

PHOTOCYCLOADDITIONEN VON THIOARYLKETONEN AN

2.4-DIMETHYL-2.3 UND -1.3-PENTADIEN

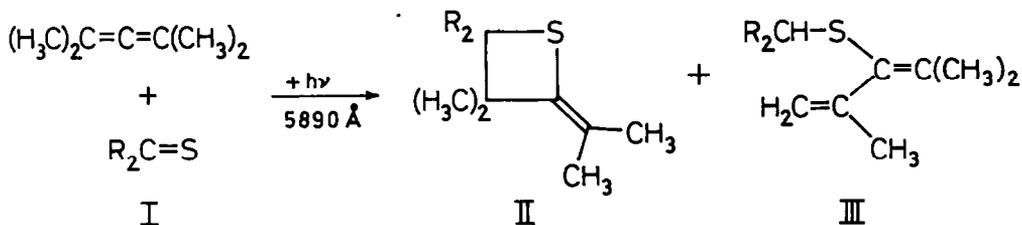
Hans Gotthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 12 May 1971; received in UK for publication 21 May 1971)

Frühere Arbeiten (1,2) zeigten, daß elektronisch angeregte  $^3(n, \pi^*)$ -Carbonylverbindungen Cycloadditionen an Allene unter Bildung von Isopropylidenoxetanen, 1.5- und 2.5-Dioxaspiro[3.3]heptanen eingehen. Nach jüngsten Berichten (3) vereinigt sich Thiobenzophenon photochemisch mit verschiedenen aktivierten Olefinen zu 1.4-Dithianen und Thietanen. In Thioarylketonen ist der überlappungsverbotene langwellige  $n, \pi^*$ -Übergang relativ weit vom erlaubten  $\pi, \pi^*$ -Übergang separiert; ersterer kann daher selektiv mit  $5890\text{\AA}$ -Licht angeregt werden. Wie verhält sich wohl ein solcher  $n, \pi^*$ -Zustand gegenüber Allenen?

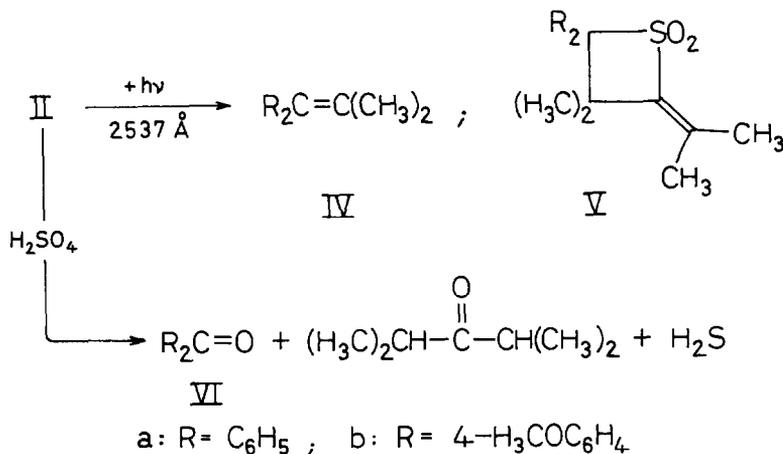
Bestrahlt man die entgaste benzolische Lösung von Thiobenzophenon (Ia, 0.012m) und 2.4-Dimethyl-2.3-pentadien (0.037m) mit Licht der Wellenlänge  $5890\text{\AA}$ , so gelangt man zu 64% 2.2-Diphenyl-3.3-dimethyl-4-isopropyliden-thietan (IIa, Schmp.  $144-145^\circ$ ,  $C=C$   $1672/\text{cm}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (4) zeigt 3 verschiedene Methylsignale bei  $\tau$  8.72, 8.38, 8.24 und 2 Phenyle als Multipllett bei 2.9-2.5. Daneben werden noch 36% IIIa als Ergebnis einer thermischen



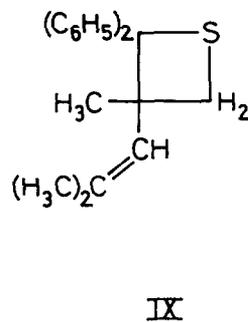
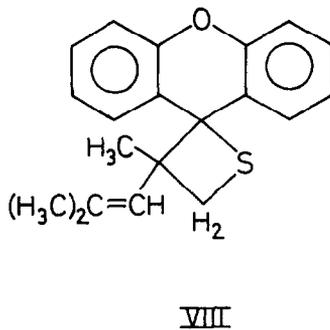
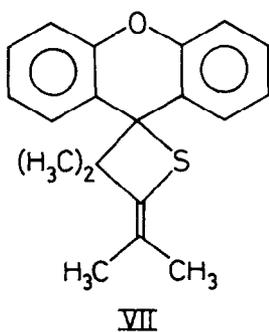
Reaktion (5) gebildet. Die Wasserstoffperoxid-Oxydation von IIa liefert bei

Raumtemperatur das Sulfon Va (91%, Schmp. 214.5-216°, C=C 1670, SO<sub>2</sub> 1294, 1130/cm; 2CH<sub>3</sub> s τ 8.48, CH<sub>3</sub> s 8.07, CH<sub>3</sub> s 7.81, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> s 2.71).

Analog erhält man aus Ib und 2.4-Dimethyl-2.3-pentadien 68% IIb (Schmp. 153-154°, C=C 1673/cm; 2CH<sub>3</sub> s τ 8.73, CH<sub>3</sub> s 8.39, CH<sub>3</sub> s 8.23, 2OCH<sub>3</sub> s 6.24, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> AA'BB'-m 3.27-2.61) und 21% IIIb (5). Auch IIb kann leicht zu Vb oxydiert werden; 89%, Schmp. 203-204°, C=C 1675, SO<sub>2</sub> 1288, 1135/cm; 2CH<sub>3</sub> s τ 8.49, CH<sub>3</sub> s 8.06, CH<sub>3</sub> s 7.81, 2OCH<sub>3</sub> s 6.19, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> AA'BB'-m 3.21-2.72. Kalte konzentrierte Schwefelsäure spaltet die Isopropyliden-thietane II in VIa bzw. VIb, Diisopropylketon und Schwefelwasserstoff.



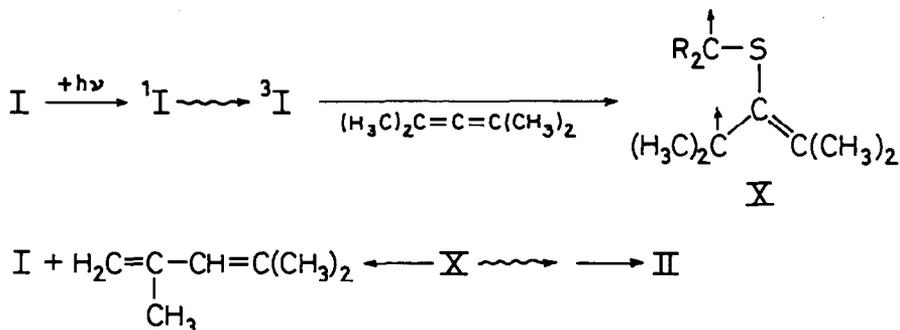
Der lichtinduzierte Zerfall von IIa bzw. IIb mit 2537Å-Licht führt zu 54% IVa bzw. 61% IVb (Schmp. 65-66°)(6). IVa (7) ist mit authentischem Material identisch.



26% VII (Schmp. 92-93°, C=C 1672/cm; 2CH<sub>3</sub> s τ 9.01, CH<sub>3</sub> s 8.10, CH<sub>3</sub> s 7.65, 8 arom. H m 2.86-1.97) und 42% VIII (Schmp. 84-85°, C=C 1638/cm; CH<sub>3</sub> s τ 8.93, 2CH<sub>3</sub> breites s 8.68, 2H AB 2d 7.19, 6.46, J=8.5 Hz, 1H m 5.45, 6 arom. H m 3.10-2.75, 2 arom. H m 2.10-1.67) sind das Ergebnis der Bestrahlung von Xanthion und 2.4-Dimethyl-2.3-pentadien mit 5890Å-Licht. Formel VIII wird durch das Massenspektrum (8) bestätigt; m<sup>+</sup>/e: 308, 262, 247, 232, 212, 168, 139, 96, 81, 79, 67, 53, 41, 39. Das Gaschromatogramm des zurückgewonnenen Tetramethylallens verrät die Anwesenheit von 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien.

Analog werden 55% VIII aus Xanthion und 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien erhalten. Schließlich liefert Ia mit 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien 69% IX (Schmp. 115-116°, C=C 1656/cm; CH<sub>3</sub> s τ 8.66, 2CH<sub>3</sub> d 8.41, J=1 Hz, 2H AB 2d 7.08, 6.02, J=8.7 Hz, 1H m 4.67, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> m 3.0-2.5).

Die geringe energetische Separierung des <sup>1</sup>(n,π\*)- und <sup>3</sup>(n,π\*)-Zustands im Thiobenzophenon (9) sowie der Schweratomeffekt des Schwefels lassen ein rasches "intersystem crossing" vermuten. Wie bei den Photoadditionen von Carbonylverbindungen an Allene (2) nehmen wir auch hier eine Addition des <sup>3</sup>(n,π\*)-Zustands <sup>3</sup>I an 2.4-Dimethyl-2.3-pentadien zum Triplett X an, das nach Spinumkehr Ringschluß zu II eingeht. Möglicherweise ist im Falle des



Xanthions X Zwischenstufe bei der Isomerisierung des Tetramethylallens zum 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien.

Alle neu beschriebenen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

## LITERATUR

1. D.R. Arnold und A.H. Glick, Chem. Commun. 1966, 813.
2. H. Gotthardt, R. Steinmetz und G.S. Hammond, Chem. Commun. 1967, 480;  
H. Gotthardt, R. Steinmetz und G.S. Hammond, J. org. Chem. 33, 2774 (1968).
3. G. Tsuchihashi, M. Yamauchi und M. Fukuyama, Tetrahedron Letters 1967,  
1971; A. Ohno, Y. Ohnishi, M. Fukuyama und G. Tsuchihashi, J. Amer. Chem.  
Soc. 90, 7038 (1968); A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, Tetrahedron  
Letters 1969, 161, 283; A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, J. Amer.  
Chem. Soc. 91, 5038 (1969).
4. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  mit internem TMS-Standard auf einem  
Varian A60-Gerät bei 60 MHz aufgenommen.
5. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters, vorstehend.
6. P. Pfeiffer und R. Wizinger, Liebigs Ann. Chem. 461, 132 (1928).
7. W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928).
8. Das Massenspektrum wurde bei einer Elektronenenergie von 50 eV mit einem  
Atlas- $\text{CH}_4$ -Gerät aufgenommen.
9. G.N. Lewis und M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. 67, 994 (1945).