

## [2 + 2]-Photocycloadditionen aromatischer Thioncarbonate an Alkene und Diene<sup>1)</sup>

Hans Gotthardt\* und Monika Listl

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

Eingegangen am 12. März 1974

*O,O*-Diphenyl-thiocarbonat (**1**) und *O,O*-*o*-Phenylen-thiocarbonat (**5**) cycloaddieren bei Belichtung an das symmetrische 2,3-Dimethyl-2-buten unter Bildung der Thietane **2** bzw. **6**. Die analoge Umsetzung von **1** mit der unsymmetrisch substituierten CC-Doppelbindung des 2-Methyl-2-butens erfolgt regiospezifisch zum Thietan **4**, das sich vermutlich von der energetisch günstigsten biradikalischen Triplett-Zwischenstufe ableitet. Die lichtinduzierten Reaktionen von **1** und **5** mit Tetramethylallen führen ebenfalls regiospezifisch zu den 4-Isopropylidenthietanen **7** bzw. **8**. Weiterhin vereinigt sich **1** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nach dem [2 + 2]-Photocycloadditionsschema unter Bildung des 3-Isopropenylthietans **9**. Spektroskopische Daten erlauben die Sicherung der Thietan-Konstitutionen.

### [2 + 2]-Photocycloaddition Reactions of Aromatic Thioncarbonates with Alkenes and Dienes<sup>1)</sup>

*O,O*-Diphenyl thiocarbonate (**1**) and *O,O*-*o*-phenylene thiocarbonate (**5**) combine under the influence of light with the symmetrically substituted 2,3-dimethyl-2-butene with formation of the thietanes **2** and **6**, respectively. The analogous reaction of **1** with the unsymmetrically substituted CC-double bond of 2-methyl-2-butene regiospecifically yields the thietane **4**, which presumably derives from the energetically most favourable diradicalic triplet intermediate. Likewise the light-induced reactions of **1** and **5** with tetramethylallene yield the 4-isopropylidenethietanes **7** and **8**, respectively. Furthermore, **1** combines with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene with formation of the 3-isopropenylthietane **9** as a result of a [2 + 2]-photocycloaddition reaction. The thietane structures follow from spectroscopic data.

Die bereits mit sichtbarem Licht induzierten [2 + 2]-Cycloadditionen von Diarylthio- ketonen<sup>2)</sup> und Thiophosgen<sup>3)</sup> an olefinische Substrate bieten einen einfachen, präparativ ergiebigen Syntheseweg in die Thietan-Reihe. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über die Photochemie zahlreicher Thione testeten wir auch aromatische Thioncarbonate auf ihre Bereitschaft zur intermolekularen [2 + 2]-Photocycloaddition.

Über die bisher erzielten Ergebnisse auf diesem Gebiet wird nachstehend berichtet.

### A. Thietane aus aromatischen Thioncarbonaten und Alkenen

Beispielsweise präsentiert *O,O*-Diphenyl-thiocarbonat (**1**) im UV-Spektrum (Dioxan) bei 328 nm den überlappingsverbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 46.5 \text{ Liter}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ . Dagegen befindet sich die

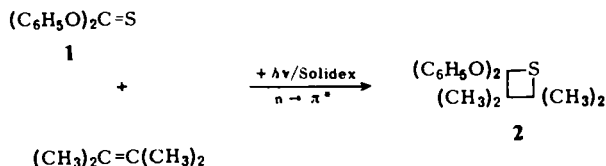
<sup>1)</sup> Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt und M. Listl, Tetrahedron Lett. 1973, 2849.

<sup>2)</sup> H. Gotthardt, Chem. Ber. 107, 1856 (1974), und dort zitierte Literatur.

<sup>3)</sup> H. Gotthardt, Tetrahedron Lett. 1973, 1221; Chem. Ber. 107, 2544 (1974), vorstehend.

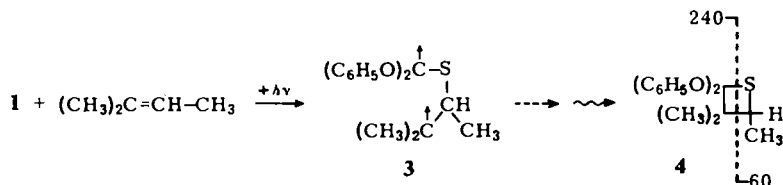
Schulter des langwelligsten, erlaubten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 267 nm. Durch Bestrahlung mit UV-Licht eines Quecksilber-Mitteldruckbrenners unter Benutzung eines Solidexglas-Filters gelingt somit eine selektive Anregung von **1** in den  ${}^1(n, \pi^*)$ -Zustand. — Welches reaktive Verhalten entfaltet wohl **1** bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung in Gegenwart olefinischer Substrate?

99% kristallines 3,3,4,4-Tetramethyl-2,2-diphenoxythietan (**2**) war zum Beispiel das Ergebnis der Belichtung einer entgasten benzolischen Lösung aus **1** (0.13 M) und 2,3-Dimethyl-2-buten (0.34 M).



Die Konstitution **2** sicherte man auf spektroskopischem Wege. Das  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte beispielsweise die vier Methylene als zwei Singulets bei  $\tau = 8.62$  und  $8.55$ . Auch die im Massenspektrum erschienenen Fragment-Ionen bei  $m/e$  240 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ ), 230 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ) und 84 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$ ) bestätigten die Thietan-Formel **2**. Der Basispeak bei  $m/e$  221 indizierte eine Abspaltung des Phenoxyrestes aus **2**; das Signal des Molekülpeaks  $\text{M}^+$  fehlte bei  $35^\circ\text{C}$ .

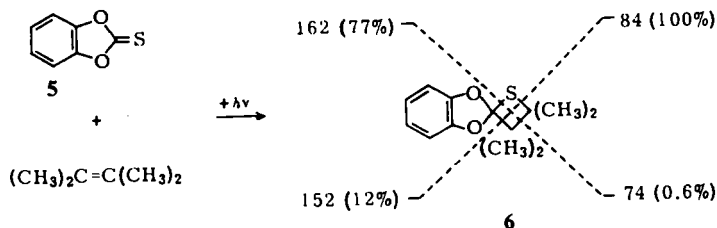
In ähnlicher Weise cycloaddierte **1** an die unsymmetrisch substituierte CC-Doppelbindung des 2-Methyl-2-butens regiospezifisch unter Bildung des kristallinen Diphenoxythietans **4**, dessen Struktur aus spektroskopischen Daten folgte. Das Kern-



resonanzspektrum bot eine Methylgruppe als Dublett bei  $\tau = 8.79$  und das benachbarte Thietan-Proton als Quadruplett bei  $6.88$ , beide mit einer Vicinalkopplung von  $J = 6.8$  Hz aufgespalten. Neben den Signalen der zehn aromatischen Wasserstoffe erschienen noch zwei weitere Methylgruppen als Singulets bei  $\tau = 8.69$  und  $8.62$ . Für die in der Formel **4** angenommene Additionsrichtung des Trimethyläthylens sprach im Massenspektrum der allerdings schwache Peak bei  $m/e$  240 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ ). Auch hier fehlte der Molekülpeak  $\text{M}^+$  bei  $m/e = 300$ . Wie im Falle von **2** entsprach das intensivste Signal bei  $m/e$  207 dem Fragment-Ion  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . Die in **4** dokumentierte Additionsrichtung haben wir unlängst auch bei zahlreichen anderen [2 + 2]-Photocycloadditionen von Thionen an unsymmetrisch substituierte Olefine gefunden<sup>2-4)</sup>; sie spricht für das Durchlaufen der energetisch günstigsten biradikalischen Triplett-Zwischenstufe vom Typ **3**.

<sup>4)</sup> H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 2008 (1972).

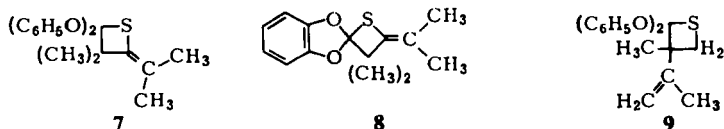
Obwohl im UV-Absorptionsspektrum des *O,O*-*o*-Phenylthiocarbonats (**5**) der überlappungsverbotene  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang unter der mächtigen  $\pi, \pi^*$ -Elektronenbande bei  $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.36$ ) liegt, geht dieses Thioncarbonat ebenfalls intermolekulare Photocycloadditionen ein. Allerdings hat man hier bei zu langen Belichtungszeiten mit Komplikationen zu rechnen. Bereits eine qualitative Abschätzung der UV-Absorptionen vom Edukt und dem zu erwartenden Produkt läßt noch eine erhebliche Extinktion für das  $\pi$ -System des primär gebildeten Cycloaddukts innerhalb des Einstrahlungsbereichs erwarten. Als sekundäre Folgereaktion könnte es somit zu einer teilweisen Zerstörung des im Zuge der Belichtung gebildeten Primäraddukts kommen.



Tatsächlich gelangten wir bei Belichtung von **5** (0.22 M) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten (0.57 M) zu einer bräunlichen Lösung. Die destillative Aufarbeitung erbrachte diesmal nur 36% Cycloaddukt **6**, das im Protonenresonanzspektrum die vier Methylene als zwei Singulets bei  $\tau = 8.68$  und  $8.46$  zeigte. Im Massenspektrometer spaltete der Vierring des Spiro-thietans **6** in den beiden im Formelbild skizzierten Richtungen.

## B. Lichtinduzierte Cycloadditionen aromatischer Thioncarbonate an 1,2- und 1,3-Diene

Mit der kumulierten CC-Doppelbindung des 2,4-Dimethyl-2,3-pentadiens (0.52 M) reagierte **1** (0.26 M) bei Bestrahlung zum 4-Isopropylidenthietan **7**. Spektroskopische Daten erlaubten auch hier eine Sicherung der Konstitution. So erschienen im Kernresonanzspektrum neben den Signalen der zehn aromatischen Protonen noch die vier



Methylgruppen als drei Singulets bei  $\tau = 8.62$ ,  $8.39$  und  $8.34$  im Flächenverhältnis 3:6:3. Die 4-Stellung der Isopropylidengruppe belegten im Massenspektrum die Peaks bei  $m/e$  240 ( $M^+ - C_4H_6S$ ), 86 ( $C_4H_6S^+$ ) und 147 ( $233^+ - C_4H_6S$ ); letzterer entstammte wohl dem Basispeak bei  $m/e$  233 ( $M^+ - C_6H_5O$ ). Auch die Lage der infraroten C=C-Valenzschwingung bei  $1674 \text{ cm}^{-1}$  entsprach dem Strukturelement eines gespannten, cyclischen Enthioläthers mit exocyclischer CC-Doppelbindung<sup>4</sup>).

Die analoge Umsetzung von **5** (0.22 M) mit Tetramethylallen (0.5 M) erbrachte 74% kristallines Spiro-thietan **8**, dessen Kernresonanzspektrum diesmal die vier Methylene

als drei Singulett bei  $\tau = 8.51$ ,  $8.45$  und  $8.26$  im 3:6:3-Verhältnis aufwies. Der Basispeak im Massenspektrum bei  $m/e$  162 ( $M^+ - C_4H_6S$ ) bestätigte auch hier die in Formel 8 skizzierte Additionsrichtung des Tetramethylallens. Die C=C-Streckschwingung zeigte das Infrarotspektrum bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ .

Besonders interessant erschien uns bei diesen Umsetzungen der Einsatz eines 1,3-Diens. Kommt es hier auch noch zur Addition oder geht die Anregungsenergie beispielsweise durch Triplett-Triplett-Energieübertragung vom Thion auf das Dien verloren? Falls keine physikalische Löschung des elektronisch angeregten Thioncarbonats eintritt, erfolgt dann die intermolekulare Reaktion zwischen dem Thion und dem 1,3-Dien nach dem Schema der [4 + 2]- oder [2 + 2]-Photocycloaddition? Beide Additionsschemata befinden sich nach dem Triplett-Mechanismus nicht im Widerspruch mit den Regeln von der Erhaltung der Orbital-symmetrie.

Das Experiment lieferte eine klare Antwort. Die Belichtung von **1** (0.09 M) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.44 M) führte in 95proz. Ausbeute zur Bildung des Isopropenylthietans **9**. Auch in diesem Fall wurde also der [2 + 2]-Additionsweg realisiert. Schon die infrarote C=C-Valenzschwingung bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  in Verbindung mit der out-of-plane-Deformationsschwingung bei  $906\text{ cm}^{-1}$  waren ein erster Hinweis für das Vorliegen einer endständigen CC-Doppelbindung im Addukt **9**. Das Kernresonanzspektrum bot außer den Absorptionen der beiden Phenyle und der Isopropenylgruppe noch ein scharfes Methylsingulett bei  $\tau = 8.28$  und für die zwei Thietan-Wasserstoffe ein AB-System bei  $7.60$  und  $6.64$  mit einer Kopplungskonstante von  $J = 8.5\text{ Hz}$ . Schließlich folgte die 3-Position der Isopropenylgruppe aus dem Fragmentierungsschema im Massenspektrum. Vor allem die Peaks bei  $m/e$  266 ( $M^+ - CH_2S$ ) und 173 ( $219^+ - CH_2S$ ) befanden sich mit Konstitution **9** in Einklang. Der Basispeak lag bei  $m/e$  219 ( $M^+ - C_6H_5O$ ).

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn *H. Huber* und Herrn *R. Seidl* danken wir für die Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren. Für die Ausführung der Mikroanalysen sei Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* gedankt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian A-60-Gerät; Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät.

Die Reinigung des eingesetzten Benzols erfolgte durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) und Destillation. Alle Belichtungsansätze wurden in Duranreagenzgläsern nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.001 Torr entgast, i. Hochvak. abgeschmolzen und der Strahlungsquelle extern ausgesetzt. Als letztere diente ein Hanau-Quecksilberbrenner Q 700 unter Verwendung eines Solidexglas-Filters. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

*O,O*-Diphenyl-thiocarbonat (**1**)<sup>5)</sup>: UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 328 (1.67), 267 (sh, 3.26), 238 nm (3.89).

*O,O*-*o*-Phenylen-thiocarbonat (**5**)<sup>5)</sup>: UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 286 (4.36), 257 (3.97), 251 (4.01), 247 (3.92), 243 (sh, 3.81).

*3,3,4,4*-Tetramethyl-2,2-diphenoxythietan (**2**): Die Mischung aus 0.300 g (1.30 mmol) **1**, 0.40 ml (3.40 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten und 9.6 ml Benzol bestrahlte man 88 h und engte

<sup>5)</sup> *W. Autenrieth* und *H. Hefner*, Ber. Deut. Chem. Ges. **58**, 2151 (1925).

unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. i. Vak. ein. Der kristalline Eindampfrückstand (0.406 g, 99%) zeigte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des Addukts 2. Umkristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  lieferte aus Petroläther farblose Kristalle mit Schmp.  $73-75^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3070 (CH), 3050 (CH), 3020 (CH), 2995 (CH), 2982 (CH), 2950 (CH), 2918 (CH), 2850 (CH), 1598 (C=C), 1586 (C=C), 1213 (C-O), 1196 (C-O?), 750 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 685 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), starke Banden bei 1490 ( $\text{CH}_3$ ?), 1060, 1040  $\text{cm}^{-1}$  (C-S?). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.62$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 8.55 (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.92 (mc, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS ( $35^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 240$  (1%,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), 230 (0.6%), 223 (5%), 222 (15%), 221 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ), 205 (2%), 202 (2%), 147 (2%), 137 (18%), 135 (17%), 127 (3%), 119 (5%), 109 (16%), 94 (10%), 91 (3%), 84 (3%), 83 (3%), 77 (41%), 69 (5%), 65 (4%), 59 (5%), 32 (17%);  $\text{M}^+$  abwesend.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$  (314.5) Ber. C 72.58 H 7.05 S 10.20 Gef. C 72.65 H 6.89 S 10.33

*3,3,4-Trimethyl-2,2-diphenoxythietan* (4): Nach 68stdg. Belichten einer Mischung aus 0.400 g (1.74 mmol) 1, 0.50 ml (4.74 mmol) 2-Methyl-2-buten und 9.5 ml Benzol zeigte der Vak.-Eindampfrückstand im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Absorptionen von 4. Die Tieftemperatur-Kristallisation aus Petroläther erbrachte 0.230 g (44%) farblose Kristalle mit Schmp.  $52$  bis  $55^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3070 (CH), 3050 (CH), 3020 (CH), 2970 (CH), 2950 (CH), 2918 (CH), 2855 (CH), 1595 (C=C), 1582 (C=C), 1208 (C-O), 1195 (C-O), 755 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 745 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 686  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 8.79$  (d,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 8.69 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.62 (s,  $\text{CH}_3$ ), 6.88 (q,  $J = 6.8$  Hz, CH), 2.98 (mc, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS:  $m/e = 241$  (0.27%), 240 (1.2%,  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ ), 224 (4.4%), 209 (5.7%), 208 (14.3%), 207 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ), 191 (0.7%), 179 (0.7%), 173 (1.3%), 147 (3.1%), 135 (2.1%), 103 (14.5%), 102 (2.7%), 95 (6%), 94 (64%), 87 (1.8%), 77 (4.9%), 74 (4.7%), 70 (6%), 69 (23%), 65 (3.8%), 61 (3.7%), 60 (0.7%), 59 (5.4%), 32 (4.5%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$  (300.4) Ber. C 71.97 H 6.71 S 10.67 Gef. C 71.86 H 6.70 S 10.67

*3',3',4',4'-Tetramethylspiro[1,3-benzodioxol-2,2'-thietan]* (6): 0.500 g (3.29 mmol) 5, 1.00 ml (8.48 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten und 14.0 ml Benzol lieferten nach 46stdg. Belichten eine braune Lösung, die i. Vak. eingeeengt wurde. Hochvak.-Destillation des öligen Rückstands ergab 0.279 g (36%) fast farbloses, kristallin erstarrendes Öl mit Schmp.  $61-63^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3055 (CH), 2980 (CH), 2950 (CH), 2915 (CH), 2860 (CH), 1628 (C=C), 1590 (C=C), 1227 (C-O), 740 (*o*-disubst.- $\text{C}_6\text{H}_4$ -Wagging), starke Banden bei 1475, 1080, 848  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.68$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 8.46 (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (mc, *o*-disubst.- $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — MS:  $m/e = 238$  (0.34%), 237 (1.3%), 236 (18%,  $\text{M}^+$ ), 221 (0.05%), 203 (0.13%), 189 (0.44%), 180 (0.39%), 163 (4.7%), 162 (77%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ ), 161 (9.2%), 154 (0.26%), 153 (3.2%), 152 (12%,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$ ), 147 (21.6%), 121 (4.7%), 110 (10%), 92 (3.6%), 85 (3.1%), 84 (100%,  $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$ ), 83 (2.4%), 74 (0.6%,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$ ), 69 (15%), 64 (10.7%), 63 (6%), 59 (4.1%), 55 (3.1%), 41 (17.4%), 32 (0.13%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (236.3) Ber. C 66.07 H 6.82 S 13.57 Gef. C 66.27 H 6.90 S 13.71

*4-Isopropyliden-3,3-dimethyl-2,2-diphenoxythietan* (7): 0.600 g (2.61 mmol) 1, 0.70 ml (5.22 mmol) 2,4-Dimethyl-2,3-pentadien und 9.3 ml Benzol bestrahlte man 85 h und engte die farblose Lösung i. Vak. ein. Tieftemperatur-Kristallisation des öligen Rückstandes aus Petroläther ergab 0.401 g (47%) farbloses 7 mit Schmp.  $73-73.5^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3070 (CH), 3035 (CH), 3010 (CH), 2995 (CH), 2980 (CH), 2936 (CH), 2900 (CH), 2850 (CH), 1674 (C=C), 1594 (C=C), 1585 (C=C), 1215 (C-O), 1202 (C-O), 751 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 690 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), starke Banden bei 1490, 1050, 1035  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 8.62$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.39 (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 8.34 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.97 (mc, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS:  $m/e =$

328 (0.7%), 327 (2%), 326 (6.5%, M<sup>+</sup>), 251 (2.4%), 250 (11.7%), 240 (1.7%, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S), 235 (9.8%), 234 (21%), 233 (100%, M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O), 158 (3.3%), 157 (8.2%), 156 (51%, 233<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 147 (5.5%), 233<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S), 142 (1.6%), 141 (6%), 140 (19%), 139 (6%), 130 (3.3%), 129 (19%), 128 (21%), 127 (4.2%), 125 (6%), 119 (6.5%), 113 (11%), 97 (6%), 96 (38%), 95 (35%), 94 (83%), 93 (5.5%), 91 (7.6%), 87 (10%), 86 (9.7%), 85 (15.8%), 81 (32%), 79 (9.3%), 78 (5.5%), 77 (24.4%), 71 (8.7%), 67 (11%), 66 (14.7%), 65 (22%), 63 (6.2%), 59 (18.4%), 55 (16%), 53 (16%), 51 (16%), 50 (6.7%), 45 (12%), 41 (28%), 32 (15%).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S (326.5) Ber. C 73.58 H 6.79 S 9.82 Gef. C 73.97 H 6.73 S 9.86

*4'-Isopropyliden-3',3'-dimethylspiro[1,3-benzodioxol-2,2'-thietan]* (8): 64 stdg. Belichtung von 0.500 g (3.29 mmol) **5**, 1.00 ml (7.45 mmol) 2,4-Dimethyl-2,3-pentadien und 14 ml Benzol ergab eine braunstichige Lösung, die i. Vak. eingeengt wurde. Die Tieftemperatur-Kristallisation des öligen Rückstands aus Petroläther lieferte insgesamt 0.600 g (74%) kristallines **8** mit Schmp. 84.2–85.5°C.

IR (KBr): 3095 (CH), 3055 (CH), 3030 (CH), 2975 (CH), 2925 (CH), 2905 (CH), 2850 (CH), 1675 (C=C), 1630 (C=C), 1586 (C=C), 1232 (C-O), 740 (*o*-disubst.-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging), starke Banden bei 1480, 1060, 867, 842 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8.51 (s, CH<sub>3</sub>), 8.45 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 8.26 (s, CH<sub>3</sub>), 3.17 (mc, *o*-disubst.-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). - MS: *m/e* = 250 (2.8%), 249 (4.4%), 248 (48%, M<sup>+</sup>), 233 (1.9%), 215 (1.4%), 174 (2%), 163 (11%), 162 (100%, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S), 161 (16.7%), 148 (1.9%), 147 (27.6%), 121 (2.4%), 96 (32%), 85 (5.1%), 81 (18%), 71 (2.7%), 41 (7.5%), 32 (95%).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S (248.3) Ber. C 67.71 H 6.49 S 12.91 Gef. C 67.71 H 6.34 S 12.99

*3-Isopropenyl-3-methyl-2,2-diphenoxythietan* (9): Die Lösung aus 0.200 g (0.87 mmol) **1**, 0.50 ml (4.43 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 9.5 ml Benzol bestrahlte man 46 h und engte die farblose Lösung i. Vak. ein. Destillation des Rückstands i. Hochvak. bei 70–135°C (Bad)/0.001 Torr erbrachte 0.257 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 83–84.5°C (aus Petroläther).

IR (KBr): 3085 (CH), 3070 (CH), 3034 (CH), 2995 (CH), 2980 (CH), 2955 (CH), 2910 (CH), 2870 (CH), 1631 (C=C), 1595 (C=C), 1586 (C=C), 1212 (C-O), 1200 (C-O), 906 (=CH<sub>2</sub>), 750 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging), 685 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging), starke Banden bei 1490, 1070 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.28 (s, CH<sub>3</sub>), 7.95 (mc, CH<sub>3</sub>), 7.60, 6.64 (2d, AB-System, *J* = 8.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.21 (mc, =CH), 5.06 (mc, =CH), 3.44–2.82 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS: *m/e* = 312 (0.2%, M<sup>+</sup>), 297 (0.4%), 267 (0.54%), 266 (1.5%, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>S), 240 (0.3%), 239 (1.6%), 231 (0.7%), 230 (2.7%), 221 (6.2%), 220 (17.5%), 219 (100%, M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O), 202 (3%), 187 (2.8%), 174 (1.8%), 173 (14.6%), 172 (8.8%), 158 (4.8%), 145 (4.8%), 137 (3.9%), 126 (9.5%), 125 (12.4%), 111 (9.2%), 109 (7%), 107 (6.2%), 94 (8.4%), 91 (8.8%), 85 (4.8%), 77 (29%), 69 (5.2%), 67 (8.8%), 65 (6.9%), 51 (8.8%), 43 (11%), 41 (12%), 32 (31.6%).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S (312.4) Ber. C 73.04 H 6.45 S 10.26 Gef. C 73.18 H 6.30 S 10.10

[90/74]