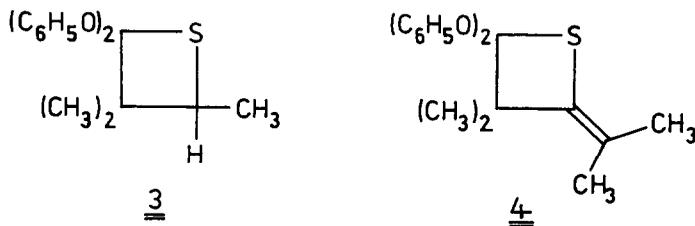


Wird die entgaste benzolische Lösung aus Diphenyl-thioncarbonat (1, 0.13 m) und 2.3-Dimethyl-buten-(2) (0.34 m) mit einem Quecksilber-Mittel-druckbrenner unter Verwendung eines Solidex-Filters bestrahlt, so erhält man quantitativ das kristalline 2.2-Diphenoxy-3.3.4.4-tetramethyl-thietan (2, Schmp. 73-75°). Das ¹H-NMR-Spektrum⁶ von 2 in CDCl₃ zeigt neben den zehn aromatischen Protonen die vier Methyle als zwei Singulets bei τ 8.62 und 8.55. Im Massenspektrum⁷ weist 2 unter anderem folgende M⁺/e auf: 240, 230, 84, 74; der Molpeak M⁺/e 314 ist bei 35° abwesend.

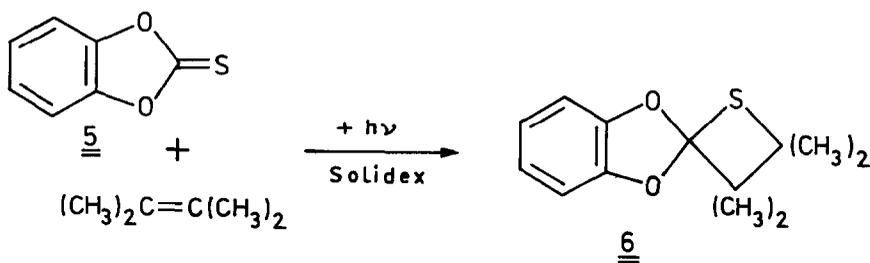
Ganz analog vereinigt sich 1 bei n → π*-Anregung mit 2-Methyl-buten-(2) regiospezifisch zum Diphenoxy-thietan 3 mit Schmp. 53-55° (CH₃ d τ 8.79, 1H q 6.88 mit J=6.8 Hz, CH₃ s 8.69, CH₃ s 8.62, 2C₆H₅ s mit Multipllett-Feinstruktur 2.98). Für die angenommene Additionsrichtung spricht im Massenspektrum der Peak bei M⁺/e 240 (M⁺-C₂H₄S); auch hier fehlt der Molpeak M⁺/e 300.



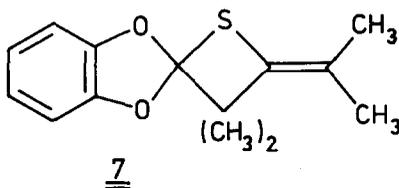
Mit 2.4-Dimethyl-pentadien-(2.3) liefert 1 bei Belichtung ausschließlich das 4-Isopropyliden-thietan 4 (Schmp. 73-73.5°), dessen Konstitution ebenfalls aus spektroskopischen Daten folgt: C=C 1674/cm; CH₃ s τ 8.62, 2CH₃ s 8.39, CH₃ s 8.34, 2C₆H₅ s mit Multipllett-Feinstruktur 2.97; M⁺/e: 326, 240 (M⁺-C₄H₆S), 233 (M⁺-C₆H₅O), 96, 86.

Auch Brenzcatechin-thioncarbonat (5)⁵ ist zur Thietan-Bildung befähigt. So photocycloaddiert 5 an 2.3-Dimethyl-buten-(2) unter Bildung der Spiroverbindung 6 (öl; 2CH₃ s τ 8.68, 2CH₃ s 8.46, 4 arom. H s 3.20).

Wie im Falle der 4-Bildung erfolgt die lichtinduzierte Cycloaddition von 5 an 2.4-Dimethyl-pentadien-(2.3) regiospezifisch zum 4-Isopropyliden-thie-



tan 7 (Schmp. 84.2-85.5°; CH₃ s τ 8.51, 2CH₃ s 8.45, CH₃ s 8.26, 4 arom. H s 3.17). Im Einklang mit Konstitution 7 befinden sich im Massenspektrum auch die Signale bei M⁺/e (rel. Intens.) 248 (45), 162 (100), 96 (33) und 32 (94).



Die gleiche Additionsrichtung wie in den Thietanen 4 und 7 erzielte man schon früher bei der Belichtung von Diaryl-thionen² bzw. Thiophosgen⁴ in Gegenwart von 2,4-Dimethyl-pentadien-(2,3).

Alle neu beschriebenen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen.

LITERATUR

1. A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, J.Amer.chem.Soc. 91, 5038 (1969).
2. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters (London) 1971, 2345; Chem.Ber. 105, 2008 (1972).
3. H. J. T. Bos, H. Schinkel und T. C. M. Wijsman, Tetrahedron Letters (London) 1971, 3905.

4. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters (London) 1973, 1221.
5. W. Autenrieth und H. Hefner, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 2151 (1925).
6. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die ^1H -NMR-Spektren in CCl_4 mit internem TMS-Standard auf dem Varian A60-Gerät aufgenommen.
7. Die Massenspektren registrierte man bei einer Elektronenenergie von 70 eV mit dem AEI MS 902-Gerät.