

Organische Schwefelverbindungen, VII¹⁾

Photochemische α -Spaltung von Thiobenzoensäure-*S-p*-tolylestern in Lösung

Jürgen Martens²⁾ und Klaus Praefcke*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 18. Februar 1974

Bei der Photolyse von Tolylestern **1** donatorsubstituierter Thiolbenzoensäuren werden die S-Aroyl-Bindungen gespalten. Die durch α -Spaltung gebildeten Aroyl- und Thiylradikale stabilisieren sich durch Aldehyd- (**2**) bzw. Disulfidbildung (**4**). In drei Fällen entstehen auch Benzile (**3**). Thia-Photo-Fries-Umlagerungen werden nicht beobachtet. Photopolymerisationen von Vinylmonomeren im Film und im Block werden durch die untersuchten α -Ketosulfide **1** initiiert.

Organosulfur Compounds, VII¹⁾

Photochemical α -Cleavage of *S-p*-Tolyl Thiobenzoates in Solution

By photolysis of some tolylestere **1** of donorsubstituted thiobenzoic acids the S-aryloxy bonds are cleaved. Aroyl and thiyl radicals, formed through α -cleavage, are stabilized by aldehyde (**2**) and disulfide formation (**4**). In three cases, benzils (**3**) are also formed. Thia-photo-Fries rearrangements are not observed. Photopolymerizations of vinyl monomers in film and in block are initiated by the studied α -ketosulfides **1**.

In Fortführung unserer Arbeiten über die Reaktionen elektronenangeregter Thiobenzoensäure-*S*-arylester (Diaryl- α -ketosulfide) in Lösung^{1,3,4)} haben wir das photochemische Verhalten einiger substituierter Thiobenzoensäure-*S-p*-tolylester **1** mit elektronenspendenden Substituenten untersucht.

Da die *S*-Ester **1a** – **i** unter Elektronenstoß leicht unter α -Spaltung fragmentieren^{5,6)} [$M^+ < 2\%$ des Basispeaks: $(M - STol)^+$], ist angesichts wiederholt beobachteter Analogie im photochemischen und massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten bei anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse — offenkettigen^{1,3,4,7)}

¹⁾ VI. Mitteil.: J. Martens und K. Praefcke, Tetrahedron **30** (1974), im Druck.

²⁾ Teil der am 31. 8. 1973 eingereichten Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin, und neuere Ergebnisse.

³⁾ K. Praefcke, Tetrahedron Lett. **1973**, 973.

⁴⁾ H. Schwarz, K. Praefcke und J. Martens, Tetrahedron **29**, 2877 (1973).

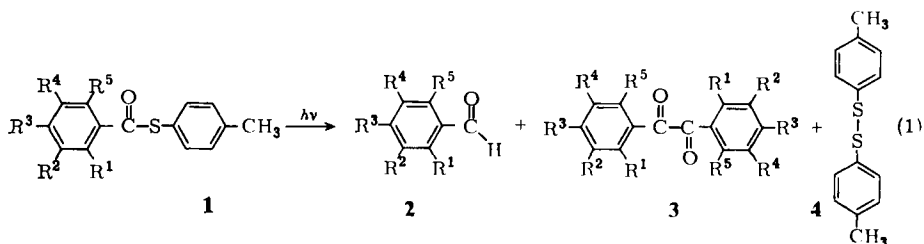
⁵⁾ J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, Org. Mass Spectrom. **8**, 317 (1974).

⁶⁾ M. Lonitz, J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und B. Steiner, Liebigs Ann. Chem. **1974**, im Druck.

⁷⁾ Y. Ogata, K. Tckagi und Y. Tckayuzagi, J. C. S. Perkin I **1973**, 1244.

und cyclischen⁸⁾ Thioestern — bei UV-Bestrahlung α -Spaltung (Homolyse der S-Aroyl-Bindung) zu erwarten. Hierbei interessierte uns die Frage, welche Stabilisierung die durch Bruch der S-Aroyl-Bindung gebildeten freien Radikale, insbesondere die 2-substituierten Aroylradikale, erfahren. Bei letzteren wäre eine intramolekulare Wasserstoffübertragung aus der Nachbargruppe (Methyl, Methoxy bzw. Methylthio) unter Aldehydbildung denkbar.

Belichtet man Lösungen der S-Ester **1a–c** in Benzol, so erhält man nach säulen-chromatographischer Aufarbeitung die entsprechenden Benzaldehyde **2a–c**, Benzile **3a–c** und das Disulfid **4** in den in der Tabelle zum Reaktionsschema (1) angegebenen Ausbeuten.



1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	2 Ausb. % ^{a)}	3 Ausb. % ^{a)}	4 Ausb. % ^{a)}
a	OCH ₃	H	H	H	H	63	9	42
b	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	78	17	+ ^{c)}
c ^{b)}	SCH ₃	H	H	H	H	35	12	47
d	H	H	OCH ₃	H	H	92	—	46
e	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H	92	—	+ ^{c)}
f	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	86	—	39
g ^{b)}	OCH ₃	H	H	H	OCH ₃	64	—	40
h ^{b)}		H	H	H	H	—	—	30
i ^{b)}	CH ₃	H	H	H	H	—	—	+ ^{c)}

a) Bezogen auf die eingesetzte, nicht auf die umgesetzte Menge **1**.

b) Nicht umgesetzt zurückerhalten wurden von: **1c** 53%, **1g** 31%, **1h** 55% und **1i** 93%.

c) Nur dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen, nicht kristallin erhalten.

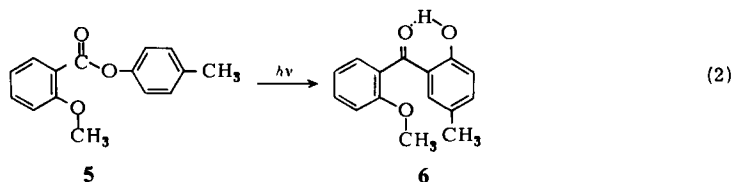
Die Photolyse von **1d–g** ergibt dagegen keine Benzile, sondern nur die entsprechenden Benzaldehyde **2d–g** und das Disulfid **4**. Die UV-Bestrahlung von **1h** und **1i** führt zu Gemischen, aus denen nur Ausgangsverbindungen (**1h** bzw. **1i**) und **4** isoliert bzw. nachgewiesen werden. Ob die hohe Stabilität von **1i** (93% werden zurück-erhalten) in der denkbaren, die α -Spaltung überspielenden Photoenolisierung zu suchen ist, wird von uns zur Zeit untersucht.

⁸⁾ W. Küsters und P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2383 (1973); W. Schroth, H. Bahn und R. Zschernitz, Z. Chem. **13**, 424 (1973).

Trotz sorgfältiger Suche haben wir in den Reaktionsprodukten der UV-Bestrahlungen der α -Ketosulfide **1a**–**i** keine Thia-Photo-Fries-Verbindungen nachweisen können. Dieser Befund steht im Einklang mit Berichten über Photolysen anderer *S*-Ester^{1,9)} und scheint für Thiocarbonsäure-*S*-arylester allgemeingültig zu sein.

Unsere Untersuchung hat ferner ergeben, daß die bei UV-Bestrahlung durch α -Spaltung aus **1a**, **1b**, **1c**, **1e** und **1g** erzeugten 2-methoxy- bzw. 2-methylthiosubstituierten Aroylradikale keine Neigung zu intramolekularen Wasserstoffabstraktionen aus den *ortho*-ständigen Substituenten zeigen. Entsprechende Reaktionsprodukte haben wir nicht isolieren können.

Wie ein Modellversuch gezeigt hat (Schema 2), wird auch die Photo-Fries-Umlagerung der Sauerstoffanaloge zu **1** durch einen *ortho*-Methoxysubstituenten im Aroylteil in z. B. **5** nicht gestört¹⁰⁾. Das in 53proz. Ausbeute erhaltene Benzophenonderivat **6** ist das einzige isolierbare, definierte Produkt dieser Photoreaktion in Benzol¹¹⁾.



Da das verwendete Solvens Benzol als schlechter Wasserstofflieferant bei Radikalreaktionen für die Aldehydbildung nach Schema (1) nur schwer verantwortlich zu machen ist, muß angenommen werden, daß der notwendige Wasserstoff in erheblichem Maße oder gar ausschließlich aus **1** selbst stammt. Eine UV-Bestrahlung von **1e** in [D₆]Benzol hat in der Tat 39% isolierten [H]Benzaldehyd **2e** ergeben. Das Massenspektrum dieses so erhaltenen **2e** zeigt keine Spur von D₁.

Eine Möglichkeit zur Wasserstoffübertragung ist in nachstehendem Reaktionsschema (3) formuliert.

Unmittelbare Anhaltspunkte für das intermediäre Auftreten von **7** haben wir zur Zeit noch nicht, wenn man von den relativ niedrigen Ausbeuten an **4** und Polymerisationsprodukten absieht, als deren Quelle allerdings das mit Sicherheit sehr instabile Thioketon **7** vorstellbar wäre¹²⁾.

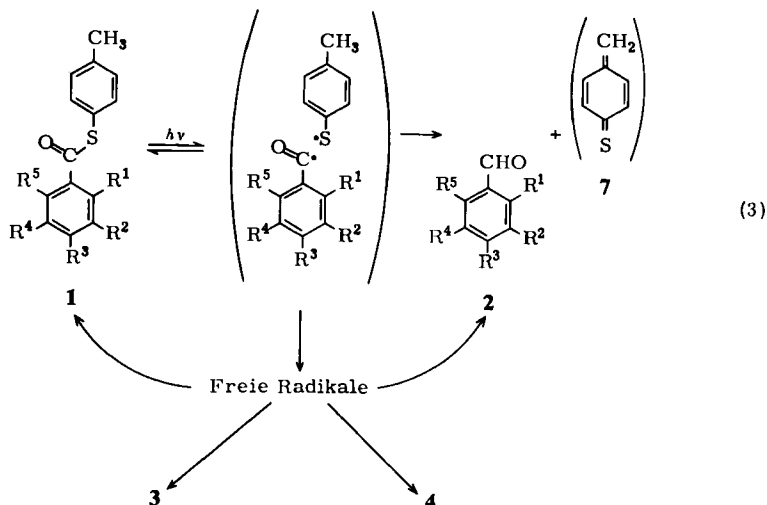
Photolytische CIDNP-Messungen am Beispiel von **1e** haben kein positives Ergebnis erbracht, da die Zerfallsgeschwindigkeit zu klein ist; chemisch induzierte dynamische

9) E. Block, Quart. Rept. Sulfur Chem. **4**, 237 (1969), dort S. 293; H.-G. Heine und W. Metzner, Liebigs Ann. Chem. **724**, 223 (1969); J. R. Grunwell, Chem. Commun. **1969**, 1437; D. Bellus, Advan. Photochem. **8**, 109 (1971), dort S. 110; J. R. Grunwell, N. A. Marron und S. F. Hanhan, J. Org. Chem. **38**, 1559 (1973).

10) Auch beim 2-(Methylsulfonyl)benzoesäure-*p*-tolylester wird normale Photo-Fries-Umlagerung beobachtet, vgl. l. c.¹⁾

11) Benzoesäure-*p*-tolylester liefert bei nur 17proz. Umsatz in Benzol das entsprechende Photo-Fries-Produkt in einer Ausb. von 53%; vgl. R. A. Finnegan und J. J. Mattice, Tetrahedron **21**, 1015 (1965).

12) Das *ortho*-Isomere zu **7** polymerisiert unter gleichen photolytischen Bedingungen außerordentlich leicht, vgl. G. Jacqmin, J. Nasielski, G. Billy und M. Remy, Tetrahedron Lett. **1973**, 3655. Als weitere Reaktionsmöglichkeit der Thylylradikale unter Bildung von Polymeren s. Y. Schaafsma, A. F. Bickel und E. C. Kooyman, Tetrahedron **10**, 76 (1960).



Kernpolarisation ist nur zu erwarten, wenn die Quantenausbeute von Photoreaktionen größer als ca. $5 \cdot 10^{-2}$ ist¹³⁾. Die Abwesenheit von CIDNP bedeutet jedoch nicht unbedingt die Abwesenheit von Radikalen.

Die Analogie im photochemischen Verhalten der Thiobenzoessäure-S-arylester **1** (Schema 1) mit Benzoin-alkyläthern (Konstitution wie **1** mit $R^1 - R^5 = H$, jedoch $CR(OR)$ statt S)¹⁴⁾ hat uns veranlaßt, die **1**-Vertreter auf ihre Eignung als Initiatoren für Photopolymerisationen zu überprüfen. Dabei hat sich bestätigt, daß *S*-Ester vom Typ **1** in Konzentrationen von z. B. 0.01–2.5% die Photopolymerisation von Vinylmonomeren (z. B. Acrylsäure-äthylester) und Polyestern (ungesättigte Polyester/Styrol) im Block und im Film (Schichtdicke 500 μm) bei Verwendung von Quecksilberhochdruckbrennern starten.

Die Qualität dieser Polymerisate ist allerdings nicht vergleichbar mit denen, die mittels Benzoin-alkyläthern als Photoinitiatoren erhältlich sind; die Materialien sind zwar farblos, jedoch brüchig und nicht durchpolymerisiert, Nachteile, die auf die Mitwirkung der Thiylradikale zurückzuführen sein dürften.

Der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen. Den Direktoren Dr. H. Schnell und Dr. H. Rudolph, Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen, danken wir für Eignungsprüfungen von Diaryl- α -ketosulfiden als Photoinitiatoren, Herrn Prof. Dr. H. Fischer, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für die CIDNP-Messungen und Frau Dr. U. Faass, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, für die Elementaranalysen.

¹³⁾ H. Fischer, Privatmittel.

¹⁴⁾ H.-G. Heine, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3411 und 4755; H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz und H. Rudolph, *Angew. Chem.* **84**, 1032 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 974 (1972).

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 9, die Massenspektren (in Klammern sind die Verdampfungstemperaturen angegeben) mit dem Varian MAT CH 7 bzw. 711 (Hochauflösungen mit dem CH 711) bei 70 eV Ionisierungsenergie und die NMR-Spektren (δ -Skala), wenn nicht anders angegeben, mit dem Varian A 60 oder DP 60 gegen TMS als Referenz aufgenommen. Die Schmelzpunkte, im Kupferblock bestimmt, sind unkorrigiert.

Die Darstellung der α -Ketosulfide **1a**–**i** erfolgte nach üblichem Verfahren aus den entsprechenden Säurechloriden und *p*-Thiokresol bzw. *p*-Kresol zur Synthese von **5** in absol. Äther/Pyridin.

2-Methoxythiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1a): Ausb. bei 0.3 M Ansatz 90%. Schmp. 61°C (farblose Kristalle aus wäbr. Äthanol). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1659, 1700, ν_{OCH_3} 2820 cm⁻¹; — MS⁶¹ (50°C): *m/e* 258 (< 1%, M⁺), 135 (100%), 123 (10%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.78–7.88 (8H), OCH₃ s 3.88 (3H), Ar—CH₃ s 2.35 ppm (3H).

C₁₅H₁₄O₂S (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46 S 12.42 Gef. C 70.18 H 5.44 S 12.41

2,3-Dimethoxythiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1b): Ausb. bei 0.15 M Ansatz 84%. Schmp. 73–74°C (farblose Kristalle aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1695 cm⁻¹; — MS (60°C): *m/e* 288 (< 1%, M⁺), 165 (100%), 123 (6%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.97–7.43 (7H), OCH₃ 2 s 3.83 (3H) und 3.93 (3H), Ar—CH₃ s 2.35 ppm (3H).

C₁₆H₁₆O₃S (288.4) Ber. C 66.65 H 5.59 S 11.12 Gef. C 66.49 H 5.77 S 11.04

2-(Methylthio)thiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1c): Ausb. bei 0.15 M Ansatz 80%. Schmp. 111°C (farblose Kristalle aus Aceton/Wasser). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1679 cm⁻¹; — MS⁶¹ (20°C): *m/e* 274 (< 1%, M⁺), 151 (100%), 123 (14%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 7.22 bis 8.20 (8H), SCH₃ und Ar—CH₃ 2 s 2.37 und 2.40 ppm (6H).

C₁₅H₁₄O₂S (274.4) Ber. C 65.66 H 5.12 S 23.37 Gef. C 66.06 H 5.20 S 23.43

4-Methoxythiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1d): Ausb. bei 0.15 M Ansatz 82%. Schmp. 66–67°C (farblose Kristalle aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1680, ν_{OCH_3} 2835 cm⁻¹; — MS (70°C): *m/e* 258 (< 2%, M⁺), 135 (100%), 123 (3%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.79–8.02 (8H), OCH₃ s 3.78 (3H), Ar—CH₃ s 2.35 ppm (3H).

C₁₅H₁₄O₂S (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46 S 12.42 Gef. C 70.03 H 5.63 S 12.23

2,4-Dimethoxythiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1e): Ausb. bei 0.07 M Ansatz 91%. Schmp. 81–82°C (farblose Kristalle aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1650, 1690, ν_{OCH_3} 2820 cm⁻¹; — MS (70°C): *m/e* 288 (< 1%, M⁺), 165 (100%), 123 (9%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.44–7.95 (7H), OCH₃ 2 s 3.82 (3H) und 3.92 (3H), Ar—CH₃ s 2.37 ppm (3H).

C₁₆H₁₆O₃S (288.4) Ber. C 66.65 H 5.59 S 11.12 Gef. C 65.98 H 5.56 S 10.63
Hochauflösung (M⁺): Ber. 288.0820 Gef. 288.0822

3,5-Dimethoxythiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1f): Ausb. bei 0.07 M Ansatz 93%. Schmp. 52–53°C (farblose Prismen aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1680, ν_{OCH_3} 2817 cm⁻¹; — MS (50°C): *m/e* 288 (< 2%, M⁺), 165 (100%), 123 (26%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.59–8.25 (7H), OCH₃ s 3.95 (6H), Ar—CH₃ s 2.37 ppm (3H).

C₁₆H₁₆O₃S (288.4) Ber. C 66.65 H 5.59 S 11.12 Gef. C 66.48 H 5.72 S 10.98

2,6-Dimethoxythiobenzoessäure-S-p-tolyylester (1g): Ausb. bei 0.15 M Ansatz 53%. Schmp. 102°C (farblose Nadeln aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1695, ν_{OCH_3} 2830 cm⁻¹; — MS (80°C): *m/e* 288 (< 1%, M⁺), 165 (100%), 123 (6%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.54 bis 7.45 (7H), OCH₃ s 3.80 (6H), Ar—CH₃ s 2.35 ppm (3H).

C₁₆H₁₆O₃S (288.4) Ber. C 66.65 H 5.59 S 11.12 Gef. C 66.76 H 5.61 S 10.70

2-Acetoxythiobenzoensäure-S-p-tolylolester (1h): Ausb. bei 0.35 M Ansatz 61%. Schmp. 92 bis 93°C (farblose Nadeln aus Methanol/Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{\text{CO-O}}$ 1775, $\nu_{\text{CO-S}}$ 1690 cm⁻¹; — MS⁶) (40°C): *m/e* 286 (< 2%, M⁺), 163 (65%), 123 (9%), 121 (100%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 7.02–8.12 (8H), Acetyl und Ar—CH₃ 2 s 2.28 (3H) und 2.38 ppm (3H).

C₁₆H₁₄O₃S (286.3) Ber. C 67.11 H 4.93 S 11.20 Gef. C 67.12 H 5.12 S 10.89

2-Methylthiobenzoensäure-S-p-tolylolester (1i): Ausb. bei 0.15 M Ansatz 85%. Schmp. 71 bis 72°C (farblose Kristalle aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm⁻¹; — MS⁶) (20°C): *m/e* 242 (< 1%, M⁺), 123 (4%), 119 (100%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 7.17–8.17 (8H), Ar—CH₃ 2 s 2.50 (3H) und 2.59 ppm (3H).

C₁₅H₁₄OS (242.3) Ber. C 73.35 H 5.82 S 13.23 Gef. C 73.42 H 5.80 S 13.20

2-Methoxybenzoensäure-p-tolylolester (5): Quantitative Ausb. bei 0.3 M Ansatz. Schmp. 47°C (farblose Kristalle aus Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1752 cm⁻¹; — MS (40°C): *m/e* 242 (5%, M⁺), 135 (100%), 107 (11%); — NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.83–8.04 (8H), OCH₃ s 3.87 (3H), Ar—CH₃ s 2.34 ppm (3H).

C₁₅H₁₄O₃ (242.3) Ber. C 74.92 H 5.82 Gef. C 74.80 H 5.77

Photolyse der S-Ester 1a–i: 0.01 M trockene, benzolische Lösungen (vereinzelt Benzol, Uvasol für die Spektroskopie der Firma E. Merck, Darmstadt, das über Natrium destilliert worden war) von **1a–i** wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe des Typs Philips HPK 125 W durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarzglas bzw. Solidexglas (im Falle **1c** und **1e**) unter Stickstoff (reinst) und magnetischem Rühren bei ca. 20°C ca. 70 h bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Erwärmen im Rotavapor abgedampft und die verbliebenen, fast schwarzen, sehr viskosen Öle an je 100 bis 150 g Kieselgel (\varnothing 0.15 bis 0.3 mm) chromatographiert. Im Durchschnit wurde jedes Rohprodukt in nachstehender Reihenfolge eluiert mit: 1) 4–5 Litern Benzin (30–70°C), zur Abrennung des Disulfides **4** und nicht näher charakterisierter gelber Öle, 2) 2–3.5 Litern Benzin (30–70°C)/Benzol (1:1) zur Abtrennung von Ausgangsverbindung und/oder der Aldehyde, sowie 3) 1.5–3 Litern Benzol, gegebenenfalls zur Gewinnung restlichen Aldehydes bzw. im Falle der Photolyse von **1a–c** zur Isolierung der Benzile **3a–c**. Mit dieser Arbeitsweise wurden in angegebener Reihenfolge erhalten:

1) Aus **1a**: 520 mg (42%) **4**: Schmp. 46°C (Lit.¹⁵) 47°C), Mischprobe; 760 mg nicht näher charakterisiertes, gelbes Öl; 840 mg (63%) **2a**: Schmp. 35°C (Lit.¹⁶) 35°C), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1665, 1695 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): CO—H s 10.47 (1H), Ar—H m 6.78–7.92 (4H), OCH₃ s 3.90 ppm (3H); 120 mg (9%) **3a**: Schmp. 126°C (Lit.¹⁷) 130°C), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1685, ν_{OCH_3} 2820 cm⁻¹, MS (50°C): *m/e* 270 (5%, M⁺), 136 (9%), 135 (100%), 92 (6%), 78 (15%), 58 (23%) und 43 (66%), NMR (CDCl₃): Ar—H m 6.67–8.13 (8H), OCH₃ s 3.55 ppm (6H).

2) Aus **1b**: zunächst gelbes, dünnflüssiges Öl, in dem mit DC **4** nachweisbar ist; 1.29 g (78%) **2b**: Schmp. 53°C (Lit.¹⁸) 52–53°C), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1695 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): CO—H s 10.42 (1H), Ar—H m 7.01–7.47 (3H), OCH₃ 2 s 3.7 (3H) und 3.87 ppm (3H); 280 mg (17%) **3b**: Schmp. 145°C (Lit.¹⁹) 144.9–145.4°C, korrr.), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1670 cm⁻¹, MS (120°C): *m/e* 330 (M⁺), NMR (CDCl₃): Ar—H m 7.17–7.83 (6H), OCH₃ 2 s 3.68 (6H) und 3.93 ppm (6H).

¹⁵) I. M. Dawson, A. Mcl. Mathieson und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1948, 322.

¹⁶) H. Voswinkel, Ber. Deut. Chem. Ges. 15, 2021 (1882).

¹⁷) A. Schönberg und O. Kraemer, Ber. Deut. Chem. Ges. 55, 1174 (1922).

¹⁸) F. Noelting, Ann. Chim. (Paris) (8) 19, 476 (1910).

¹⁹) J. L. Hartwell und S. R. Kornberg, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1606 (1945).

3) *Aus 1c*: 590 mg (47%) **4**: Schmp. 46°C, Mischprobe; 250 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl; 1.94 g gelbes Öl, aus dem in der Tiefkühltruhe 1.30 g (53%) **1c** auskristallisieren (Mischprobe), weiter enthält diese Fraktion 530 mg (35%) **2c** als farbloses Öl, IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm⁻¹ (Lit.²⁰ IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm⁻¹), NMR (CDCl₃): CO—H s 10.20 (1H), Ar—H m 7.17—7.81 (4H), SCH₃ s 2.43 ppm (3H); 180 mg (12%) **3c**: Schmp. 131°C (gelbe Prismen aus Äther), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm⁻¹, MS (80°C): *m/e* 302 (M⁺), 151 (100%), NMR (CCl₄, Varian XL 100): Ar—H m 7.12—7.82, SCH₃ s 2.34 ppm, Protonenverhältnis 4:3.

C₁₆H₁₄O₂S₂ (302.4) Ber. C 63.55 H 4.67 S 21.21 Gef. C 63.27 H 4.62 S 21.20

4) *Aus 1d*: 560 mg (46%) **4**: Schmp. 46°C, Mischprobe; 630 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl; 1.25 g (92%) **2d** als farbloses Öl (Lit.²¹ Sdp. 248°C, korrr.), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): CO—H s 9.85 (1H), Ar—H m 6.85—7.85 (4H, AA'BB'-Quartett), OCH₃ s 3.84 ppm (3H).

5) *Aus 1e*: Zunächst gelbes Öl, in dem mit DC **4** nachweisbar ist; 430 mg braunes, nicht charakterisiertes Öl; 1.52 g (92%) **2e**: Schmp. 69°C (Lit.²² 68—69°C), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1684 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): CO—H s 10.25 (1H), Ar—H m 6.39—7.83 (3H), OCH₃ 2 s 3.83 (3H) und 3.87 ppm (3H).

6) *Aus 1f*: 480 mg (39%) **4**: Schmp. 46°C, Mischprobe; 280 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl; 1.42 g (86%) **2f**: Schmp. 46°C (Lit.²³ 45—46°C), IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1697 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): CO—H s 9.93 (1H), Ar—H m 6.67—7.34 (3H), OCH₃ s 3.87 ppm (6H).

7) *Aus 1g*: 490 mg (40%) **4**: Schmp. 46°C, Mischprobe; 210 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl; 890 mg (31%) **1g**, Mischprobe; 1.07 g (64%) **2g**: Schmp. 96°C (Lit.²⁴ 97—99°C), IR (CCl₄): ν_{OCH_3} 2835, $\nu_{\text{C=O}}$ 1690, 1775 cm⁻¹, NMR (CDCl₃): CO—H s 10.52 (1H), Ar—H m 6.62—7.57 (3H), OCH₃ s 3.87 ppm (6H).

8) *Aus 1h*: 370 mg (30%) **4**: Schmp. 46°C, Mischprobe; 175 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl; 1.60 g (55%) **1h**: Mischprobe; 700 mg rotbraunes, viskoses, nicht charakterisiertes Öl.

9) *Aus 1i*: 300 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl, in dem **4** durch DC nachweisbar ist; 2.25 g (93%) **1i**: Mischprobe.

Photolyse von 1e in Hexadeuteriobenzol: 576 mg (2.00 mmol) **1e** wurden in 15 ml Hexadeuteriobenzol (Uvasol der Firma Merck, durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriert) unter Stickstoff (reinst) bei 20°C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W von Philips durch Solidexglas bestrahlt. Nach oben beschriebener Aufarbeitung des braunen Rohproduktes (620 mg) isoliert man in folgender Reihenfolge 200 mg gelbes Öl, das nach DC **4** enthielt, 50 mg **1e**: Mischprobe; 130 mg (39%) **2e**: Schmp. 69°C (Lit.²² 68—69°C), NMR (CDCl₃): identisch mit NMR-Spektrum des bei UV-Bestrahlung von **1e** in Benzol erhaltenen **2e**.

Photolyse von 5: Wie für **1a**—**i** beschrieben, wurden 4.84 g (0.02 mol) **5** in 1 Liter Benzol 72 h durch Quarzglas bestrahlt und aufgearbeitet. Mit 1.5 Litern Benzin (30—70°C)/Benzol (4:1) eluierte man 420 mg gelbes, nicht charakterisiertes Öl. Weitere 3 Liter eluierten 2.56 g (53%) gelbes, sehr viskoses Öl: *2-Hydroxy-2'-methoxy-5-methylbenzophenon* (**6**), IR (CCl₄): ν_{OH} um 3000 (breit), $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm⁻¹; MS (Raumtemp.): *m/e* 242 (M⁺), 135, 108, 107; —NMR (CDCl₃): OH s 12.23 (1H), Ar—H m 7.03—7.83 (7H), OCH₃ s 3.95 (3H), Ar—CH₃ s 2.38 ppm (3H).

C₁₅H₁₄O₃ Ber. 242.0943 Gef. 242.0929

²⁰) B. Eistert, W. Schade und H. Selzer, Chem. Ber. **97**, 1470 (1964).

²¹) W. H. Perkin, J. Chem. Soc. **55**, 549 (1889).

²²) F. Tiemann und A. Parrisius, Ber. Deut. Chem. Ges. **13**, 2354 (1880).

²³) F. Mauthner, J. Prakt. Chem. (2) **100**, 176 (1919).

²⁴) I. Matsumoto und K. Nakagawa, Yakagaku Zasshi **82**, 763 (1962) [C. A. **58**, 2461 h (1963)].