

Organische Photochemie, X<sup>1)</sup>

## Photoreaktionen von 3,3-Bis(arylthio)phthaliden, ihren isomeren Dithiophthalsäure-S,S'-diarylestern und von 3-(*p*-Tolythio)-phthaliden in Lösung

Klaus Praefcke\* und Helmut Simon<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 31. März 1976

Die Bildung von *trans*-Biphtalidyliden (4) aus den 3,3-Bis(arylthio)phthaliden 1, ihren isomeren Dithiophthalsäure-S,S'-diarylestern 2 und 3,3-Bis(ethoxythiocarbonylthio)phthalid (12) im UV-Licht verläuft über die photolabilen Zwischenstufen 3,3'-Bis(arylthio)- bzw. 3,3'-Bis(ethoxythiocarbonylthio)-3,3'-biphtalidyl (3 bzw. 13), die unter bestimmten Bedingungen isolierbar sind. Die *trans*-Biphtalidyliden-Bildung erfolgt nicht über das Phthalidylcarben C. Ferner wird eine photochemisch reversible Isomerisierung von 1 und 2 beschrieben. Photolysen der 3-Mono-(*p*-tolythio)phthalide 16 führen zu den 3,3'-Biphtalidyl-Derivaten 17, welche nicht zu 4 weiterreagieren. Die Phthalide 1, 2, 12 und 16 sowie die 3,3'-Biphtalidyl-Derivate 3 und 13 zeigen Parallelität in ihren elektronenstoß- und photoinduzierten Reaktionen.

Organic Photochemistry, X<sup>1)</sup>

### Photoreactions of 3,3-Bis(arylthio)phthalides, of the Isomeric S,S'-Diaryl Dithiophthalates and of 3-(*p*-Tolythio)phthalides in Solution

U. v. irradiation of 3,3-bis(arylthio)phthalides 1, of the isomeric S,S'-diaryl dithiophthalates 2, and of 3,3-bis(ethoxythiocarbonylthio)phthalide (12) leads to the formation of *trans*-biphtalidylidene (4) via the photolabile intermediates 3,3'-bis(arylthio)- or 3,3'-bis(ethoxycarbonylthio)-3,3'-biphtalidyl (3 or 13), respectively. These intermediates can be isolated under certain conditions. 4 does not arise from reactions of the phthalidyl carbene C. Furthermore, a photochemical reversible isomerisation of 1 and 2 is described. U. v. irradiation of 3-mono-(*p*-tolythio)phthalides 16 produces 3,3'-biphtalidyl derivatives 17 which are not transformed into 4. The phthalides 1, 2, 12, and 16 as well as the 3,3'-biphtalidyl derivatives 3 and 13 show parallel behaviour in their electron impact and photo induced reactions.

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>3)</sup> wurden Photolysen von 3,3-Bis(arylthio)phthaliden 1 a und b sowie von deren isomeren Dithiophthalsäure-S,S'-diarylestern 2 a und b in benzolischer Lösung beschrieben, die sämtlich zu *trans*-Biphtalidyliden (4) führten. Die

<sup>1)</sup> Gleichzeitig XIX. Mitteil. über Organische Schwefelverbindungen; IX. Mitteil. über Organische Photochemie: J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, Z. Naturforsch. 31b, (1976), im Druck.

<sup>2)</sup> Teil der am 24. 6. 1974 eingereichten Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin, und neuere Ergebnisse.

<sup>3)</sup> K. Praefcke, Tetrahedron Lett. 1973, 973.

Disulfide **5a**, **b**, Benzocyclobutendion (**6**) und die zu **4** isomeren Verbindungen **7** und **8** konnten dabei nicht isoliert werden<sup>3)</sup>; **6**, **7** und **8** wären Folgeprodukte der Zwischenstufen **C**, **D** und **E**.

**7** und **8** waren neben **4** Photoprodukte von **6**<sup>4)</sup>, die bei Homolyse beider C–S-Bindungen in **1** bzw. **2** ebenfalls erwartet werden sollten, da dann auch aus diesen beiden Verbindungen die Zwischenstufen **C**, **D** und **E** entstehen müßten.

Für die ausschließliche Isolierung von **4** sowohl aus **1** als auch aus **2** wurden formal zwei Reaktionswege (über freie Radikale des Typs **A** bzw. über das Carben **C**) diskutiert<sup>3)</sup>, zwischen denen aber seinerzeit noch nicht entschieden werden konnte.

Zur Entscheidung der Frage nach dem Mechanismus der Photoreaktionen dieser bifunktionellen Verbindungen mit der Möglichkeit von Nachbargruppenwechselwirkungen – wie von den verschiedensten Phthalsäure-Derivaten bekannt<sup>3, 5–7)</sup> –, haben wir weitere UV-Bestrahlungen von **1** und **2** unter wechselnden Bedingungen durch Quarz ausgeführt. Die gebildeten Photoprodukte haben wir säulenchromatographisch getrennt.

Es sollte geprüft werden, ob entweder die durch Dimerisierung von freien Radikalen der Struktur **A** erwarteten, sicher nicht sehr photostabilen Zwischenstufen **3** isolierbar sind (Schema 1), oder ob Abfangprodukte der alternativ diskutierten<sup>3)</sup> Carben-, Bisketen- oder Diradikalzwischenstufen **C**, **D** oder **E** nachgewiesen werden können.

Häufig beobachtete Analogien im massenspektrometrischen und photochemischen Fragmentierungsverhalten von Thioestern<sup>8)</sup> und die Auffälligkeit, daß in den Massenspektren von **1** und **2** 85–95% der Gesamtionenintensität auf Ionen der Struktur **A** in Lit.<sup>9)</sup> entfallen, sind nun Ausgangspunkte für unsere Arbeitshypothese, daß bei UV-Bestrahlungen von **1** oder **2** Radikale der Struktur **A** gebildet werden. Diese sollten ebenso wie die Ionen gleicher Struktur im Massenspektrometer in hohem Maße mesomeriestabilisiert sein und daher im UV-Licht in Lösung kaum Neigung zu einem zweiten Bindungsbruch zeigen (Bildung des Carbens **C**).

Eine sorgfältige Prüfung dieser Hypothese war vor allem deshalb wünschenswert, da Photofragmentierungen anderer Derivate von **1** und **2** unter Bildung von **4** ohne vorliegende Belege über die Carbenzwischenstufe **C** postuliert worden sind<sup>7)</sup>.

## I. UV-Bestrahlungen der Phthalide **1** und der isomeren Dithiophthalsäure-S,S'-diarylester **2**

Es hängt sehr vom Lösungsmittel und von der Konzentration der Substrate ab, welche Photoprodukte isoliert werden können. Schema (1) gibt eine Übersicht über die möglichen Photoreaktionen von **1** und **2**. In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Die säulenchromatographischen Aufarbeitungen durch Quarz bestrahlter 0.01 M benzolischer Lösungen von **1** oder **2** liefern als einzige definierte Verbindungen drei Substanzen: 1. die ohne<sup>3)</sup> Chromatographie nicht isolierbaren Disulfide **5a** oder **b** in Ausbeuten von 42–56%, 2. die Ausgangsstoffe **1** bzw. **2** (16–20%) und 3. *trans*-Biphtalidyliden (**4**) zwischen 33 und 40%. Im Unterschied zu **1** erhält man aus 3,3-Bis(aryloxy)-phthaliden bei UV-Bestrahlungen in Lösung kein **4**<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. 101, 1457 (1968).

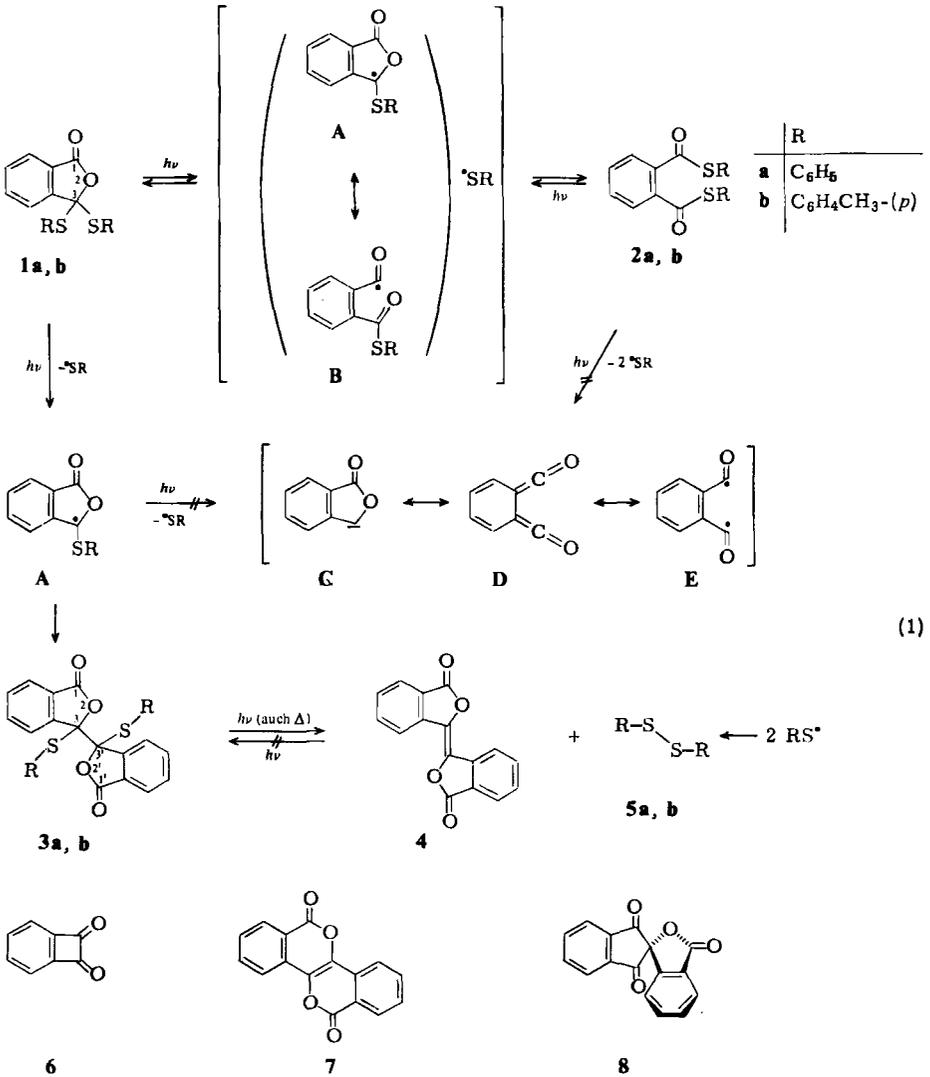
<sup>5)</sup> A. S. Kende und J. L. Belletire, Tetrahedron Lett. 1972, 2145.

<sup>6)</sup> J. Reisch und W. Köbberling, Pharmazie 29, 144 (1974).

<sup>7)</sup> S. N. Singh und M. V. George, J. Org. Chem. 36, 615 (1971).

<sup>8)</sup> Zitiert in J. Martens und K. Praefcke, Chem. Ber. 107, 2319 (1974).

<sup>9)</sup> H. Schwarz, K. Praefcke und J. Martens, Tetrahedron 29, 2877 (1973).



Überraschend ist das Bestrahlungsergebnis von **1b** einerseits und **2b** andererseits bei gleichen Konzentrationen in Methanol/Methylenchlorid durch Quarz, wobei teilweise Isomerisierung eintritt: aus **1b** entsteht **2b** und umgekehrt; die Hauptprodukte sind auch hier **4** und das Disulfid **5b**. Diese erstmals beobachteten reversiblen Photoisomerisierungen von 3,3-Bis(arylothio)phthaliden **1** und Dithiophthalsäure-S,S'-diaryleestern **2** verlaufen bei **1b** und **2b** allerdings stark zu Gunsten des Phthalids **1b**<sup>10, 11</sup>, das um den Faktor 6–9 bevorzugt ist.

<sup>10)</sup> Die thermische, basenkatalysierte Isomerisierung von Derivaten der Dithiophthalsäure des Typs **2** zu den entsprechenden Phthaliden scheint irreversibel zu sein: *J. C. Sheehan und G. F. Holland, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5631 (1956)*. Vgl. in diesem Zusammenhang auch Lit.<sup>7)</sup>

Tab.: Reaktionsergebnisse von UV-Bestrahlungen der 3,3-Bis(aryltio)phthalide **1a**, **b** sowie der Dithiophthalsäure-*S,S'*-diarylester **2a**, **b** durch Quarz

Verb.	Konzentration (M) Lösungsmittel, Zusatz (M)	Isolierte Verbindungen (in %) (Arbeitsbedingungen s. Exp. Teil)					
		Phthalid <b>1a</b> <b>1b</b>	<i>S,S'</i> -Diester <b>2a</b> <b>2b</b>	3,3'-Biphtalidyl (Dimeres von A) <b>3a</b> <b>3b</b>		<i>trans</i> -Bi- phthalid- yliden <b>4</b>	Disulfid <b>5a</b> <b>5b</b>
<b>1a</b>	0.01, Benzol, —	18				38	42
	0.03, Benzol, —	51			6	20	32
<b>1b</b>	0.01, Benzol, —	16				33	56
	0.03, Benzol, —	29			6	21	43
	0.01, CH <sub>3</sub> OH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , —	58	1	—		11	30
	0.01, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Diphenylacetylen 0.05	62	3	15		5	—
<b>2a</b>	0.01, Benzol, —		20			37	50
	0.03, Benzol, —		34		2	9	32
<b>2b</b>	0.01, Benzol, —			17		40	55
	0.03, Benzol, —			32		18	45
	0.01, CH <sub>3</sub> OH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , —	9	10			20	35
	0.01, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Diphenylacetylen 0.05	18	23	10		3	—
	0.01, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Maleinsäurean- hydrid 0.02	12	11		—	27	44

<sup>11)</sup> Auch von einigen Phthalsäureestern ist bekannt, daß sich diese bei UV-Bestrahlung in Benzol durch Quarz in die entsprechenden 3,3-disubstituierten Phthalide mit einer *O,O*-Orthoester-Einheit umlagern lassen<sup>5)</sup>. Diese Photoumlagerung ist jedoch im Unterschied zu der bei unseren Schwefelanaloga **1** und **2** beobachteten, zu Gunsten von **1** bevorzugten Photoisomerisierung irreversibel und wird über einen Radikalpaar-Mechanismus formuliert. Folgeprodukte alternativ denkbarer freier Radikale, z. B. 3,3'-Dialkoxy- bzw. 3,3'-Diaryloxy-3,3-biphtalidyl-Derivate, werden dort nicht beschrieben.

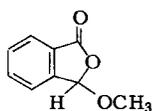
Wie ebenfalls aus der Tabelle ersichtlich, wird die größere Photostabilität von **1b** gegenüber dem isomeren Dithiophthalsäure-Derivat **2b** auch deutlich durch die sehr viel größere Rückgewinnung von **1b** im Vergleich zu **2b** bei gleichen Bestrahlungszeiten in Methanol/Methylenchlorid bzw. Cyclohexan/Methylenchlorid.

Die Tatsache, daß die Photoisomerisierungen von **1b** in **2b** und umgekehrt in Gegenwart überschüssigen Diphenylacetylen, das als Thiyl-Radikalfänger dient (**5b** ist nicht nachweisbar! Vgl. Tabelle), begünstigt werden, läßt zumindest überwiegend einen intramolekularen Isomerisierungsmechanismus über Radikalpaare bestehend aus **A** bzw. **B** und einem Thiyl-Radikal im Lösungsmittelkäfig gegeben erscheinen<sup>11)</sup> (vgl. Schema 1).

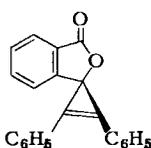
Dagegen beruht die Bildung von *trans*-Biphthalidyliden (**4**) und der Disulfide **5** ausschließlich auf intermolekularen Prozessen der diesen Lösungsmittelkäfig verlassenden Radikale.

Neben der in zwei Lösungsmittelgemischen gefundenen reversiblen Photoisomerisierung von **1b** und **2b** sind zwei weitere, den Mechanismus der photochemischen Bildung von **4** aus **1** und **2** beweisende Ergebnisse zu verzeichnen:

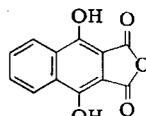
1. Es können weder die aus den drei in Schema (1) diskutierten Zwischenstufen **C**, **D** oder **E** neben **4** zu erwartenden<sup>4)</sup> Folgeprodukte **6**, **7** oder **8** noch die charakteristischen Abfangprodukte **9**, **10** oder **11** mit Methanol, Diphenylacetylen oder Maleinsäureanhydrid nachgewiesen werden<sup>12)</sup>. Damit ist eindeutig belegt, daß die Zwischenstufen **C**, **D** bzw. **E** weder durch Homolyse der benzylichen C–S-Bindung aus **A** noch durch doppelte lichtinduzierte  $\alpha$ -Spaltung aus **2** entstehen, wie irrtümlich bei anderen Dithiophthalsäure-Derivaten angenommen worden ist<sup>7)</sup>.



9



10



11

2. Stattdessen wird die Existenz der Zwischenstufe **A** als freies Radikal durch Isolierung seines Dimeren **3b** bewiesen (Ausbeuten s. Tabelle).

Interessant ist nun weiterhin, daß man die Dimeren **3** ebenfalls erhält, wenn **1** oder **2** statt in 0.01 M in 0.03 M benzolischen Lösungen durch Quarz bestrahlt werden; die Ausbeuten an **3** sind hierbei aus den Phthaliden **1** um den Faktor 3–6 größer als aus den *S,S'*-Diestern **2**.

Nach zwei Kontrollversuchen mit *trans*-Biphthalidyliden (**4**) in Gegenwart eines 5fachen molaren Überschusses an **5b** bzw. in Gegenwart eines 10fachen molaren Überschusses an *p*-Thiokresol ist auszuschließen, daß **3b** durch photochemische Addition zweier *p*-Tolylthiyl-Radikale an die zentrale CC-Doppelbindung in **4** entsteht, d. h. **3** ist eindeutig kein Folgeprodukt von **4**, sondern wirklich nur durch Dimerisierung von zwei freien Radikalen **A** entstanden. Da andererseits die Bestrahlung von reinem **3b** in benzolischer Lösung durch Quarz 95% **4** und 90% **5b** lieferte, ist erwiesen, daß **3** tatsächlich die Vorstufe von **4** ist.

<sup>12)</sup> Das bei Photoreaktionen des Benzocyclobutendions (**6**) in Lösung gebildete Carben **C** bzw. Bis-keten **D** liefert in Ethanol das **9** entsprechende 3-Ethoxyphthalid, mit Diphenylacetylen **10** und mit Maleinsäureanhydrid **11** in Ausbeuten von 39, 45 bzw. 67%<sup>4)</sup>.

Die Konstitutionen dieser neuen, sterisch einheitlichen Photoprodukte **3a**<sup>13)</sup> und **3b**<sup>13)</sup> basieren 1. auf der Tatsache ihrer sowohl photochemischen und elektronenstoßinduzierten als auch thermischen (DC-Nachweis von **4** und **5** in Schmelzproben von **3**) Überführbarkeit in **4**, 2. auf der Bildung der Disulfide **5** im UV-Licht und in der Wärme sowie 3. auf spektroskopischen und elementaranalytischen Daten. So zeigen die IR-Spektren Carbonylabsorptionen bei  $1790\text{ cm}^{-1}$ . In den Massenspektren beider Dimeren **3** erscheinen die Molekülpeaks in Intensitäten  $< 1\%$ . Für jeweils drei wichtige durch metastabile Übergänge belegte Signale dieser beiden MS-Spektren liegen außerdem korrekte Massenfeinbestimmungen (s. Exp. Teil) vor: von  $M^+ - S\text{-Aryl}$  (Intensitäten  $9\%$  bei **3a** bzw.  $11\%$  bei **3b**), von  $(M - S\text{-Aryl})^+ - S\text{-Aryl}$  (beide  $100\%$ !) und von  $M^+ / 2$  (Intensitäten  $17\%$  bei **3a** bzw.  $18\%$  bei **3b**). Für die simultane Eliminierung zweier S-Arylgruppen ist dagegen kein metastabiler Peak erkennbar.

Für die vorgeschlagenen Strukturen von **3a**<sup>13)</sup> und **3b**<sup>13)</sup> sprechen auch deren Protonenresonanzspektren, die infolge von Abschirmeffekten deutliche Verschiebungen der S-Aryl-Protonen-Signale zu höheren magnetischen Feldern zeigen (Grenze:  $\delta = 6.7$  bzw.  $6.8$  ppm). Ebenso sind die Methylgruppensignale von  $\delta = 2.31$  ppm in **5b** als Bezugssubstanz<sup>14)</sup> um  $0.15$  ppm nach  $\delta = 2.16$  ppm in **3b** verlagert.

Die elektronenstoßinduzierten schrittweisen Eliminierungen der zwei S-Aryl-Gruppen in **3** unter Bildung des Basis-Ions  $m/e = 264$  stützen unsere eingangs postulierte Hypothese, daß **3a** und **b** auch photoinduziert in gleicher Stufenfolge zu **4** (Mol.-Masse 264.2) abgebaut werden dürften, womit Parallelität im massenspektrometrischen und photochemischen Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen bestände. Aufgrund der Befunde, daß die photochemische Bildung von **4** aus **1**, **2** oder **3** mit unfiltriertem Licht von Quecksilberhochdrucklampen nicht nur in Benzol, sondern auch in Lösungsmittelgemischen wie Methanol/Methylenchlorid, Cyclohexan/Methylenchlorid (s. Tab. und Exp. Teil) und ebenso – wie qualitative Versuche<sup>15)</sup> ergeben haben – in Methylcyclohexan oder in 2:1-Gemischen aus Methylcyclohexan/Isohexan eintritt, soll abschließend betont werden, daß es sich hierbei um keine durch Benzol sensibilisierte Photoreaktion handeln kann.

## II. UV-Bestrahlung des 3,3-Bis(ethoxythiocarbonylthio)phthalids (12)

Es sollte nun bei der wie **1** eine *O,S,S*-Orthoester-Gruppierung aufweisenden, sich aber in den Substituenten am C-3-Atom stark von **1** unterscheidenden Modellverbindung **12**<sup>7)</sup> überprüft werden, ob in den photochemischen Reaktionen gegenüber **1** mechanistische Unterschiede bestehen. Bei **12** als einem Vertreter einer ganzen Reihe ähnlicher geminaler Alkoxythiocarbonylthio-Verbindungen wie auch bei mehreren mit **2** verwandten Phthalsäure-bis(dithiocarbamidsäure)-bis(thioanhydriden) sollen die photochemischen *trans*-Biphthalidyliden-Bildungen über das Carben C verlaufen<sup>7)</sup>.

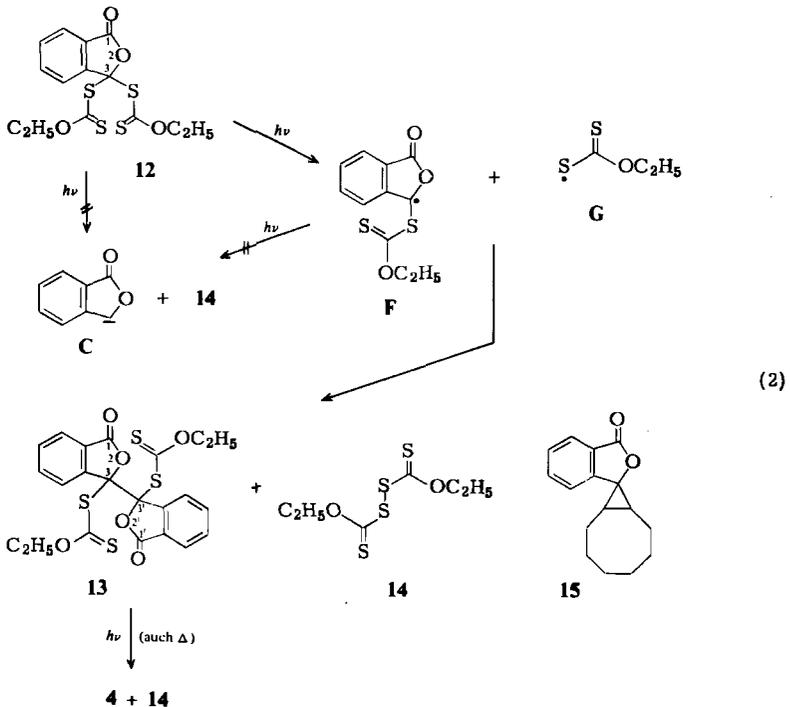
Nach dem Massenspektrum von **12**, das wie bei **1**<sup>3)</sup> und **2**<sup>3)</sup> keinen Molekülpeak aufweist, besteht jedoch wenig Grund für die Annahme eines prinzipiell anderen photochemischen Verhaltens bei **1** und **2**. Wie bei **1** und **2** wird bei **12** ohne metastabilen Übergang ein Ion der Elementarzusammensetzung und der möglichen Struktur von **F** (vgl. Schema 2)

<sup>13)</sup> Die Konfigurationszuordnung bleibt unentschieden.

<sup>14)</sup> J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron* **30**, 2565 (1974).

<sup>15)</sup> Für die wir Herrn Dr. R. Korenstein, Department of Structural Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, herzlich danken.

registriert, das allerdings im Unterschied zum praktisch nicht weiterfragmentierenden Ion der Struktur A<sup>9)</sup> aus 1 oder 2 nicht den Basispeak bildet, sondern wegen schneller Fragmentierung des verbliebenen Ethoxythiocarbonylthio-Restes nur zu 16% auftritt.



In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß sich 12 massenspektrometrisch gleich verhält wie andere bereits untersuchte geminale Alkoxythiocarbonylthio-Verbindungen<sup>16)</sup>. Unsere photochemischen Ergebnisse mit 12 sind im Schema (2) formuliert. Eine 0.03 M Cyclohexan/Methylenchloridlösung von 12 wurde 17 h durch Quarz bestrahlt.

Neben 53% Ausgangsmaterial 12 erhält man folgende Photoprodukte: 30% „Dixanthogen“ (14), 7% 4 und schließlich in gleicher Größenordnung wie 3b aus 1b (vgl. Tabelle) 12% des gesuchten, neuen Biphthalidyl-Derivats 13<sup>13)</sup>. Wie bei 1 und 2 sind weder 6, 7 noch 8 nachweisbar.

Die UV-Bestrahlung von reinem 13 in benzolischer Lösung während 24 h lieferte 91% 14 und 61% 4. Damit ist bewiesen, daß 13 Vorstufe von 4 ist.

Da der Nachweis des Abfangproduktes 15 in einem Photoversuch mit 0.01 M 12 in Cyclohexan/Methylenchlorid bei 50fachem molaren Überschuß an Cycloocten während 72stündiger Bestrahlungszeit negativ verlief<sup>17)</sup>, ist in Ergänzung der oben gezeigten

<sup>16)</sup> D. Schumann, E. Frese, K. Praefcke und W. Knöfel, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 527 (1975). S. auch Exp. Teil.

<sup>17)</sup> Das bei Photoreaktion des Benzocyclobutendions (6) in Cyclohexan/Methylenchloridlösung gebildete Carben C liefert bei gleichem Überschuß an Cycloocten das kristalline 1:1-Addukt 15 in 66proz. Ausbeute<sup>4)</sup>.

Bildung von **13** erwiesen, daß im Gegensatz zur Annahme der indischen Autoren<sup>7)</sup> das Carben **C** bei der Photolyse von **12** nicht Vorstufe von *trans*-Biphthalidylden (**4**) ist, das wohl formal durch Dimerisierung von **C** entstehen kann<sup>18)</sup>. Wir erhielten lediglich 2% Ausgangsverbindung **12**, 28% **4** und 97% „Dixanthogen“ (**14**); auch unter diesen Bedingungen sind weder **6**, **7** noch **8** isolierbar.

Unsere Photoversuche zeigen klar, daß das Carben **C** wie bei **1** weder durch gleichzeitige Homolyse beider C–S-Bindungen direkt aus **12** noch, wie von den indischen Autoren angegeben<sup>7)</sup>, aus dem Radikal **F** entsteht.

Im Unterschied zu **1** haben wir allerdings aus **12** kein **2** entsprechendes Photoisomere isolieren können; letzteres ist thermisch außerordentlich instabil, lagert sich in **12** um und ist nur bei 0°C während der Reaktion von symmetrischem Phthaloylchlorid mit Kalium-ethylxanthogenat kurzzeitig UV-spektroskopisch nachweisbar<sup>7)</sup>. Im Unterschied zu den zitierten Versuchen<sup>7)</sup>, bei denen nur **4** isoliert wurde, haben wir stets auch „Dixanthogen“ (**14**) gefunden (in einem Fall sogar fast quantitativ; s. weiter oben).

Die Konstitution des sterisch einheitlichen Photoproduktes **13**<sup>13)</sup> beruht ebenso wie bei **3a** und **b** auf der photochemischen, elektronenstoßinduzierten und thermischen (DC-Nachweis von **4** und **14** in Schmelzproben von **13**) Überführbarkeit in *trans*-Biphthalidylden (**4**), der Bildung von „Dixanthogen“ (**14**) im Licht und in der Wärme sowie auf spektroskopischen und elementaranalytischen Daten. Das IR-Spektrum weist die für Phthalide typische Carbonylbande bei  $1790\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Unterschied zu den Massenspektren von **3a** und **b** ist in dem von **13** kein Molekülpeak erkennbar. Von den Signalen  $\text{M}^+ - \text{SCS} - \text{OC}_2\text{H}_5$  und  $(\text{M} - \text{SCS} - \text{OC}_2\text{H}_5)^+ - \text{SCS} - \text{OC}_2\text{H}_5$  mit Intensitäten von 26 bzw. 100% liegen Massenfnebestimmungen vor (s. Exp. Teil).

Während die Eliminierung des ersten Ethoxythiocarbonylthio-Restes aus **13** im Massenspektrometer ein thermischer Prozeß zu sein scheint und kein metastabiles Signal zeigt, sind die Abspaltung des zweiten  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2$ -Restes unter Bildung des Basispeaks und auch die Bildung von  $\text{M}^+/2$  mit einer Intensität von 5% eindeutig elektronenstoßinduzierte Prozesse und durch metastabile Übergänge belegbar. Für eine simultane Eliminierung beider Ethoxythiocarbonylthio-Gruppen ist wie bei **3a** und **b** kein metastabiler Peak erkennbar. Im Vergleich zu **12** sind die Methyl- und Methylprotonen-Signale im NMR-Spektrum von **13** infolge räumlicher Nähe der Phthalid-Ringsysteme und der damit verbundenen Abschirmung um je etwa 0,25 ppm zu höheren magnetischen Feldern verschoben.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen klar, daß die Ausgangsverbindungen **1** und **12** massenspektrometrisch und photochemisch weitgehend paralleles Reaktionsverhalten zeigen.

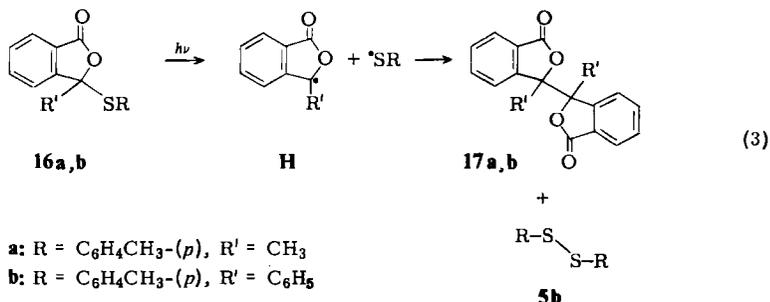
### III. UV-Bestrahlung der 3-(*p*-Tolythio)phthalide **16a** und **b**

In Erweiterung der Photoreaktionen von **1** und **12** haben wir auch die 3-Mono-(arylthio)phthalide **16a**, **b** synthetisiert und untersucht, deren Massenspektren ebenso wie die von **1** und **12** nur einen Molekülpeak der Intensität <1% bzw. gar keinen Molekülpeak aufweisen. Basispeaks sind auch hier die nach Abspaltung von  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$  aus  $\text{M}^+$  gebildeten Ionen, für die wir in Analogie zu früheren MS-Untersuchungen von uns über **1**, **2** und ein weiteres Isomerenpaar<sup>9)</sup> Phthalid-Struktur annehmen.

Die UV-Bestrahlung der neuen Phthalide **16** ergab neben dem Disulfid **5b** mit 10 bzw. 55% Ausbeute die aufgrund ihrer scharfen Schmelzpunkte sterisch einheitlichen Ver-

<sup>18)</sup> Bezüglich eines Kommentars der Bildung von **4** aus **12** über das postulierte Carben **C**<sup>7)</sup> siehe A. Gilbert in D. Bryce-Smith (Senior Reporter), A Specialist Periodical Report, Photochemistry, Vol. 1, S. 424, The Chemical Society, Burlington House, London 1970.

bindungen **17a**<sup>13)</sup> bzw. **17b**<sup>13)</sup>. Diese sind durch Dimerisierung der den Strukturen der Basis-Ionen in ihren MS-Spektren entsprechenden freien Radikale **H**, die mit **A** und **F** vergleichbar sind, entstanden<sup>19)</sup>. Damit besteht gleiches photochemisches Verhalten wie bei einigen bereits untersuchten 3-mono-ethoxythiocarbonylthio- und 3-mono-dithio-carbamoylsubstituierten Phthaliden<sup>20)</sup>.



Die höhere Ausbeute an **17b** gegenüber **17a** dürfte im wesentlichen ihre Ursache in der besseren Mesomeriestabilisierung des 3-Phenylphthalidyl-Radikals (**H**, R' = Phenyl) und dessen geringerer Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen im Vergleich mit dem 3-Methylphthalidyl-Radikal (**H**, R' = Methyl) haben.

Vergleicht man die Phthalide **1a**, **b** und **12**, die *O,S,S*-Orthoester-Einheiten<sup>19)</sup> enthalten, mit **16a** und **b**, die *O,S*-Acetal-Strukturen besitzen, so stellt man trotz dieser unterschiedlichen Situationen an C-3 aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse fest, daß Parallelitäten im elektronenstoß- und photoinduzierten Reaktionsverhalten existieren. Gleiches gilt für die Phthalidyl-Radikaldimeren **3a**, **b** und **13**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben: Pr 116/1 und 2), der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung und Frau Dr. U. Faass, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, für die Ausführung der Elementaranalysen. Die NMR-Messungen verdanken wir dem Meßzentrum unseres Institutes unter der Leitung von Herrn Dr. R. Zeisberg, die MS-Messungen den Herren G. Bieshalski und Dr. G. Höhne. K. P. dankt dem Minerva-Komitee, Heidelberg, für ein Stipendium für einen dreimonatigen Studienaufenthalt 1975 im Department for Organic Chemistry des Weizmann Instituts of Science, Rehovot, Israel (Gastgeber Prof. Dr. D. Elad) und Herrn Prof. Dr. E. Fischer, Department of Structural Chemistry, ebenda, für die Möglichkeit zur Ausführung einiger UV-spektroskopischer Messungen in seinem Labor durch seinen Mitarbeiter Dr. R. Korenstein. H. S. dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Stipendium.

<sup>19)</sup> Auch das durch Photoisomerisierung aus Monothiophthalsäure-*O*-methylester-*S-p*-tolylester erhaltene 3-Methoxy-3-(*p*-tolylthio)phthalid<sup>9)</sup> mit einer *O,O,S*-Orthoester-Gruppierung, das wie **16b** im MS-Spektrum keinen Molekülpeak und ebenfalls als Basispeak  $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$  aufweist<sup>9)</sup>, erleidet unter UV-Bestrahlung durch Quarz leicht Homolyse der benzyllischen C-S-Bindung. Durch Dimerisierung der so in Lösung gebildeten freien Thiyl- und 3-Methoxyphthalidyl-Radikale entsteht **5b** bzw. das zu **17** analoge bekannte 3,3'-Dimethoxy-3,3'-biphthalidyl<sup>13)</sup>, welches im UV-Licht ebenso wie **17a** oder **b** nicht zu **4** weiterreagiert; J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse. Vgl. hierzu Lit.<sup>3)</sup>.

<sup>20)</sup> S. N. Singh und M. V. George, J. Org. Chem. 37, 1375 (1972).

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 9. — Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ , Ermittlung der  $^{13}\text{C}$ -Multiplizitäten bei ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis durch Off-Resonance-Technik, TMS innerer Standard) in Deuteriochloroform, Varian A 60, DP 60 oder HA 100 bzw. CFT 20. — Massenspektren: CH 7 bzw. MAT 711/Spektrosystem 100 MS der Firma Varian MAT, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 bzw. 800  $\mu\text{A}$ , Ionenquelle 220 bzw. 150–200°C, Direkteinlaß (die Verdampfungstemperaturen sind jeweils in Klammern angegeben); die Massenfeinbestimmungen erfolgten mit letzterem Gerät bei einem Auflösungsvermögen von  $10^4$  (10% Tal-Definition) unter gleichen Bedingungen. — Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert.

### I. Darstellung neuer Ausgangsverbindungen

3-Methyl-3-(*p*-tolylthio)phthalid (**16a**): Das aus 0.1 mol 2-Acetophenoncarbonsäure mit Thionylchlorid erhaltene Chlorid wird nach Abdampfen überschüssigen Thionylchlorids ohne weitere Reinigung mit der äquimolaren Menge in Ether suspendiertem Natrium-*p*-thiokresolat umgesetzt. Ausb. 69%, Schmp. 66°C, farblose Kristalle aus wäßrigem Ethanol. — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu\text{C}=\text{O}$  1780  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (40°C):  $m/e = 270$  (<1%,  $\text{M}^+$ ), 147 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ), 123 (5%,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ), 91 (19%). —  $^1\text{H-NMR}$ : Ar-H  $m\delta = 6.88 - 7.73$  (8H), Ar- $\text{CH}_3$   $s$  2.28 (3H),  $\text{CH}_3$   $s$  2.02 ppm (3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Teilspektrum: Ar- $\text{CH}_3$   $q\delta = 21.17$ ,  $\text{CH}_3$   $q$  26.22, C-3  $s$  93.76, CO  $s$  168.44 ppm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (270.3) Ber. C 71.08 H 5.22 S 11.86 Gef. C 71.06 H 5.22 S 11.97

3-Phenyl-3-(*p*-tolylthio)phthalid (**16b**): Wie vorstehend aus 0.05 mol 2-Benzophenoncarbonsäure, Ausb. 45%, Schmp. 98°C, farblose Kristalle aus wäßrigem Ethanol. — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu\text{C}=\text{O}$  1780  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (80°C): Kein  $\text{M}^+$ ,  $m/e = 209$  (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ), 152 (15%,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ), 123 (7%,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ : Ar-H  $m\delta = 6.82 - 7.90$  (13H), Ar- $\text{CH}_3$   $s$  2.26 ppm (3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Teilspektrum: Ar- $\text{CH}_3$   $q\delta = 21.17$ , C-3  $s$  96.88, CO  $s$  168.26 ppm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (332.4) Ber. C 75.87 H 4.85 S 9.65 Gef. C 75.78 H 4.83 S 9.74

### II. UV-Bestrahlungen

Wenn nicht anders angegeben, wurde 1 Liter wasserfreie benzolische oder methanolische Lösung (über Natrium destilliertes Benzol, reinst, Merck, bzw. über Magnesium destilliertes handelsübliches Methanol) mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarz unter Reinst-Stickstoff (stationär, nach vorherigem ca. 15minütigem Spülen der Lösung mit Reinst-Stickstoff) und magnetischem Rühren bei ca. 20°C ca. 70 h bestrahlt. Danach wurde gegebenenfalls schwerlösliches Photoprodukt abfiltriert, das Filtrat unter Erwärmen im Rotavapor lösungsmittelfrei eingeengt, und die verbliebenen, unterschiedlich braunen, sehr viskosen Öle wurden an je 120–200 g Kieselgel ( $\varnothing$  0.15 bis 0.30 mm, Innendurchmesser der Säule 35 mm) chromatographiert. Die Photoprodukte wurden in nachstehender Reihenfolge mit Benzin (30–70°C) (A), Benzol (B), Methylenchlorid (C) und Aceton (D) oder Mischungen aus diesen Lösungsmitteln eluiert. Mit dieser Arbeitsweise wurden in angegebener Reihenfolge erhalten:

#### 1. Photoversuche mit 3,3-Bis(phenylthio)phthalid (**1a**)<sup>21)</sup>

a) Aus 3.50 g (0.01 mol) **1a** in Benzol: nach Filtrieren 300 mg (23%) *trans*-Biphthalidyliden (**4**), Schmp. und Misch-Schmp. 351°C (Lit.<sup>22)</sup> 352°C); nach anschließender Chromatographie mit 3 Liter A 0.92 g (42%) Diphenyldisulfid (**5a**), Schmp. und Misch-Schmp. 58°C (Lit.<sup>23)</sup> 60°C);

<sup>21)</sup> Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -Daten für **1a**: C-3  $s\delta = 99.21$ , CO  $s$  167.22 ppm; **1b**: Ar- $\text{CH}_3$   $q\delta = 21.23$ , C-3  $s$  99.38, CO  $s$  167.43 ppm.

<sup>22)</sup> F. Ramirez, H. Yamanaka und O. H. Basedow, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 173 (1961).

<sup>23)</sup> C. Vogt, Liebigs Ann. Chem. **119**, 142 (1861).

mit 0.75 Liter A/B (2 : 1) und 1 Liter A/B (1 : 1) 630 mg (18%) Ausgangsverbindung **1a**, Schmp. und Misch-Schmp. 101.5°C (Lit.<sup>24</sup>) 101°C), IR-Vergleich; mit 2 Liter C 198 mg (15%) **4**.

b) Aus 10.51 g (0.03 mol) **1a** in Benzol: nach Chromatographie mit 7 Liter A 2.07 g (32%) **5a**, Schmp. und Misch-Schmp. 58°C; mit 5.5 Liter A/B (2 : 1) und 9 Liter A/B (1 : 1) 5.39 g (51%) **1a**; mit 11 Liter B 2.01 g gelbgrüner Feststoff, aus dem durch fraktionierte Kristallisation mit Eisessig 310 mg (8%) **4** und 410 mg (6%) 3,3'-Bis(phenylthio)-3,3'-biphtalidyl (**3a**) als farblose Kristalle erhalten wurden, Schmp. 245–246°C [Zers., gelbe Schmelze einer zwischen 200 und 230°C in den Kupferblock gesteckten Probe, aus der ab 250°C gelbe Nadeln (**4**) auskristallisierten und **5a** entwich, das am oberen Ende des Schmelzpunktbestimmungsröhrchens kristallisierte (DC-Kontrolle). Nach DC enthält diese erkaltete Schmelzprobe **3a**, **4** und **5a**]. — IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1790  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (150°C):  $m/e = 482$  (<1%,  $\text{M}^+$ ), 373 (9%,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{S}$ , Ber. 373.0534, Gef. 373.0531), 264 [100%, ( $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ )<sup>+</sup> -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$ , Ber. 264.0423, Gef. 264.0419], 241 (17%,  $\text{M}^+/2$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$ , Ber. 241.0323, Gef. 241.0337), 109 (21%,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR: Ar-H  $m\delta = 7.3-7.95$ , Ar-H  $m$  6.8–7.2 ppm, Protonen-Verhältnis 4 : 5.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$  (482.6) Ber. C 69.69 H 3.76 S 13.29 Gef. C 69.72 H 3.78 S 13.30

Zuletzt wurden weitere 490 mg (12%) **4** mit 4 Liter C eluiert.

## 2. Photoversuche mit 3,3-Bis(*p*-tolylthio)phthalid (**1b**)<sup>21)</sup>

a) Aus 3.78 g (0.01 mol) **1b** in Benzol: nach Filtrieren 190 mg (14%) **4**; nach anschließender Chromatographie mit 3.5 Liter A 1.37 g (56%) Bis(*p*-tolyl)disulfid (**5b**), Schmp. und Misch-Schmp. 46°C (Lit.<sup>25</sup>) 47°C); mit 8 Liter A/B (1 : 1) 610 mg (16%) **1b**, Schmp. und Misch-Schmp. 149°C (Lit.<sup>3)</sup> 149°C), IR-Vergleich mit Ausgangsverbindung; mit 1.25 Liter B 250 mg (19%) **4**.

b) Aus 11.34 g (0.03 mol) **1b** in Benzol: nach Chromatographie mit 7 Liter A 3.20 g (43%) **5b**; mit 6 Liter A/B (1 : 1) 3.34 g (29%) **1b**; mit 11 Liter B 3.34 g gelbgrüner Feststoff, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig 620 mg (16%) **4** und 470 mg (6%) 3,3'-Bis(*p*-tolylthio)-3,3'-biphtalidyl (**3b**) als farblose Kristalle erhalten wurden, Schmp. 244°C [Zers., gelbe Schmelze einer zwischen 200 und 230°C in den Kupferblock gesteckten Probe, aus der ab 250°C gelbe Nadeln (**4**) auskristallisierten und **5b** entwich, das am oberen Ende des Schmelzpunktbestimmungsröhrchens kristallisierte (DC-Kontrolle). Nach DC enthält diese erkaltete Schmelzprobe **3b**, **4** und **5b**]. — IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1790  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (220°C):  $m/e = 510$  (<1%,  $\text{M}^+$ ), 387 (11%,  $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ,  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S}$ , Ber. 387.0690, Gef. 387.0697), 264 [100%, ( $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ )<sup>+</sup> -  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$ , Ber. 264.0423, Gef. 264.0423], 255 (18%,  $\text{M}^+/2$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$ , Ber. 255.0479, Gef. 255.0461), 123 (55%,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$ ). — <sup>1</sup>H-NMR: Ar-H  $m\delta = 7.3-7.9$ , Ar-H  $m$  6.7–7.0, Ar-CH<sub>3</sub>  $s$  2.16 ppm, Protonenverhältnis 4 : 4 : 3.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$  (510.6) Ber. C 70.56 H 4.34 S 12.56 Gef. C 70.68 H 4.32 S 12.17

Zuletzt wurden mit 4 Liter C weitere 180 mg (5%) **4** eluiert.

c) Aus 3.78 g (0.01 mol) **1b** in 900 ml Methanol und 100 ml durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriertes Methylenchlorid: nach Chromatographie mit 3 Liter A 750 mg (30%) **5b**; mit 2.5 Liter A plus 2 Vol.-% D 2.20 g (58%) **1b**; mit 0.25 Liter A plus 2 Vol.-% D 45 mg Dithiophthalsäure-S,S'-di-*p*-tolylester (**2b**), Schmp. 160.5°C (Lit.<sup>3)</sup> 160.5°C), IR- und DC-Vergleich mit authent. Probe; mit 1.25 Liter A plus 5 Vol.-% D 140 mg (11%) **4**; mit 1 Liter C 470 mg undefiniertes, offenbar polymeres Material.

d) Aus 3.78 g (0.01 mol) **1b** und 8.91 g (0.05 mol) Diphenylacetylen in 900 ml Cyclohexan und 100 ml Methylenchlorid (beide Lösungsmittel durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriert und

<sup>24)</sup> W. Knapp, Monatsh. Chem. **58**, 176 (1931).

<sup>25)</sup> I. M. Dawson, A. McL. Mathieson und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. **1948**, 322.

anschließend destilliert): nach Chromatographie mit 5 Liter A 8.15 g (92%) nicht umgesetztes bzw. überschüssiges Diphenylacetylen, Schmp. 60–61°C, Mischprobe; mit 13 Liter A 260 mg grünliches undefiniertes Öl; mit 19 Liter A 2.33 g (62%) **1b**; mit 4 Liter A plus 2 Vol.-% D 130 mg (3%) **2b**; mit 3 Liter B 390 mg (15%) **3b**; mit weiteren 2 Liter B 60 mg (5%) **4**; mit 2 Liter C 180 mg nicht charakterisiertes, offenbar polymeres Material.

### 3. Photoversuche mit Dithiophthalsäure-*S,S'*-diphenylester (**2a**)

a) Aus 3.50 g (0.01 mol) **2a** in Benzol: nach Filtrieren 320 mg (24%) **4**; nach anschließender Chromatographie mit 3.5 Liter A 1.09 g (50%) **5a**; mit 2 Liter A/B (1 : 1) 700 mg (20%) **2a**, Schmp. 130°C, Mischprobe (Lit.<sup>26)</sup> 130–130.6°C), IR-Vergleich mit Ausgangsmaterial; mit 2 Liter C 172 mg (13%) **4**.

b) Aus 10.51 g (0.03 mol) **2a** in Benzol: nach Chromatographie mit 7 Liter A 2.07 g (32%) **5a**; mit 9 Liter A/B (1 : 1) 3.60 g (34%) **2a**; mit 11 Liter B 2.44 g gelbgrüner Feststoff, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig 370 mg (9%) **4** sowie 130 mg (2%) **3a** in farblosen Nadeln erhalten wurden, identisch mit dem beim Photoversuch 1b) isolierten **3a**.

### 4. Photoversuche mit Dithiophthalsäure-*S,S'*-di-*p*-tolylester (**2b**)

a) Aus 3.78 g (0.01 mol) **2b** in Benzol: nach Filtrieren 380 mg (29%) **4**; nach anschließender Chromatographie mit 3.5 Liter A 1.45 g (55%) **5b**; mit 3.75 Liter A/B (1 : 1) 650 mg (17%) **2b**; mit 8 Liter B 140 mg (11%) **4**.

b) Aus 11.34 g (0.03 mol) **2b** in Benzol: nach Chromatographie mit 7 Liter A 3.29 g (45%) **5b**; mit 6 Liter A/B (1 : 1) 3.61 g (32%) **2b**; mit 4 Liter C 3.62 g gelbgrüner Feststoff, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig 720 mg (18%) **4** sowie 75 mg (1%) **3b** in farblosen Nadeln erhalten wurden, identisch mit dem beim Photoversuch 2b) isolierten **3b**.

c) Aus 3.78 g (0.01 mol) **2b** in 500 ml Methanol und 500 ml durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriertes Methylenchlorid: nach Chromatographie mit 6 Liter A 850 mg (35%) **5b**; mit 3.5 Liter A plus 2 Vol.-% D 330 mg (9%) **1b**; mit 4.5 Liter A plus 5 Vol.-% D 370 mg (10%) **2b** und 270 mg (20%) **4**.

d) Aus 3.78 g (0.01 mol) **2b** und 8.91 g (0.05 mol) Diphenylacetylen in 900 ml Cyclohexan und 100 ml Methylenchlorid (beide Lösungsmittel durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriert und anschließend destilliert): nach Chromatographie mit 13 Liter A 8.27 g (93%) nicht umgesetztes bzw. überschüssiges Diphenylacetylen; mit weiteren 6 Liter A 340 mg grünliches, undefiniertes Öl; mit 11 Liter A plus 1 Vol.-% D 660 mg (18%) **1b**; mit 18 Liter A plus 2 Vol.-% D 870 mg (23%) **2b**; mit 2.5 Liter B 250 mg (10%) **3b**; mit 2 Liter C und 3 Liter D 35 mg (3%) **4**.

e) Aus 3.78 g (0.01 mol) **2b** und 1.96 g (0.02 mol) Maleinsäureanhydrid in 900 ml Cyclohexan und 100 ml Methylenchlorid (beide Lösungsmittel durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriert und anschließend destilliert; Bestrahlungszeit 48 h): nach Filtrieren 330 mg (25%) **4**; nach anschließender Chromatographie mit 5.5 Liter und 5.25 Liter A plus 1 Vol.-% D 1.03 g (42%) **5b**; mit 8 Liter A plus 1 Vol.-% D 440 mg (12%) **1b**; mit 3 Liter A plus 2 Vol.-% D und 2 Liter A plus 5 Vol.-% D 410 mg (11%) **2b** und 30 mg (2%) **4**; mit 2.5 Liter C und 2 Liter D 2.05 g nicht charakterisiertes, offenbar polymeres Material.

5. UV-Bestrahlung von 3,3'-Bis(*p*-tolylthio)-3,3'-biphtalidyl (**3b**): 255 mg (0.5 mmol) **3b** wurden in 100 ml absol. Benzol 20 h bestrahlt. Nach Säulenchromatographie isolierte man mit 3.5 Liter A und 1 Liter B 110 mg (90%) **5b**, mit 1.5 Liter C 125 mg (95%) **4** und 15 mg nicht charakterisiertes oranges Material.

<sup>26)</sup> Lit.<sup>10)</sup>.

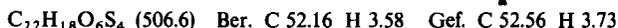
6. Photoversuche mit *trans*-Biphtalidyliden (4)

a) In Gegenwart von 5 Äquivalenten **5b**: 991 mg (3.76 mmol) **4** und 4.62 g (18.75 mmol) **5b** wurden in 250 ml absol. Benzol bestrahlt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ergab mit 4.25 Liter A lediglich 4.19 g (91%) **5b**, mit 2 Liter B und 2 Liter C 0.91 g (92%) **4** sowie zuletzt mit 2 Liter D 140 mg undefiniertes Produkt.

b) In Gegenwart von 10 Äquivalenten *p*-Thiokresol: 991 mg (3.75 mmol) **4** und 4.67 g (37.5 mmol) *p*-Thiokresol wurden entsprechend Photoversuch 6a) bestrahlt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ergab mit 2.75 Liter A und 2.5 Liter A plus 1 Vol.-% D 4.53 g (97%) **5b**, mit 2.5 Liter B und 4.0 Liter C 810 mg (82%) **4** und mit 3 Liter D zuletzt 130 mg undefiniertes Produkt.

7. Photoversuche mit 3,3-Bis(ethoxythiocarbonylthio)phthalid (**12**)<sup>27)</sup>

a) 11.24 g (0.03 mol) **12** wurden in 800 ml dest. Cyclohexan und 200 ml Methylenchlorid (beide Lösungsmittel frisch durch wasserfreies Magnesiumsulfat filtriert) 17 h bestrahlt. Nach Filtrieren isolierte man 290 mg (7%) **4**; durch anschließende Chromatographie mit 6 Liter A 2.19 g (30%) Dithiobis(thioameisensäure)-*O,O*-diethylester (**14**), Schmp. 27–28°C (Lit.<sup>28)</sup> 28°C), <sup>1</sup>H-NMR: CH<sub>3</sub> t δ = 1.53, CS–OCH<sub>2</sub> q 4.80 ppm, Protonenverhältnis 3 : 2; mit 3.75 Liter B 5.99 g (53%) **12**, DC- und IR-Vergleich, Schmp. und Misch-Schmp. 142–143°C (Lit.<sup>29)</sup> 143–144°C); mit weiteren 4.25 Liter B 880 mg (12%) 3,3'-Bis(ethoxythiocarbonylthio)-3,3'-biphtalidyl (**13**) als farblose Kristalle, Schmp. 179–183°C (Zers., gelbe Schmelze, in der nach 10 min Erhitzen auf 190°C nach DC lediglich **4** und **14** nachweisbar sind). – IR (CHCl<sub>3</sub>): νC=O 1790 cm<sup>-1</sup>. – MS (170°C): kein Molekülpeak, *m/e* = 385 (26%, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, Ber. 385.0204, Gef. 385.0194), 325 (7%), 264 [100%, (M – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>)<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 264.0423, Gef. 264.0445], 253 (5%, M<sup>+</sup>/2), 208 (30%), 137 (6%), 104 (20%). – <sup>1</sup>H-NMR: Ar–H m δ = 7.5–8.1, OCH<sub>2</sub> m 4.17, CH<sub>3</sub> t 0.92 ppm, Protonenverhältnis 4 : 2 : 3.



Zuletzt wurden mit 2.25 Liter D weitere 1.9 g undefiniertes Material eluiert.

b) 3.74 g (0.01 mol) **12** wurden zusammen mit 55 g (0.5 mol) Cycloocten in 800 ml destilliertem Cyclohexan und 200 ml Methylenchlorid (beide Lösungsmittel frisch über wasserfreiem Magnesiumsulfat filtriert) bestrahlt. Durch Chromatographie isolierte man mit 1 Liter A plus 4 Vol.-% D 2.35 g (97%) **14**; mit 1 Liter A plus 6 Vol.-% D 70 mg (2%) **12**; mit 1 Liter B und 1 Liter C 370 mg (28%) **4**; schließlich mit 2.25 Liter D 180 mg uncharakterisiertes (polymeres?) Material.

8. UV-Bestrahlung von 3,3'-Bis(ethoxythiocarbonylthio)-3,3'-biphtalidyl (**13**): 253 mg (0.5 mmol) **13** wurden in 100 ml absol. Benzol 24 h bestrahlt. Durch Säulenchromatographie erhielt man: mit 2 Liter A 110 mg (91%) **14**; mit 2 Liter C 80 mg (61%) **4**; mit 1 Liter B und 1 Liter D 60 mg undefiniertes (polymeres?) Material.

9. UV-Bestrahlung von 3-Methyl-3-(*p*-tolylthio)phthalid (**16a**): 2.70 g (0.01 mol) **16a** wurden in 500 ml absol. Benzol 45 h bestrahlt. Durch Chromatographie erhält man mit 2.25 Liter A 400 mg (33%) **5b** und mit 4.25 Liter B 570 mg gelbliches Öl, aus dem nach Zugabe von einigen Tropfen Ether bei –20°C 150 mg (10%) 3,3'-Dimethyl-3,3'-biphtalidyl (**17a**) in farblosen Nadeln ausfielen,

<sup>27)</sup> Nach einigen Messungen besitzt **12** folgende spektroskopische Daten: MS (90°C): kein M<sup>+</sup> *m/e* = 253 (16%, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ber. 252.9993, Gef. 252.9974), 193 [26%, (M – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>)<sup>+</sup> – COS], 165 (100%, 193 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 164 (22%, 165 – H), 133 (22%, 165 – S). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): ArH m δ = 7.4–8.0, OCH<sub>2</sub> m 4.43, CH<sub>3</sub> t 1.17 ppm, Protonenverhältnis 2 : 2 : 3; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> q δ = 13.21, CH<sub>2</sub> t 70.80, C-3 s 97.46, C-4 bis C-7 4 d 122.60, 125.23, 130.78, 135.29, C-9 s 126.83, C-8 s 147.01, C=O(C-1) s 167.50, C=S s 205.56 ppm. – IR- und UV-Daten Lit.<sup>29)</sup>

<sup>28)</sup> H. Debus, Liebigs Ann. Chem. 72, 1 (1849), dort S. 5.

<sup>29)</sup> A. Shah, S. N. Singh und M. V. George, Tetrahedron Lett. 1968, 3983.

Schmp. 245°C (farblose Kristalle aus Benzol). — IR (CHCl<sub>3</sub>): νC=O 1763 cm<sup>-1</sup>. — MS (120°C): *m/e* = 294 (<1%, M<sup>+</sup>), 147 (100%, M<sup>+</sup>/2, Ber. 147.0443, Gef. 147.0440), 91 (18%). — <sup>1</sup>H-NMR: Ar-H m δ = 7.4–8.0 (8H), CH<sub>3</sub> s 1.27 ppm (6H).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 Gef. C 73.11 H 5.03

10. UV-Bestrahlung von 3-Phenyl-3-(*p*-tolylthio)phthalid (**16b**): 3.32 g (0.01 mol) **16b** wurden in 1 Liter absol. Benzol 45 h bestrahlt. Nach Einengen der Lösung erhielt man durch Filtrieren 700 mg (33%) 3,3'-Diphenyl-3,3'-biphtalidyl (**17b**) als farblose Kristalle, die, aus Benzin (30–70°C) umgelöst, bei 285°C schmolzen. (Lit.<sup>30)</sup> 293°C aus Eisessig, Lit.<sup>20)</sup> 285–286°C aus Methylchlorid/Ethanol). Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand chromatographiert, wobei mit 5.3 Liter A 384 mg (31%) **5b**, sowie mit 1 Liter B weitere 460 mg (22%) **17b**, erhalten wurden; Gesamtausb. an **17b** 55%.

<sup>30)</sup> M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belg. **70**, 77 (1961) [C. A. **55**, 19852h (1961); C. **1963**, 21533].