

## Zur Regiospezifität der [2+2]-Photocycloadditionen von Diarylthioketonen an elektronenreiche und elektronenarme Olefine<sup>1)</sup>

Hans Gotthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Karlstraße 23

Eingegangen am 21. November 1973

In verdünnter Lösung vereinigen sich die Diarylthioketone **1a**, **b** und **6** bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit der elektronenreichen CC-Doppelbindung des Äthylvinyläthers vermutlich über biradikalische Zwischenstufen vom Typ **3** zu den 3-Äthoxythietanen **4a**, **b** und **7**. In konzentrierter 1-Lösung wird die Zwischenstufe **3** durch Zweitaddition zum 1,4-Dithian **5** abgefangen. Mit der elektronenarmen CC-Doppelbindung des Acrylsäure-methylesters reagiert **1a** bei  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung in bekannter Weise zum 3-Methoxycarbonylthietan **10**. Unter  $n, \pi^*$ -Bedingungen wird dagegen neben **10** noch das 2-Benzothiopyran **11**, beide im 40:60-Verhältnis, gebildet. Wie ein Dunkelversuch lehrte, entsteht **11** auch auf thermischem Wege. Die Photocycloadditionen von Xanthion (**6**) an 2-Methyl-2-buten, Styrol und Acrylester erfolgen regiospezifisch zu den Thietanen **8**, **9** und **17**. **1b** liefert mit Acrylester bzw. Acrylnitril die Thietane **16** bzw. **20**.

### Regiospecificity of the [2+2]Photocycloaddition Reactions of Diaryl Thioketones to Electron-rich and Electron-deficient Olefins<sup>1)</sup>

Under  $n \rightarrow \pi^*$  excitation the diaryl thioketones **1a**, **b**, and **6** combine in diluted solution with the electron-rich CC-double bond of ethyl vinyl ether to produce the 3-ethoxythietanes **4a**, **b**, and **7**, respectively, presumably by way of diradical intermediates of type **3**. In concentrated solution of **1** the intermediate **3** is trapped by a second molecule of **1** with formation of the 1,4-dithiane **5**.  $\pi \rightarrow \pi^*$  excited **1a** reacts with the electron-deficient CC-double bond of methyl acrylate in a known way to form the 3-methoxycarbonylthietane **10**. On the other hand,  $n \rightarrow \pi^*$  excitation of the latter system produces a 40:60 mixture of **10** and 2-benzothiopyrane **11**. A dark experiment established that **11** can also be formed thermally. The photocycloaddition reactions of xanthione (**6**) to 2-methyl-2-butene, styrene, and methyl acrylate proceeds regiospecifically to form the thietanes **8**, **9**, and **17**, respectively. **1b** and acrylic ester or acrylonitrile yield the thietanes **16** or **20**, respectively.

Obwohl aromatische Ketone seit vielen Jahrzehnten Gegenstand intensiver photochemischer Studien sind, wurden ihre Schwefelanaloga, die aromatischen Thioketone, bis vor kurzem ignoriert. Nun schenkt man seit einigen Jahren dieser Verbindungsklasse aus mechanistischen und präparativen Gründen zunehmendes Interesse. Präparativ interessant erscheinen vor allem die lichtinduzierten Cycloadditionen aromatischer Thioketone an olefinische Substrate, die in guten Ausbeuten Thietane bzw. 1,4-Dithiane ergeben<sup>2-9)</sup>.

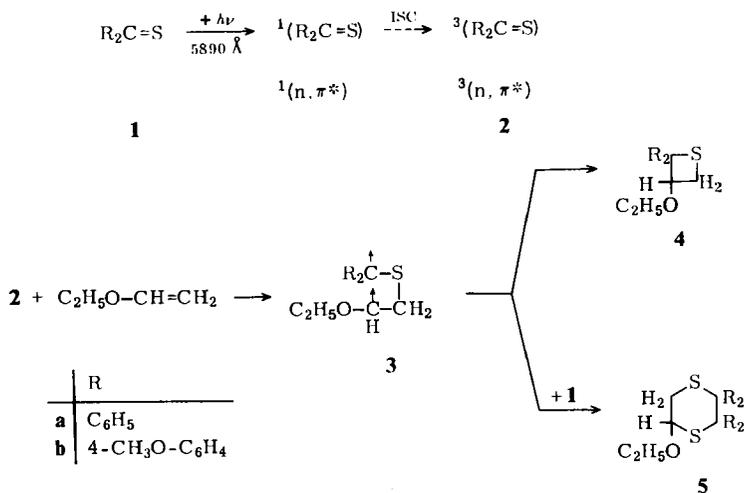
<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen am 29. 3. 1973 auf der Chemiedozententagung in Münster (Westf.).

So vereinigen sich beispielsweise Diarylthioketone im  $^3(n,\pi^*)$ -Zustand mit elektronenarmen 1,2-disubstituierten Olefinen unter Verlust der Stereochemie zu Thietanen<sup>6)</sup>. Demgegenüber gehen  $\pi,\pi^*$ -angeregte Diarylthioketone mit der gleichen Gruppe von Alkenen eine stereospezifische [2 + 2]-Cycloaddition ein<sup>3,6)</sup>. Wie jüngst gezeigt wurde, verlaufen auch die licht-induzierten Cycloadditionen von Thiophosgen<sup>10)</sup> bzw. Thioncarbonaten<sup>11)</sup> an CC-Doppelbindungen unter Thietan-Bildung.

### A. Photocycloadditionen von Diarylthioketonen an elektronenreiche Alkene

Durch Belichtung mit der 5890 Å-Strahlung einer Natrium-Resonanzlampe wird im Thiobenzophenon (**1a**) der Singulett- $n,\pi^*$ -Zustand promoviert. Der geringe energetische Abstand zwischen  $^1(n,\pi^*)$ - und  $^3(n,\pi^*)$ -Zustand — der Unterschied beträgt etwa *ein* Schwingungsniveau<sup>12)</sup> — sowie der Schweratomeffekt des Schwefels lassen ein rasches Intersystem crossing zum Triplett- $n,\pi^*$ -Zustand **2** erwarten. Nach Ergebnissen eines japanischen Arbeitskreises<sup>3)</sup> reagiert **1a** im  $^3(n,\pi^*)$ -Zustand mit Enoläthern ausschließlich zu 1,4-Dithianen; 4-Ringbildung wurde nicht beobachtet. Die beschriebenen 2:1-Addukte vom Typ **5** lassen jedoch keinen Schluß auf die Regiospezifität der Primäraddition zu **3** oder seinem Stellungsisomeren zu.

Gelingt es, die zu 1,4-Dithianen führende Zweitaddition von **1** an die biradikalische Triplett-Zwischenstufe **3** zu unterbinden?



2) Y. Omote, M. Yoshioka, K. Yamada und N. Sugiyama, J. Org. Chem. **32**, 3676 (1967); K. Yamada, M. Yoshioka und N. Sugiyama, ebenda **33**, 1240 (1968).

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

4) G. Tsuchihashi, M. Yamauchi und M. Fukuyama, Tetrahedron Lett. **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 Lett. **1969**, 161, 283.

5) H. Gotthardt, Tetrahedron Lett. **1971**, 2345.

6) H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 2008 (1972).

7) H. J. T. Bos, H. Schinkel und T. C. M. Wijsman, Tetrahedron Lett. **1971**, 3905.

8) D. R. Kemp, A. H. Lawrence, C. C. Liao, R. O. Loutfy, P. de Mayo, A. A. Nicholson und S. Paszyc, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry **1**, 367 (1971).

9) P. de Mayo und A. A. Nicholson, Isr. J. Chem. **10**, 341 (1972).

10) H. Gotthardt, Tetrahedron Lett. **1973**, 1221.

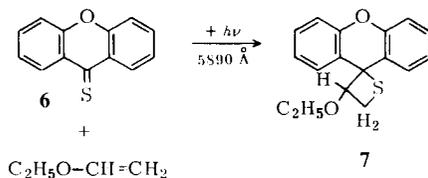
11) H. Gotthardt und M. Listl, Tetrahedron Lett. **1973**, 2849.

12) D. S. L. Blackwell, C. C. Liao, R. O. Loutfy, P. de Mayo und S. Paszyc, Mol. Photochem. **4**, 171 (1972).

Bestrahlte man die entgaste benzolische Lösung aus Thiobenzophenon (**1a**, 0.013 M) und Äthylvinyläther (0.279 M) bis zum Verschwinden der blauen Farbe mit 5890 Å-Licht, so gelangte man zu einer 77:23-Mischung aus dem Thietan **4a** und dem 1,4-Dithian **5a**. Beim Arbeiten in 0.006 M **1a**-Lösung in Gegenwart von Äthylvinyläther (0.5 M) wurde **4a** und **5a** im 82:18-Verhältnis gebildet. Führt man dagegen die Belichtung in größerer Verdünnung (0.003 M **1a**) durch, so beobachtete man ausschließlich **4a**-Bildung. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4a** in CDCl<sub>3</sub> zeigt neben den Signalen der Äthoxygruppe und der zehn aromatischen Protonen noch die beiden geminalen Thietan-Wasserstoffe als Dublett bei  $\tau = 6.78$  und das 3-H-Atom als Triplet bei 4.90 mit einer gemeinsamen Kopplungskonstante von  $J = 8.2$  Hz (Tab.). Im Massenspektrum ist der Peak bei  $m/e$  224 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ) im Einklang mit der in Formel **4a** vorgeschlagenen 3-Stellung der Äthoxygruppe.

Das 1,4-Dithian **5a** wurde unlängst auch von *Ohno* und Mitarbb.<sup>3)</sup> bei der Bestrahlung (3660 bzw. 5890 Å) von **1a** (0.5 M) in Äthylvinyläther erhalten. Offensichtlich geht bei relativ hoher **1a**-Konzentration das biradikalische Primäraddukt **3a** eine **5a**-Bildung ein; das unterschiedliche beobachtete **4a**:**5a**-Verhältnis ist somit Ergebnis eines Konzentrationseffekts.

In gleicher Weise bereitete man aus **1b** (0.0047 M) und Äthylvinyläther (0.259 M) das Thietan **4b** in 75 proz. Ausbeute. In Umkehrung zu obigem Beispiel gelang es hier, durch Erhöhung der **1b**-Konzentration (0.39 M) in Gegenwart von Äthylvinyläther (4.25 M) die biradikalische Zwischenstufe **3b** durch Bildung des 2:1-Addukts **5b** (84%) abzufangen. Für die in Formel **4b** angenommene Additionsrichtung des Äthylvinyläthers spricht im Massenspektrum der Peak bei  $m/e$  284 (relat. Intens. 13;  $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ); der Hauptpeak  $m/e$  258 (100) ist wohl dem Radikalkation von **1b** zuzuordnen. Im Massenspektrometer fragmentiert somit der Vierring von **4b** bevorzugt in Umkehrung seiner photochemischen Bildung. Das Kernresonanzspektrum des Bisaddukts **5b** zeigt unter anderem die beiden Methylenwasserstoffe des 6-Rings als unstrukturierte breite Absorption bei  $\tau = 7.24$  und das tertiäre Proton als verbreitertes Triplet bei 5.24. Die Verknüpfung zum 1,4-Dithian in **5b** belegt das Fragment-Ion  $m/e$  452 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2$ ) im Massenspektrum; der Molekülpeak  $M^+$  fehlt.



Xanthion (**6**, 0.045 M) vereinigte sich bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit Äthylvinyläther (0.41 M) regiospezifisch zum kristallinen 3-Äthoxyspiro[thietan-xanthen] **7**, dessen Kernresonanzspektrum die drei Thietan-Wasserstoffe wie bei den Addukten **4a** und **4b** als Dublett und Triplet bot (Tab.); im Massenspektrum findet man  $m/e$  238 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ).

Einen eindeutigen Verlauf nahm auch die mit 5890 Å-Strahlung induzierte Cycloaddition von **6** (0.047 M) an 2-Methyl-2-buten (0.094 M), die in 97 proz. Ausbeute ausschließlich das Thietan **8** ergab. Spektroskopische Daten erlaubten, Formel **8** zu

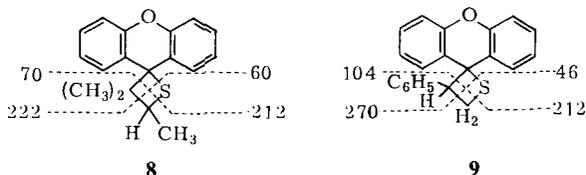
Tab. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Thietane aus Diarylthioketonen und monosubstituierten Alkenen

	3-H	Thietan-4-H	4-H	<sup>1</sup> H-NMR τ (J) [Hz]			aromat. H
				OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		
<b>4a<sup>a)</sup></b>	4.90 t		6.78 d (8.2)	8.91 t	6.49 q (7.1)	2.74–2.21 m	
<b>4b<sup>b)</sup></b>	5.08 t		6.91 d (8.0)	8.95 t	6.59 q (7.0)	3.40–2.82 m AA'BB' 3.35–2.40 m AA'BB'	
<b>7<sup>b)</sup></b>	5.59 t		6.74 d (8.0)	9.35 t	7.10 q (7.0)	3.17–2.60 m 6H 2.01–1.87 m 2H	
<b>9<sup>a)</sup></b>	5.30 t	6.24 t	6.87 t (9.5)			3.47–2.69 m 11H 1.99–1.55 m 2H	
<b>16<sup>b)</sup></b>	5.21 t	6.28 t	7.08 t (9.0)			3.42–2.58 m 2 AA'BB'	
						6.75 s 6.34 s 6.27 s	
<b>17<sup>a)</sup></b>	5.69 t	6.29 t	6.87 t (9.0)			3.08–2.71 m 6H 1.88–1.62 m 2H	
<b>20<sup>b)</sup></b>	5.24 t		6.78 qi (9.0)			3.33–2.89 m AA'BB' 3.27–2.41 m AA'BB'	

a) In Deuteriochloroform.

b) In Tetrachlorkohlenstoff.

sichern. Im Kernresonanzspektrum erscheinen die Methylgruppen als zwei scharfe Singulets bei  $\tau = 9.53, 9.27$  und als Dublett bei 8.74; das tertiäre Proton ist zum Quadruplett bei 6.36 mit  $J = 6.8$  Hz aufgespalten. Im Massenspektrometer fragmentiert der Vierring von **8** in beiden möglichen Richtungen, wobei die Rückspaltung zu **6** ( $m/e$  212, 100%) dominiert.



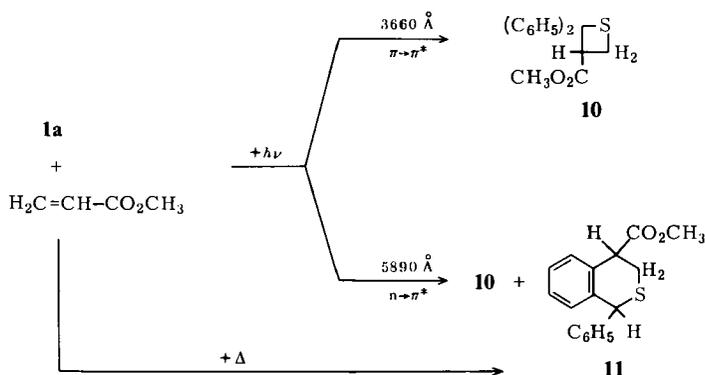
Die Photocycloaddition (5890 Å) von **6** (0.028 M) an Styrol (0.086 M) erbrachte 86% kristallines 3-Phenylthietan **9**, dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten übereinstimmte. Das Kernresonanzspektrum zeigt diesmal für die drei Thietanprotonen ein AMX-System, das sich aus drei getrennten Triplets mit einer gemeinsamen Kopplungskonstanten von  $J = 9.5$  Hz zusammensetzt. Auch hier stützt sich die 3-Stellung der Phenylgruppe im Thietan **9** auf den Massenpeak bei  $m/e$  270 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ).

## B. Photocycloadditionen von Diarylthioketonen an monosubstituierte elektronenarme Olefine

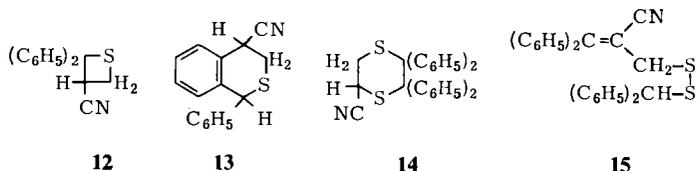
Wie eingangs berichtet, haben wir unlängst gezeigt, daß sich Diarylthioketone (**1b**, **6**) auch im  $^3(n,\pi^*)$ -Zustand mit der elektronenarmen olefinischen Doppelbindung 1,2-disubstituierter Alkene zu Thietanen vereinigen<sup>6)</sup>. Dies steht im Gegensatz zu Befunden von *Ohno*, *Ohnishi* und *Tsuchihashi*<sup>3)</sup>, wonach Thiobenzophenon (**1a**) nur bei  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit *elektronenarmen* Olefinen unter Thietan-Bildung reagieren soll. Mit Acrylsäure-methylester wurde beispielsweise **11** erhalten; unter  $n \rightarrow \pi^*$ -Bedingungen beobachteten die japanischen Autoren *keine* Umsetzung von **1a**.

Demgegenüber zeigen unsere Ergebnisse, daß sich **1a** (0.19 M) mit Acrylsäure-methylester (5.7 M) bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu den 1:1-Addukten **10** und **11** im 40:60-Verhältnis umsetzt. Arbeitet man in 0.015 M **1a**-Lösung, so tritt praktisch keine Änderung am Produktverhältnis auf (41:59). Ein parallel ausgeführter Dunkelversuch bestätigte auch die 14% erreichende thermische Bildung des Dihydrobenzothiopyrans **11**.

Die spektroskopischen Daten befinden sich mit Formel **11** im Einklang. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt in  $\text{CCl}_4$  zwei geminale Wasserstoffe als Multipllett bei  $\tau = 7.31 - 6.69$ , ein tertiäres Proton als breites Triplett bei 6.08–5.88, die Methoxygruppe und das Benzhydryl-H als Singulets bei 6.31 bzw. 4.91 sowie 9 aromatische Wasserstoffe. In Benzol erscheinen die drei Protonen des 3,6-Dihydro-2*H*-thiopyran-Rings als ABX-Spektrum bei  $\tau_A = 7.26$ ,  $\tau_B = 6.88$  und  $\tau_X = 6.05$  mit  $J_{AB} = 13.7$ ,  $J_{AX} = 7.8$  und  $J_{BX} = 5.2$  Hz. Entkopplung des X-Teils ergibt für die beiden geminalen Wasserstoffe ein AB-System; bei Einstrahlung in den Schwerpunkt des AB-Teils fallen die vier Signale des X-Teils zum breiten Singulett zusammen. Durch Hochauflösung des Molekülpeaks  $M^+$  im Massenspektrometer ermittelte man die korrekte Summenformel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ ; das IR-Spektrum bietet die C=O-Valenzschwingung bei  $1733\text{ cm}^{-1}$ .



Wie unlängst berichtet wurde, erhielten *de Mayo* und Mitarbb.<sup>8,9)</sup> bei der Einwirkung von langwelligem Licht ( $> 5000 \text{ \AA}$ ) auf **1a** in Gegenwart von Acrylnitril bei Raumtemperatur neben dem Thietan **12** (8%) noch die Verbindungen **13** (35%), **14** (26%) und **15** (24%). Die offenkettige Verbindung **15** entsteht dabei aus **12** und elektronisch angeregtem **1a**. Entgegen



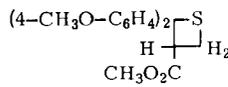
früheren Berichten<sup>8)</sup> machen die Autoren jetzt für die **12**-Bildung bei Bestrahlung mit langwelligem Licht ( $> 5000 \text{ \AA}$ ) die Anwesenheit von ca. 1% kürzerwelligem Streulicht in ihrer Versuchsanordnung verantwortlich<sup>9)</sup>. Das Thietan **12** und somit auch das Disulfid **15** sollen demnach nicht bei langwelliger Anregung von **1a** entstehen.

Dies steht im Gegensatz zu unseren obigen Befunden, wonach im System **1a**/Acrylester auch bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von **1a** mit *nachgereinigtem* Natrium-Licht (5890  $\text{\AA}$ ) das Thietan **10** neben **11** gebildet wird.

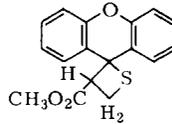
Da wir die zu **13** analoge Verbindung **11** ebenfalls auf thermischem Wege erhielten, untersuchten wir auch die Möglichkeit einer thermischen Bildung von **13**. Tatsächlich gelangten wir nach 15tägigem Erwärmen (45–50°C) unter Lichtausschluß von **1a** in Gegenwart von Acrylnitril zu **13** (35%), dessen spektroskopische Daten mit den berichteten Werten<sup>9)</sup> übereinstimmten. Wie aus zwei kürzlich erschienenen quantitativen Studien über das System **1a**/Acrylnitril hervorgeht, ist der Mechanismus der **12**-, **13**- und **14**-Bildung sehr komplexer Natur<sup>13)</sup>. Über die thermische **13**-Bildung wurde in diesen Studien allerdings nicht berichtet.

72% analysenreines **16** war das Ergebnis der Belichtung (5890  $\text{\AA}$ ) von **1b** (0.019 bis 0.100 M) in Gegenwart von Acrylsäure-methylester (0.54–5.66 M). Die 3-Stellung der Methoxycarbonyl-Gruppe im Thietan **16** bestätigt der Peak bei  $m/e$  298 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ) im Massenspektrum; auch die Lage der infraroten C=O-Frequenz bei 1732  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der Erwartung.

<sup>13)</sup> *P. de Mayo* und *H. Shizuka*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3942 (1973); *Mol. Photochem.* **5**, 339 (1973).

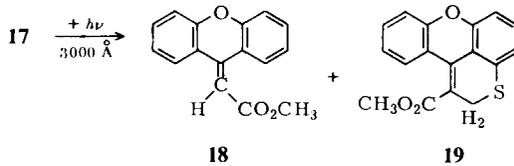


16



17

Sowohl bei  $n \rightarrow \pi^*$ - (5890 Å) als auch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung (4045–4078 Å) cycloaddierte Xanthion (**6**, 0.071–0.125 M) regiospezifisch an Acrylsäure-methylester (1.13–5.65 M) unter Bildung des kristallinen Spiro[thietan-xanthen] **17** (68%). Obwohl alle spektroskopischen Daten mit der vorgeschlagenen Konstitution **17** im Einklang stehen, konnte auf Grund des Massenspektrums keine eindeutige Aussage über die Stellung der Estergruppe im Vierring gemacht werden. Man unterwarf deshalb **17** einer Photofragmentierung mit 3000 Å-Strahlung, die neben dem erwarteten

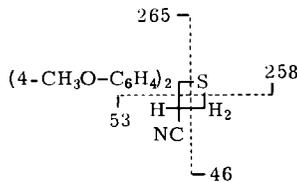


18

19

ungesättigten Ester **18** noch eine Dehydroverbindung erbrachte, für die wir Konstitution **19** vorschlagen. Schon die Lagen der infraroten C=O- und C=C-Valenzschwingung bei 1710 bzw. 1611  $\text{cm}^{-1}$  verriet das Strukturelement eines  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Esters im Spaltprodukt **18**. Das Kernresonanzspektrum von **18** zeigte außer den Signalen der acht aromatischen Wasserstoffe noch eine Methoxy-Gruppe bei  $\tau = 6.31$  und ein olefinisches Proton als Singulett bei 3.89. Im Massenspektrum liegen die beiden intensivsten Peaks bei  $m/e$  252 ( $\text{M}^+$ ) und 221 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$ ). Gleichfalls bot das IR-Spektrum von **19** die konjugierte Estercarbonyl-Valenzschwingung bei 1708  $\text{cm}^{-1}$ . Das Kernresonanzspektrum zeigte in  $\text{CCl}_4$  außer sieben aromatischen Protonen noch fünf Wasserstoffe als Singulett bei  $\tau = 6.32$ . In benzolischer Lösung spaltete das Signal der fünf Protonen in zwei Singulets bei  $\tau = 6.65$  und 6.49 im 3:2-Verhältnis. Auch die Peaks im Massenspektrum bei  $m/e$  296 ( $\text{M}^+$ ), 281 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 237 ( $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 205 ( $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{S}$ ) und 118.5 sprechen für die vorgeschlagene Formel **19**.

**1b** (0.019–0.1 M) vereinigte sich auch mit Acrylnitril (0.73–7.3 M) bei Belichtung mit 5890 Å-Strahlung in 83proz. Ausbeute zum Thietan **20**, das im Massenspektrometer in den beiden im Formelbild angegebenen Richtungen fragmentiert.



20

Bezüglich der Regiospezifität kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die hier beschriebenen Photocycloadditionen von Diarylthioketonen an elektronenreiche und elektronenarme monosubstituierte Alkene in *verdünnter* Lösung in guten Ausbeuten zu Thietanen führen, die den olefinischen Substituenten ausschließlich in der 3-Position enthalten.

Über mechanistische Details dieser und unlängst mitgeteilter<sup>6)</sup> Thioketon-Photocycloadditionen wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die Förderung des Forschungsprogramms. Frau *M. Listl* gilt mein Dank für Mithilfe bei den Versuchen. Für die Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen sei den Herren *H. Huber*, *R. Seidl*, *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* gedankt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60 (Tetramethylsilan als interner Standard); Massenspektren: AEI MS 902-Gerät (70 eV).

Das für Bestrahlungszwecke eingesetzte Benzol reinigte man durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) und verdrängte den gelösten Luftsauerstoff durch Reinstickstoff. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Bestrahlungsansätze im Duranrohr (60 cm,  $\varnothing$  2.5 cm) oder Duranreagenzglas (18 cm,  $\varnothing$  1.5 cm) nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.001 Torr entgast und i. Hochvak. abgeschmolzen.

Als Strahlungsquelle für die Wellenlänge 5890 Å diente eine Osram 55 W-4 Na-Niederdrucklampe. Das 3000 Å-Licht erzeugte man im Rayonet-Reaktor RPR-208 mit 8 RUL 3000 Å-Lampen. Die Bestrahlungen mit 3500 Å-Licht wurden ebenfalls im Rayonet-Reaktor mit 8 RUL 3500 Å-Lampen durchgeführt. Den störenden sichtbaren Lichtanteil absorbierte man mit einer Lösung aus 0.75 g Jod in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke  $d = 1$  cm).

Die 4045–4078 Å-Strahlung filterte man aus dem Emissionsspektrum eines Hanovia 450 W-Quecksilber-Mitteldruckbrenners. Die Isolierung der verwendeten Quecksilberlinien erfolgte mit einem Solidex-Filter, einer 0.2 M Tetraamminkupfersulfat-Lösung ( $d = 1$  cm) und einer Jodlösung (0.75 g Jod/100 ml Tetrachlorkohlenstoff;  $d = 1$  cm).

Die zum Einsatz gelangenden Olefine wurden frisch destilliert. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### 3-Äthoxy-2,2-diphenylthietan (4a) und 5-Äthoxy-2,2,3,3-tetraphenyl-1,4-dithian (5a)

a) Die Mischung aus 0.250 g (1.26 mmol) Thiobenzophenon (**1a**)<sup>14)</sup>, 10.0 ml (106 mmol) Äthylvinyläther und 400 ml Benzol bestrahlte man 12 h mit 5890 Å-Licht und engte i. Vak. ein. Der farblose Rückstand zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur die Signale des 1:1-Addukts **4a**. Die Reinigung auf der Dickschichtplatte (2 mm Kieselgel PF<sub>254+366</sub>, Merck) mit Benzol/50% Cyclohexan ergab 0.219 g (64%) analysenreines **4a** mit Schmp. 71–72°C (Benzol). Löste man anschließend aus Methanol um, so findet man Schmp. 66–66.5°C.

IR (KBr): Aromat. C–H 3078, 3050, 3012; aliph. C–H 2980, 2930, 2870; arom. C=C 1559, 1541; C–O 1071; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging (immer fallender Intensität) 662, 710, 732 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 8.91$  (t, CH<sub>3</sub>), 6.49 (q,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.78 (d, CH<sub>2</sub>), 4.90 (t,  $J = 8.2$  Hz, CH), 2.74–2.21 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS:  $m/e = 272$  (0.71%), 271 (2.86), 270

<sup>14)</sup> *B. F. Gofton* und *E. A. Braude*, *Org. Syn.* **4**, 927 (1963).

(13, M<sup>+</sup>), 224 (9), 200 (6), 199 (17), 198 (100), 197 (10), 196 (8), 167 (18), 166 (12), 165 (62), 152 (9), 121 (24), 46 (2), 45 (4), 44 (4), 43 (6), 32 (11).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>OS (270.4) Ber. C 75.51 H 6.71 S 11.86 Gef. C 75.56 H 6.69 S 11.67

b) Nach 61stdg. Belichtung mit der Na-Niederdrucklampe von 1.00 g (5.05 mmol) **1a**, 10.0 ml (106 mmol) Äthylvinyläther und 370 ml Benzol erhielt man eine farblose Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. Die NMR-Analyse des Rohöls zeigte **4a** und **5a** im 77:23-Verhältnis. Aus Äther kristallisierten 0.147 g (12%) **5a** mit Zers.-P. 127°C (Lit.<sup>3)</sup>: 140°C). Die Reinigung des Primärmutterlaugenrückstands auf der Kieselgelplatte mit Benzol/50% Cyclohexan erbrachte schließlich 0.510 g (37%) **4a** mit Schmp. 71–72°C (Benzol).

c) Die Mischung aus 0.250 g (1.26 mmol) **1a**, 10.0 ml (106 mmol) Äthylvinyläther und 200 ml Benzol enthielt nach 18stdg. Bestrahlung mit 5890 Å-Licht **4a** und **5a** im 82:18-Verhältnis.

3-Äthoxy-2,2-bis(4-methoxyphenyl)thietan (**4b**): 16stdg. Bestrahlung (5890 Å) einer Mischung aus 0.250 g (0.97 mmol) 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon (**1b**)<sup>15)</sup>, 5.00 ml (53 mmol) Äthylvinyläther und 200 ml Benzol erbrachte eine farblose Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. Das NMR-Spektrum des öligen Rückstands zeigte nur Absorptionen des 1:1-Addukts **4b**. Die Reinigung auf der Kieselgelplatte mit Benzol/5% Essigester lieferte 0.241 g (75%) öliges **4b**.

IR (Film): Aromat. C–H 3055, 3025; aliph. C–H 2995, 2968, 2927, 2896, 2832; arom. C=C 1604, 1576, 1504; starke Banden bei 1244, 1172, 1108, 1030; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*p*-disubst.)-Wagging 827 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8.95 (t, J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.59 (q, J = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, J = 8.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.08 (t, J = 8.0 Hz, CH), 3.40–2.82 (m, AA'BB', *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.35–2.40 (m, AA'BB', *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS: *m/e* = 332 (0.1%), 331 (0.31), 330 (1.5, M<sup>+</sup>), 285 (3), 284 (13), 260 (7), 259 (18), 258 (100), 257 (4), 242 (4), 227 (14), 225 (21), 210 (3), 153 (1.5), 152 (3.4), 151 (7), 135 (4), 72 (2), 32 (19).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S (330.5) Ber. C 69.06 H 6.71 S 9.70 Gef. C 69.33 H 6.85 S 9.88

5-Äthoxy-2,2,3,3-tetrakis(4-methoxyphenyl)-1,4-dithian (**5b**): 0.500 g (1.94 mmol) **1b**, 2.00 ml (21.2 mmol) Äthylvinyläther und 3.0 ml Benzol bestrahlte (5890 Å) man 2 d unter Wasserkühlung (12–14°C), engte i. Vak. ein und trennte den Rückstand auf zwei Kieselgelplatten mit Benzol in zwei Zonen. Elution der Hauptbande erbrachte aus Methanol 0.480 g (84%) **5b**, farblose Kristalle mit Zers.-P. 114–114.5°C.

IR (KBr): Aromat. C–H 3055, 3030; aliph. C–H 2995, 2960, 2925, 2900, 2828; arom. C=C 1602, 1555, 1504; C–O 1246, 1185; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*p*-disubst.)-Wagging 822, 802, 792 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.55 (t, J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), (OCH<sub>2</sub> q, durch OCH<sub>3</sub>-Signale verdeckt), 7.24 (breites s, CH<sub>2</sub>), 6.30, 6.27, 6.21, 6.18 (4s, 4 OCH<sub>3</sub>), 5.24 (breites t, CH), 3.62–1.93 (m, 4*p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS: *m/e* = M<sup>+</sup> fehlt, 452 (0.3%), M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OS<sub>2</sub>, 260 (7), 259 (18), 258 (100), 257 (14), 243 (5), 227 (25), 226 (15), 225 (89), 214 (6), 210 (18), 200 (5), 199 (7), 184 (8), 171 (13), 153 (4), 152 (9), 151 (71), 139 (11), 136 (11, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OS<sub>2</sub>), 129 (5), 108 (15), 72 (69), 32 (49).

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (588.8) Ber. C 69.36 H 6.16 S 10.89 Gef. C 69.40 H 6.17 S 10.98

3-Äthoxy Spiro[thietan-2,9'-xanthen] (**7**): 63stdg. Belichten (5890 Å) einer Mischung aus 1.00 g (4.72 mmol) Xanthion (**6**)<sup>16)</sup>, 4.00 ml (42.5 mmol) Äthylvinyläther und 100 ml Benzol lieferte eine farblose Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. Das NMR-Spektrum des öligen Rückstands zeigte nur die Absorptionen von **7**. Aus Essigester/Aceton kristallisierten 0.757 g (57%) analysenreines **7** mit Schmp. 203–203.5°C.

<sup>15)</sup> L. Gattermann, Ber. Deut. Chem. Ges. **28**, 2869 (1895).

<sup>16)</sup> A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. Deut. Chem. Ges. **61**, 1375 (1928).

IR (KBr): Aromat. C—H 3060, 3025; aliph. C—H 2970, 2912, 2865; arom. C=C 1598, 1570, 1476; C—O 1242, 1090; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 745 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.35 (t, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.10 (q, *J* = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.74 (d, *J* = 8.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.59 (t, *J* = 8.0 Hz, CH), 3.17–2.60 (m, 6 arom. H), 2.01–1.87 (m, 2 arom. H). — MS: *m/e* = 284 (1%, M<sup>+</sup>), 251 (12), 244 (6), 239 (3.9), 238 (13, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>S), 223 (7), 213 (10), 212 (60), 209 (37), 205 (15), 195 (11), 194 (9), 182 (16), 181 (100), 180 (12), 168 (10), 165 (7), 152 (24), 151 (10), 150 (7), 139 (8), 126 (7), 32 (5).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S (284.4) Ber. C 71.80 H 5.67 S 11.28 Gef. C 71.63 H 5.56 S 11.30

3,3,4-Trimethylspiro[thietan-2,9'-xanthen] (8): 0.500 g (2.36 mmol) **6**, 0.50 ml (4.74 mmol) 2-Methyl-2-buten (puriss.) und 50 ml Benzol bestrahlte (5890 Å) man 25 h, engte den farblosen Belichtungsansatz i. Vak. ein und sichtete den Rückstand im NMR: nur Signale der Spiroverbindung **8**, keine Isomeren anwesend. Den farblosen, kristallinen Rückstand (0.645 g, 97%) löste man zur Analyse aus Methanol/Methylenchlorid um; Schmp. 125–125.5°C.

IR (KBr): Aromat. C—H 3055, 3025; aliph. C—H 2970, 2960, 2910, 2888, 2850; arom. C=C 1595, 1588, 1565, 1482; C—O 1240; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 750 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.53 (s, CH<sub>3</sub>), 9.27 (s, CH<sub>3</sub>), 8.74 (d, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.36 (q, *J* = 6.8 Hz, CH), 2.91–2.62 (m, 6 arom. H), 2.08–1.53 (m, 2 arom. H). — MS: *m/e* = 284 (0.23%), 283 (0.6), 282 (4, M<sup>+</sup>), 222 (1.5), 221 (1), 214 (8), 213 (30), 212 (100), 168 (5), 139 (2), 70 (1), 60 (0.5), 32 (40).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>OS (282.4) Ber. C 76.56 H 6.43 S 11.35 Gef. C 76.54 H 6.36 S 11.44

3-Phenylspiro[thietan-2,9'-xanthen] (9): 69stdg. Bestrahlung (5890 Å) von 0.600 g (2.83 mmol) **6**, 2.00 ml (17.4 mmol) frisch dest. Styrol und 100 ml Benzol lieferten eine farblose Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. Aus Methanol kristallisierten 0.774 g (86%) **9**, farblose Prismen mit Schmp. 109–109.5°C.

IR (KBr): Aromat. C—H 3075, 3055, 3025; aliph. C—H 2985, 2955, 2915, 2870; arom. C=C 1597, 1570, 1472; C—O 1255; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 700, 748, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 760 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.87 (t, *J* = 9.5 Hz, 1H), 6.24 (t, *J* = 9.5 Hz, 1H), 5.30 (t, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.47–2.69 (m, 11 arom. H), 1.99–1.55 (m, 2 arom. H). — MS: *m/e* = 318 (0.4%), 317 (1.37), 316 (4.9, M<sup>+</sup>), 283 (0.7), 271 (1), 270 (4, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>S), 269 (4), 268 (4), 239 (1), 219 (0.7), 214 (6.4), 213 (17), 212 (100), 211 (4), 205 (1), 181 (1.3), 169 (0.7), 168 (5.5), 152 (0.8), 140 (0.6), 139 (2.6), 135 (0.6), 134.5 (0.4), 134 (2), 105 (0.5), 104 (5.7), 103 (2.1), 102 (0.6), 78 (2.2), 77 (1.7), 63 (0.7), 46 (0.4), 34 (0.2), 32 (5).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>OS (316.4) Ber. C 79.71 H 5.10 S 10.13 Gef. C 79.47 H 4.96 S 10.23

2,2-Diphenyl-3-thietancarbonsäure-methylester (10) und 1-Phenyl-3,4-dihydro-1H-2-benzothiopyran-4-carbonsäure-methylester (11)

a) Nach 1 wöchiger Belichtung (3500 Å) von 0.300 g (1.52 mmol) **1a**, 4.00 ml (45.3 mmol) Acrylsäure-methylester und 4.0 ml Benzol zeigte der farblose Eindampfrückstand im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur die Absorptionen des Thietans **10**. Die Reinigung auf der Kieselgelplatte mit Cyclohexan/50% Benzol erbrachte 0.211 g (49%) farblose Nadeln (Petroläther) mit Schmp. 82–83°C (Lit.<sup>3)</sup> 84–85°C).

b) Der gleiche Ansatz wie oben enthielt nach 15tägiger Bestrahlung mit Natrium-Licht durch eine 6proz. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung (*d* = 0.5 cm) unter Wasserkühlung (12°C) laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die beiden 1:1-Addukte **10** und **11** im 40:60-Verhältnis. Die Trennung auf der Kieselgelplatte mit Cyclohexan/50% Benzol lieferte 0.169 g (39%) **1a** und 0.122 g (28%) öliges **11**. **11** erleidet auf der Kieselgelplatte teilweise Zersetzung.

c) Belichtete (5890 Å) man 0.300 g (1.52 mmol) **1a** und 4.00 ml (45.3 mmol) Acrylsäure-methylester in 100 ml Benzol 136 h bei 14°C, so erhielt man eine 41:59-Mischung aus **10** und **11** (NMR).

d) Ein gleichzeitig mit Versuch b) durchgeführter Dunkelversuch zeigte **1a** und **11** im 86:14-Verhältnis (NMR).

e) Nach 2 wöchigem Erwärmen auf 45–50°C unter Lichtausschluß von 0.284 g (1.43 mmol) **1a** und 4.00 ml (45.3 mmol) Acrylsäure-methylester in 4.0 ml Benzol engte man die noch blaue Reaktionslösung i. Vak. ein. Die Reinigung des öligen Rückstands auf der Kieselgelplatte mit Cyclohexan/50% Benzol lieferte 0.239 g (59%) öliges **11**.

**11**: IR (Film): Aromat. C–H 3055, 3022; aliph. C–H 2995, 2950, 2915, 2835; C=O 1733; arom. C=C 1597, 1575, 1490; starke Banden bei 1254, 1218, 1193, 1154; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 697, 740, 722; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 752, 766, 785 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.31–6.69 (m, CH<sub>2</sub>), 6.08–5.88 (breites t, CH), 6.31 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.91 (s, CH), 3.21–2.73 (m, 9 arom. H). In Benzol 3H ABX-Spektrum τ<sub>A</sub> = 7.26, τ<sub>B</sub> = 6.88, τ<sub>X</sub> = 6.05 mit J<sub>AB</sub> = 13.7, J<sub>AX</sub> = 7.8, J<sub>BX</sub> = 5.2 Hz; Einstrahlung in den X-Teil liefert ein AB-System; bei Bestrahlung des AB-Teils fallen die vier Signale des X-Teils in ein breites s zusammen. — MS: m/e = 284 (M<sup>+</sup>), 269, 251 (M<sup>+</sup>–HS), 250 (M<sup>+</sup>–H<sub>2</sub>S), 237, 224, 207, 198, 192, 191 (M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S), 32; die Probe enthielt Benzophenon als Verunreinigung.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S Mol.-Masse Ber. 284.0867 Gef. 284.083

*1-Phenyl-3,4-dihydro-1H-2-benzothiopyran-4-carbonitril* (**13**): Die entgaste Mischung aus 0.300 g (1.52 mmol) **1a**, 4.00 ml (61 mmol) Acrylnitril (stabilisiert mit Hydrochinon) und 4.0 ml Benzol erwärmte man 15 d unter Lichtausschluß auf 45–50°C, engte die noch blaue Reaktionslösung i. Vak. ein und reinigte den öligen Rückstand auf einer Kieselgelplatte mit Cyclohexan/50% Benzol. Elution der Hauptzone lieferte 0.134 g (35%) farblose Kristalle (Methanol) mit Schmp. 169–171°C (Lit.<sup>9</sup> 168–170°C). — IR (KBr): 2230 cm<sup>-1</sup> (C≡N).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS (251.4) Ber. C 76.46 H 5.21 N 5.57 S 12.76  
Gef. C 76.44 H 5.36 N 5.43 S 12.82

#### 2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-3-thietancarbonsäure-methylester (**16**)

a) 160stdg. Belichten (5890 Å) von 0.500 g (1.94 mmol) **1b**, 5.00 ml (56.6 mmol) Acrylsäure-methylester und 100 ml Benzol lieferte nach Einengen i. Vak. öliges **16** (NMR). Die Reinigung auf der Kieselgelplatte mit Benzol erbrachte 0.478 g (72%) **16** als farbloses Öl; eine zweite Zone auf der Startlinie lieferte noch 0.122 g (26%) **1b** (IR-Vergleich). Auf der frisch aktivierten Kieselgelplatte unterliegt **16** einer teilweisen Rückspaltung.

b) Der nach 96stdg. Bestrahlung (5890 Å) von 0.258 g (1.00 mmol) **1b**, 5.00 ml (56.6 mmol) Acrylsäure-methylester und 5.00 ml Benzol bei 14°C erhaltene Eindampfrückstand bot ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie bei a).

UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 279 (3.61), 235 nm (4.34). — IR (Film): Aromat. C–H 3060, 3025; aliph. C–H 2992, 2945, 2930, 2900, 2832; C=O 1732; arom. C=C 1604, 1574, 1505; C–O 1245; starke Banden bei 1296, 1210, 1174, 1030; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*p*-disubst.)-Wagging 829 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.08 (t, J = 9.0 Hz, 1H), 6.28 (t, J = 9.0 Hz, 1H), 5.21 (t, J = 9.0 Hz, 1H), 6.75, 6.34, 6.27 (3s, 3OCH<sub>3</sub>), 3.42–2.58 (m, 2AA'BB', 2*p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS: m/e = 346 (6.7%), 345 (16), 344 (69, M<sup>+</sup>), 311 (6), 298 (10), 285 (13), 284 (54), 283 (12), 267 (24), 260 (6), 259 (18), 258 (76), 257 (47), 253 (12), 251 (13), 243 (22), 229 (6.5), 228 (16), 227 (100), 226 (13), 225 (65), 211 (9), 210 (10), 209 (8), 177 (12), 165 (15), 153 (10), 152 (14), 151 (37), 135 (57), 121 (15), 77 (9), 45 (5), 32 (4).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S (344.4) Ber. C 66.26 H 5.85 S 9.31 Gef. C 66.30 H 5.80 S 9.13

*Spiro[thietan-2,9'-xanthen]-3-carbonsäure-methylester (17)*

a) Die Mischung aus 1.50 g (7.08 mmol) **6**, 10.0 ml (113 mmol) Acrylsäure-methylester und 90 ml Benzol setzt man 128 h der 4045–4078 Å-Strahlung aus und destillierte i. Vak. zur Trockene. Das NMR-Spektrum des kristallinen Rückstands (2.11 g) zeigte nur die Absorptionen des Cycloaddukts **17**. Aus Methanol 1.43 g (68%) farblose Schuppen mit Schmp. 134.5 bis 135°C.

b) Ein Ansatz mit 0.212 g (1.00 mmol) **6**, 4.00 ml (45.2 mmol) Acrylsäure-methylester und 4.0 ml Benzol bestrahlte man 30 h mit 5890 Å-Licht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Eindampfrückstands war mit obigem Spektrum identisch.

UV(Dioxan):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 298 (3.69), 243 \text{ nm} (4.08)$ . — IR(KBr): Aromat. C—H 3060, 3025; aliph. C—H 2953, 2915, 2875, 2840; C=O 1733; arom. C=C 1595, 1568, 1473; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 744, 760, 738 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 6.87 (s, OCH_3), 6.87 (t, J = 9.0 \text{ Hz}, 1H), 6.29 (t, J = 9.0 \text{ Hz}, 1H), 5.69 (t, J = 9.0 \text{ Hz}, 1H), 3.08-2.71 (m, 6 \text{ arom. H}), 1.88-1.62 (m, 2 \text{ arom. H})$ . — MS:  $m/e = 300 (1.8\%), 299 (3.8), 298 (20, M^+), 283 (1), 267 (3), 252 (4), 239 (8), 238 (24), 237 (12), 221 (12), 214 (8), 213 (20), 212 (100), 206 (6), 205 (14), 194 (9), 181 (6), 168 (7), 152 (3), 139 (6), 119 (4), 55 (5), 32 (11)$ .

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (298.4) Ber. C 68.43 H 4.73 S 10.75 Gef. C 68.23 H 4.72 S 10.90

Photolyse von **17**: 0.250 g (0.84 mmol) **17** in 60 ml absol. Äther bestrahlte (3000 Å, Quarzrohr mit Kühlfinger) man 130 min, engte die hellgelbe Lösung i. Vak. ein und trennte den Rückstand auf der Kieselgelplatte mit Benzol in zwei Zonen. Die obere Zone enthielt 60.9 mg (24%) der Dehydroverbindung **19**, farblose Nadeln (Methanol) mit Schmp. 124–125°C. Eine unmittelbar darunter liegende Bande erbrachte 93.6 mg (44%) **18**, gelbstichige Nadeln (Methanol), Schmp. 85–85.5°C.

*9-Xanthenyldenessigsäure-methylester (18)*: IR (KBr): C=O 1710; C=C 1611; arom. C=C 1598, 1580; C—O 1166, 1142; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 769, 748 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 6.31 (s, OCH_3), 3.89 (s, 1H), 3.06-2.52 (m, 6 \text{ arom. H}), 2.44-1.70 (m, 2 \text{ arom. H})$ . — MS:  $m/e = 254 (2.5\%), 253 (20), 252 (100, M^+), 251 (11), 238 (1.5), 237 (5), 223 (1.5), 222 (15), 221 (100), 197 (2.3), 196 (16.5), 195 (8), 194 (52), 193 (2.1), 192 (1.7), 181 (4.6), 180 (2), 166 (2.5), 165 (18), 164 (3.7), 163 (7.3), 152 (1.9), 139 (5.4), 126 (4.2), 111 (2.7), 110.5 (8), 82.5 (3.6), 82 (2.5)$ .

*2H-[1]Benzothiopyrano[5,4-bc][1]benzopyran-1-carbonsäure-methylester (19)*: IR (KBr): Aromat. C—H 3075, 3050; aliph. C—H 2980, 2940, 2920; C=O 1708; C=C 1614; arom. C=C 1589, 1559; C—O 1258, 1238; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*o*-disubst.)-Wagging 753; C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(1,2,3-trisubst.)-Wagging (?) 781, 802, 728 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 6.32 (s, 5H), 3.20-2.58 (m, 7 \text{ arom. H})$ . In Benzol  $\tau = 6.65 (s, OCH_3), 6.49 (s, CH_2)$ . — MS:  $m/e = 298 (2.7\%), 297 (8.6), 296 (41, M^+), 295 (11), 283 (2.6), 282 (7), 281 (37.6), 265 (5.1), 263 (5.9), 239 (5.5), 238 (17.6), 237 (100), 236 (8.3), 235 (3.7), 208 (4.4), 205 (10), 176 (1.8), 163 (2.7), 118.5 (3.7), 104 (5.6), 91 (2.2), 32 (1)$ .

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (296.4) Ber. C 68.90 H 4.08 S 10.82 Gef. C 69.00 H 4.16 S 10.49

*2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-3-thietanarbonitril (20)*

a) Nach 50stdg. Bestrahlung (5890 Å) von 0.500 g (1.94 mmol) **1b**, 5.00 ml (76.6 mmol) frisch dest. Acrylnitril und 100 ml Benzol erzielte man eine farblose Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. <sup>1</sup>H-NMR-Sichtung verriet nur die Anwesenheit von **20**. Die Reinigung des Rohöls auf der Kieselgelplatte mit Benzol/5% Essigester lieferte 0.503 g (83%) farbloses Öl.

b) Wurde die Lösung aus 0.258 g (1.00 mmol) **1b**, 5.00 ml (76.6 mmol) Acrylnitril und 5.0 ml Benzol 96 h bei 14°C belichtet (5890 Å), so zeigte der Eindampfrückstand ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie bei a).

IR (Film): Aromat. C—H 3065, 3000; aliphatic. C—H 2950, 2930, 2905, 2835; C≡N 2235; aromat. C=C 1604, 1575, 1505; C—O 1244; starke Banden bei 1294, 1173, 1028; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*p*-disubst.)-Wagging 824 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 6.78 (Quintett, *J* = 9.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.24 (t, *J* = 9.0 Hz, CH), 6.30 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 3.33–2.89, 3.27–2.41 (2m, 2 AA'BB', 2 *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS: *m/e* = 313 (2%), 312 (3.8), 311 (16, M<sup>+</sup>), 278 (6), 266 (15), 265 (76), 259 (20), 258 (100), 250 (7), 227 (17), 225 (27), 210 (6), 190 (7), 178 (5), 152 (5), 151 (11), 135 (10), 91 (5), 78 (57), 77 (13), 74 (32), 59 (49), 53 (5.6), 46 (10), 32 (61), 31 (76).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (311.4) Ber. C 69.43 H 5.50 N 4.50 S 10.30

Gef. C 68.96 H 5.64 N 4.31 S 10.19

[523/73]