.49 ($J = 1.2$ Hz) und weitere Signale wie oben.

Massenspektrum m/e (relat. Intens.): 294 (10), 248 (2), 247 (2), 233 (15), 219 (10), 218 (13), 203 (10), 202 (10), 199 (31), 198 (100), 197 (15), 178 (7), 166 (18), 165 (99), 121 (63), 115 (16), 96 (24), 91 (26), 81 (32), 77 (28).

C₂₀H₂₂S (294.5) Ber. C 81.58 H 7.53 S 10.89 Gef. C 81.47 H 7.50 S 10.90

2.2.4-Trimethyl-6.6-diphenyl-5.6-dihydro-2H-thiopyran (17): Ein Ansatz wie oben, jedoch mit 2.0 ccm Benzol bei 12–14° ausgeführt, zeigte **16** und **17** im Verhältnis 40 : 60.

Bewahrte man die Mischung aus 0.250 g (1.26 mMol) **1a**, 1.00 ccm *2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3)* und 1.0 ccm Benzol 160 Stdn. im Dunkeln bei 20° auf, so lieferte Kristallisation (Methanol) 0.304 g (82%) **17**, farblose Prismen, Schmp. 71.5–72.5°.

IR (KBr): Arom. C=C 1599, 1493; C₆H₅-Wagging 700, 738/cm.

NMR (CDCl₃): 2CH₃ koaleszierendes m τ 9.02–8.73, CH₃ breites s 8.30, CH₂ koaleszierendes d 7.46–7.39, 1H m 4.42, 10 arom. H m 2.99–2.05. In 1.2.4-Trichlor-benzol 2CH₃ s τ 8.87, CH₃ s mit Feinstruktur 8.33, CH₂ d 7.44 mit $J = 1$ Hz, 1H m 4.45.

Massenspektrum m/e (relat. Intens.): 294 (40), 262 (0.2), 247 (0.2), 220 (0.2), 219 (0.7), 208 (0.4), 200 (7), 199 (24), 198 (100), 197 (5), 180 (0.1), 179 (0.4), 178 (0.8), 167 (3), 166 (4), 165 (22), 121 (13), 96 (13).

C₂₀H₂₂S (294.5) Ber. C 81.58 H 7.53 S 10.89 Gef. C 81.92 H 7.44 S 11.10

3-Methyl-3-isopropenyl-spiro[thietan-2.9'-xanthen] (18) und *4.5-Dimethyl-3.6-dihydro-spiro[2H-thiopyran-2.9'-xanthen] (19)*: 1.00 g (4.7 mMol) **22**, 1.50 ccm (13.3 mMol) *2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)*, 25 ccm Benzol und 25 ccm Chloroform bestrahlte man wie üblich 210 Stdn. mit der Na-Niederdrucklampe, engte i. Vak. ein und trennte den öligen Rückstand auf der Kieselgelplatte mit Cyclohexan/10% Benzol in 0.152 g (11%) **18**, grünstichige Kristalle (Methanol), Schmp. 83–84°, und 0.780 g (56%) **19**, farblose, derbe Kristalle (Petroläther/Essigester), Schmp. 127–128°. **18** zersetzt sich langsam auf der Kieselgelplatte in Xanthon. **19** ist mit dem unten beschriebenen thermischen Diels-Alder-Addukt identisch.

Nach 43stdg. Belichten von 100 mg (0.47 mMol) **22**, 0.50 ccm (4.4 mMol) *2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)*, 30 ccm Chloroform und 30 ccm absol. Äther bei –50° unter CO₂-Schutzgas wurde i. Vak. eingeeengt. Das NMR-Spektrum des Rückstands zeigte nur Signale von **18** und **22**. Trennung auf der Dickschichtplatte ergab 82.0 mg **22** und 23.9 mg (96%, bezogen auf umgesetztes **22**) **18**, Schmp. 83–84°.

18: IR (KBr): C=C 1630; arom. C=C 1590, 1564; C—O 1238; =CH₂ 897; C₆H₄-(*o*-disubst.)-Wagging 746/cm.

NMR (CDCl₃): 2 CH₃ breites s τ 8.82, 2H AB d 7.36, d 6.18 (*J* = 9.0 Hz), 2H breites s 5.40, 6 arom. H m 2.95–2.61, 2 arom. H m 1.85–1.70.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 294 (2), 261 (3), 248 (1), 233 (3), 232 (4), 218 (6), 214 (7), 213 (18), 212 (100), 211 (8), 205 (5), 196 (4), 194 (2), 181 (4), 169 (5), 168 (35), 165 (3), 152 (7), 151 (4), 150 (3), 140 (5), 139 (26), 126 (2), 115 (2), 114 (3), 113 (3), 82 (3), 75 (4), 67 (9), 63 (6), 41 (13), 39 (14), 32 (3).

C₁₉H₁₈OS (294.4) Ber. C 77.51 H 6.16 Gef. C 77.93 H 6.36

19: Die entgaste Lösung aus 100 mg (0.47 mMol) **22**, 0.15 ccm (1.33 mMol) 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), 2.5 ccm Chloroform und 2.5 ccm Benzol erwärmte man unter Lichtausschluss 43 Stdn. im 50°-Bad, engte i. Vak. ein und trennte auf der Kieselgel-Dickschichtplatte mit Cyclohexan/10% Benzol in 60.9 mg **22** und 52.9 mg (97%, bezogen auf umgesetztes **22**) **19**, farblose, derbe Kristalle (Cyclohexan), Schmp. 127–128°.

IR (KBr): C=C 1626 (?); arom. C=C 1595, 1569; C—O 1243; C₆H₄-(*o*-disubst.)-Wagging 755/cm.

NMR (CDCl₃): 2 CH₃ breites s τ 8.18, 2 CH₂ s 7.07, 8 arom. H m 3.05–2.40. In CCl₄ CH₃ breites s τ 8.28, CH₃ breites s 8.15, CH₂ breites s 7.21, CH₂ breites s 7.08.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 294 (12), 261 (19), 246 (2), 245 (2), 232 (3), 231 (3), 219 (3), 218 (6), 214 (7), 213 (17), 212 (100), 205 (5), 194 (7), 181 (10), 168 (8), 165 (7), 152 (3), 139 (4), 41 (8), 39 (8), 32 (4).

C₁₉H₁₈OS (294.4) Ber. C 77.51 H 6.16 S 10.89 Gef. C 77.63 H 6.32 S 10.95

Spiro[thietan-2,9'-xanthen]-trans-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester (23)

a) Die entgaste Mischung aus 212 mg (1.00 mMol) **22**, 0.720 g (5.00 mMol) *Fumarsäure-dimethylester* und 10 ccm Benzol bestrahlte man im abgeschmolzenen Duranrohr 88 Stdn. mit 4045–4078 Å-Licht, destillierte flüchtige Bestandteile i. Hochvak. (Bad bis 70°) ab und trennte auf der Kieselgelplatte mit Benzol/5% Essigester in 22.6 mg **22** und 308 mg (97%) **23**, farblose, derbe Kristalle (Methanol) mit Schmp. 112–113°. Dünnschichtchromatographisch waren im Rohgemisch noch Spuren **24** erkennbar.

b) 46stdg. Belichten des gleichen Ansatzes mit der Natriumresonanzlampe durch eine 6proz. K₂Cr₂O₇-Lösung (*d* = 1 cm) zeigte im NMR-Spektrum neben **22** Signale von **23**. Spuren **24** waren auf der Dünnschichtplatte nachweisbar.

c) Aus 53 mg (0.25 mMol) **22** und 288 mg (2.0 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* in 4 ccm Benzol wurden **23** und **24** nach 40stdg. Bestrahlung mit gereinigtem Natriumlicht im 88:12-Verhältnis gebildet. Der **22**-Umsatz betrug 13%; zurückgewonnener Maleinester enthielt 3.5% Fumarester.

Den hier und weiter unten eingesetzten *Maleinester* bereitete man im Dunkeln aus mehrfach umkristallisiertem *Maleinsäure-anhydrid* nach l. c.²⁵⁾ Die NMR-analytische Gehaltsbestimmung verriet bei einer Nachweisgrenze von < 0.1% keinen Fumarester; als interner Standard diente die ¹³C-Satelliten der olefinischen Wasserstoffe.

23: IR (KBr): C=O 1745, 1726; arom. C=C 1602, 1571; C₆H₄-(*o*-disubst.)-Wagging 752; starke Banden bei 1322, 1295, 1251, 1230, 1200/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.84, OCH₃ s 6.18, 2H s 5.19, 6 arom. H m 3.02–2.55, 2 arom. H m 1.94–1.56. In Benzol OCH₃ s τ 7.16, OCH₃ s 6.58, 2H AB-Spektrum 2d 5.04, 4.94 mit *J* = 8.4 Hz.

²⁵⁾ R. P. Linstead und M. Whalley, J. chem. Soc. [London] 1952, 4839.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 356 (20), 325 (2), 297 (2), 296 (1), 295 (1), 282 (2), 265 (1), 264 (3), 263 (1), 253 (6), 252 (27), 251 (4), 239 (2), 238 (6), 237 (28), 222 (6), 221 (30), 214 (7), 213 (19), 212 (100), 211 (4), 206 (2), 205 (11), 196 (14), 194 (19), 181 (8), 168 (7), 165 (8), 163 (3), 139 (6), 114 (4), 113 (18), 106 (2).

$C_{19}H_{16}O_5S$ (356.4) Ber. C 64.03 H 4.53 S 9.00 Gef. C 63.67 H 4.58 S 8.99

Spiro[thietan-2.9'-xanthen]-*cis*-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (**24**)

a) Nach 23stdg. Bestrahlen von 80.0 mg (0.38 mMol) **22**, 2.50 ccm (20.0 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* und 1.5 ccm Benzol mit 4045–4078 Å-Licht erzielte man eine farblose Lösung, die **23** und **24** im Verhältnis 15 : 85 (NMR) enthielt. Trennung auf der Dickschichtplatte mit Benzol/5% Essigester ergab 18.7 mg (14%) **23** und 112 mg (84%) **24**, farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 125–126°. Der zurückgewonnene Maleinester enthielt 2–3% Fumarester (NMR).

b) Wurde ein Ansatz aus 212 mg (1.0 mMol) **22**, 720 mg (5.0 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* und 10 ccm Benzol bis zu einem Umsatz von ca. 20% mit 4045–4078 Å-Licht bestrahlt, so war NMR-analytisch neben **22** nur **24** feststellbar. Die Nachweisgrenze für **23** in **24** betrug 5%.

c) 95 mg (0.45 mMol) **22**, 640 mg (4.5 mMol) *Maleinsäure-dimethylester*, 430 mg (4.5 mMol) *2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3)* und 4 ccm Benzol wurden 30 Stdn. dem 4045–4078 Å-Licht ausgesetzt und i. Hochvak. konzentriert. Das NMR-Spektrum des farblosen Rückstands zeigte **9**, **10** und **24** im Verhältnis 75 : 10 : 15 (Nachweisgrenze für **23** 3%). < 0.2% Fumarester im zurückgewonnenen Maleinester.

IR (KBr): C=O 1739, 1718; arom. C=C 1591, 1568; C–O 1250; C_6H_4 -(*o*-disubst.)-Wagging 752/cm.

NMR ($CDCl_3$): OCH_3 s τ 6.97, OCH_3 s 6.21, 2H AB-Spektrum 2d 5.73, 5.48 mit $J = 9.9$ Hz, 6 arom. H m 2.93–2.63, 2 arom. H m 1.73–1.50.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 356 (8), 325 (3), 297 (3), 296 (12), 295 (1), 265 (2), 264 (3), 263 (2), 253 (3), 252 (15), 239 (4), 238 (12), 237 (65), 222 (5), 221 (28), 214 (6), 213 (18), 212 (100), 211 (9), 205 (11), 194 (17), 181 (8), 168 (12), 165 (8), 163 (4), 139 (10), 119 (1), 114 (7), 113 (55), 106 (3), 105 (4), 104 (4), 91 (7).

$C_{19}H_{16}O_5S$ (356.4) Ber. C 64.03 H 4.53 S 9.00 Gef. C 63.94 H 4.44 S 9.21

Konkurrenzversuche

a) Die entgaste Mischung aus 53 mg (0.25 mMol) **22**, 259 mg (1.80 mMol) *Maleinsäure-dimethylester*, 29 mg *Fumarsäure-dimethylester* und 4 ccm Benzol lieferte nach 111stdg. Bestrahlung mit Natriumlicht (30% Umsatz) **23** und **24** im 89 : 11-Verhältnis.

b) Ein gleichzeitig ausgeführter Kontrollversuch ohne Fumarester-Zusatz zeigte praktisch keine Änderung der Addukt-Zusammensetzung.

c) Der gleiche Ansatz (a) ergab nach 116stdg. Belichtung mit 4045–4078 Å-Strahlung (100% Umsatz) ein 54 : 46-Gemisch aus **23** und **24**.

d) 53 mg (0.25 mMol) **22**, 263 mg (1.83 mMol) *Maleinester*, 15 mg (0.10 mMol) *Fumarester* und 4 ccm Benzol gleichzeitig mit Versuch (c) bestrahlt, erbrachte **23** und **24** im 37 : 63-Verhältnis.

2.2-Bis-(4-methoxy-phenyl)-thietan-*trans*-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (**25**)

a) 129 mg (0.50 mMol) **1b**, 288 mg (2.0 mMol) *Fumarsäure-dimethylester* und 4 ccm Benzol belichtete man 160 Stdn. im Rayonet-Reaktor mit 8 RUL 3500 Å-Röhren, konzentrierte die farblose Lösung i. Hochvak. und reinigte zur Analyse auf der Kieselgelplatte; 165 mg (82%) zähes Öl. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts bot nur Signale von **25**.

Hier und in folgenden Versuchen mit 3500 Å-Strahlung wurde der störende sichtbare Anteil mit einer Filterlösung (0.75 g Jod in 100 ccm CCl₄, $d = 1$ cm) absorbiert. λ (% Durchlässigkeit): 300 nm (~0.5), 350 (33), 366 (47), 395 (59), 445 (0), 590 (0).

b) Der gleiche Versuch mit 5890 Å-Licht ausgeführt, ergab nach 63 Stdn. 12% **25** neben 88% **1b** (NMR).

c) NMR-Analyse zeigte nach 89stdg. Bestrahlung (5890 Å) einer Lösung aus 65 mg (0.25 mMol) **1b**, 288 mg (2.0 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* und 4 ccm Benzol 67% **1b**, 24% **25** und 9% **26**; der zurückgewonnene Maleinester enthielt 11% Fumarester.

IR (CCl₄): C=O 1739; arom. C=C 1603, 1573, 1503; C—O 1248, 1177/cm.

NMR (CCl₄): OCH₃ s τ 6.70, OCH₃ s 6.36, OCH₃ s 6.32, OCH₃ s 6.27, 2 H AB-Spektrum 2d 5.40, 4.94 mit $J = 8.4$ Hz, 2 C₆H₄ (*p*-disubst.) 2 AA'BB' m 3.42—2.61.

C₂₁H₂₂O₆S (402.5) Ber. C 62.67 H 5.51 Gef. C 63.04 H 5.68

2.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-thietan-cis-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (**26**)

a) 160stdg. Belichtung (3500 Å) von 65 mg (0.25 mMol) **1b**, 0.50 ccm (4.0 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* und 3.5 ccm Benzol erbrachte nach Trennung auf der Kieselgelplatte (Benzol/5% Essigester) 91.0 mg (90%) **26** als zähes Öl. Das Rohprodukt enthielt 6% **25**. Der zurückgewonnene Maleinester war mit 3% Fumarester verunreinigt (NMR).

b) 129 mg (0.50 mMol) **1b**, 288 mg (2.0 mMol) *Maleinsäure-dimethylester* und 4 ccm Benzol wurden bis 13% Umsatz bestrahlt (3500 Å); das isolierte Rohprodukt enthielt **26** (Nachweisgrenze für **25** in **26** 3%).

IR (CCl₄): C=O 1750; arom. C=C 1605, 1575, 1506; C—O 1248, 1177/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.77, 2OCH₃ s 6.27, OCH₃ s 6.19, 2H AB-Spektrum 2d 5.57, 5.03 mit $J = 8.7$ Hz, 2C₆H₄ (*p*-disubst.) 2 AA'BB' m 3.30—2.50.

C₂₁H₂₂O₆S (402.5) Ber. C 62.67 H 5.51 S 7.97 Gef. C 63.06 H 5.59 S 7.83

Photoaddition von 22 an trans-1.2-Dichlor-äthylen: Belichtung (67 Stdn., 5890 Å bzw. 20 Stdn., 4045—4078 Å) von 80.0 mg (0.38 mMol) **22**, 1.54 ccm (20.0 mMol) *trans-1.2-Dichlor-äthylen* und 2.5 ccm Benzol lieferte eine hellgelbe Lösung, die i. Vak. eingengt wurde.

NMR (CDCl₃) des Eindampfrückstands: 2H AB-Spektrum 2d τ 4.88, 4.42 mit $J = 7.0$ Hz, arom. H 3.10—1.80. Die Lösung färbt sich bei Raumtemp. infolge Rückspaltung grün. Isolierung des Addukts scheiterte bisher an der leichten Zersetzlichkeit.

Photoaddition von 22 an cis-1.2-Dichlor-äthylen: Der Belichtungsansatz (88 Stdn., 5890 Å) aus 80.0 mg (0.38 mMol) **22**, 1.00 ccm (13.5 mMol) *cis-1.2-Dichlor-äthylen* (gaschromatographisch gereinigt) und 3.0 ccm Benzol zeigte im NMR (CDCl₃) nur Signale von **22** und obigem *trans*-Addukt.

Arbeitete man mit der Wellenlänge 4045—4078 Å, so bot das NMR-Spektrum (CDCl₃) außer Signalen von **22** und arom. H noch 2H AB-System 2d τ 4.65, 4.17 mit $J = 7.0$ Hz.

Photosensibilisierte Isomerisierung des Maleinesters: Die entgaste Mischung aus 0.60 ccm (4.7 mMol) *Maleinsäure-dimethylester*, 8.0 mg *Pyren* und 3.4 ccm Benzol bestrahlte man 24 Stdn. mit dem 450-W-Mitteldruckbrenner; als Filterlösung diente eine 0.2 *m* Kupfertetrammin-sulfat-Lösung ($d = 1$ cm). Der i. Hochvak. abdestillierte Maleinester enthielt 4% *Fumarsäure-dimethylester*.

Mit *Eosin* bzw. *Kristallviolett* als Sensibilisator trat keine Isomerisierung ein.