

## Neue lichtinduzierte Synthesen mit 2-Thioparabanaten<sup>1)</sup>

Hans Gotthardt\* und Sonja Nieberl

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

Eingegangen am 5. Januar 1976

Bei selektiver  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung des C=S-Chromophors cycloaddieren 2-Thioparabansäuren **1a, b** regiospezifisch an die elektronenreiche CC-Doppelbindung des Äthylvinyläthers unter Bildung der Spirothietan-Derivate **2a, b**. Im ersten Fall wird noch ein Olefin-Abkömmling **3** als Ergebnis einer durch **1a** photosensibilisierten Fragmentierung von **2a** gebildet. Die analogen Photoreaktionen von **1a** mit Styrol, Acrylsäure-methylester und Tetramethylallen liefern die Thietane **4, 7a** und **11** sowie die Olefin-Derivate **5** und **8a**. Mit **1b** gelangt man in Gegenwart von 2-Methyl-2-buten bzw. Acrylester zu **6** bzw. **7b, 8b**.

Weiterhin reagiert **1a** in Gegenwart von *cis/trans*-1,2-Dimethoxyäthylen bzw. Fumarester oder Maleinester nicht-stereospezifisch zu den Spirothietan-Derivaten **9a, b** mit *trans*-ständigen R-Gruppen. Bei den lichtinduzierten Reaktionen von **1a** mit *trans*- bzw. *cis*-1,2-Dichloräthylen kommt es praktisch vollständig zur Einstellung des Rotamerengleichgewichts in der biradikalischen Triplet-Zwischenstufe **12**: in beiden Fällen wird *trans*- und *cis*-Dichlorothietan **9c, 10** im 92:8-Verhältnis gebildet. Wahrscheinlich als Folge einer Rückspaltung des Biradikals **12**, sind einige Lichtreaktionen von *cis/trans*-Isomerisierungen im olefinischen Substrat begleitet.

Positive Löschversuche mit Piperylen sprechen für  $^3(n,\pi^*)$ -1 als reaktive Spezies. Die Mechanismen der [2 + 2]-Photocycloadditionen und der *cis/trans*-Isomerisierungen werden diskutiert.

### New Light-induced Syntheses with 2-Thioparabanates<sup>1)</sup>

Under selective  $n \rightarrow \pi^*$  excitation of the C=S chromophore, the 2-thioparabanates **1a, b** combine with the electronrich CC-double bond of ethyl vinyl ether under regiospecific formation of the spirothietane derivatives **2a, b**. In the former case an olefin derivative **3** is formed, as a result of a **1a**-sensitized fragmentation of **2a**. The analogous photoreactions of **1a** with styrene, methyl acrylate and tetramethylallene yield the thietanes **4, 7a, 11** and the olefinic compounds **5, 8a**. With **1b** in the presence of 2-methyl-2-butene or acrylic ester **6** or **7b, 8b** are formed, respectively.

Furthermore, **1a** reacts with *cis/trans*-1,2-dimethoxyethylene or with sumaric ester as well as maleic ester under non-stereospecific formation of the spirothietane derivatives **9a, b**, respectively, which contain the R groups in *trans*-positions. In the case of the light-induced reactions of **1a** in the presence of *trans*- or *cis*-1,2-dichloroethylene, an equilibrium between the rotamers of the diradical triplet intermediate **12** is established: both reactions yield the *trans*- and *cis*-dichlorothietanes **9c, 10** in a 92:8 ratio. Probably as a result of the cleavage of the diradical **12**, some reactions are accompanied by *cis/trans*-isomerizations of the olefinic substrates.

Positive quenching experiments using piperylen speak for  $^3(n,\pi^*)$ -1 as the reactive species. The mechanisms of the [2 + 2]photocycloadditions and of the *cis/trans*-isomerizations are discussed.

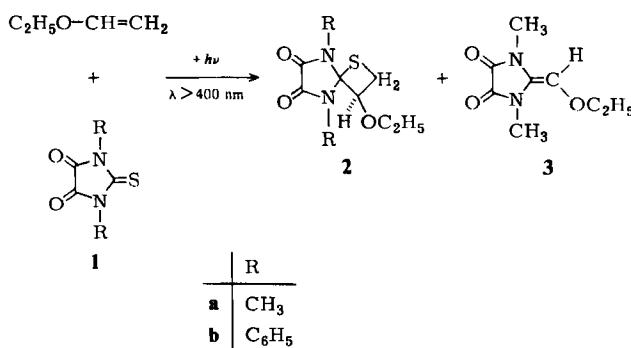
<sup>1)</sup> Teilweise vorveröffentl.: H. Gotthardt und S. Nieberl, Tetrahedron Lett. 1974, 3397.

Wie frühere Arbeiten zeigten, reagieren Verbindungen mit C=S-Chromophoren bei Lichtenregung in Gegenwart von olefinischen Substraten unter Thietan-Bildung<sup>2-8</sup>. Diese bereits mit sichtbarem Licht und in hohen Ausbeuten ablaufenden photochemischen Thietan-Synthesen, sind den bisher bekannten thermischen Thietan-Bildungen präparativ weitaus überlegen. Jüngst konnten wir beispielsweise zeigen, daß auch 2-Thioparabanate vom Typ 1 bei richtiger Wahl der Anregungswellenlänge, hohe Ausbeuten an Spiro-thietan-Derivaten ergeben<sup>1</sup>. Unsere nachstehende Mitteilung berichtet ausführlich über die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der [2 + 2]-Photocycloaddition der 2-Thioparabanate.

Es ist bekannt, daß verschiedene substituierte 2-Thioparabansäuren **1** in äthanolischer Lösung bei Belichtung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner substituierte 2-Mercapto-4,5-imida-zolidindione, als Ergebnis einer Photoreduktion, liefern<sup>9)</sup>. Außerdem wurde im Falle der Dimethyl-verbinding **1a** in Gegenwart von 2-Methyl-2-buten noch ein Thietan-Derivat, allerdings in nur 3 proz. Ausbeute, erhalten<sup>9)</sup>.

## **A) Photocycloadditionen von 2-Thioparabansäuren an unsymmetrisch substituierte elektronenreiche Olefine**

Die 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure (**1a**) zeigt in benzolischer Lösung den energieärmsten Elektronenübergang bei 410 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 41$  [Liter · mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]. Die langwellige Lage dieser Absorptionsbande, ihre geringe Intensität sowie die negative Solvatochromie sprechen für den überlappungsverbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des C=S-Chromophors. Dagegen befindet sich das Maximum des längstwelligen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs bei 307.5 nm. Bei der analog gebauten Diphenylverbindung **1b** liegen die entsprechenden Absorptionsbanden bei 445 bzw. 312.5 nm (Benzol). Folglich erzielt man durch Bestrahlung von **1a** mit blauem Licht (bzw.  $\lambda > 400$  nm) eine selektive Anregung in den  $^1(n, \pi^*)$ -Zustand.



<sup>2)</sup> A. Ohno, Int. J. Sulfur Chem., Part B 6, 183 (1971), und dort zitierte Literatur.

<sup>3)</sup> H. Gotthardt, Chem. Ber. 107, 1856 (1974), und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> C. C. Liao und P. de Mayo, Chem. Commun. 1971, 1525.

<sup>5)</sup> H. Gotthardt, Chem. Ber. 107, 2544 (1974).

<sup>6)</sup> H. Gotthardt und M. List, Chem. Ber. 107, 2552 (1974).

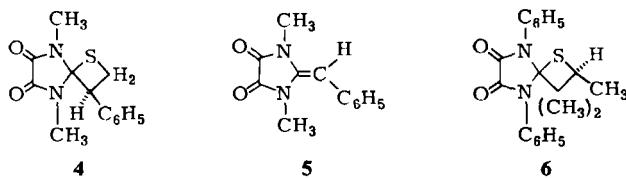
<sup>7)</sup> T. S. Centrell, J. Org. Chem. **39**, 853 (1974).

<sup>8)</sup> J. L. Fourrey, P. Jouin und J. Moron, Tetrahedron Lett. 1974, 3005.

<sup>9</sup>) T. Yonezawa, M. Matsumoto, Y. Matsumura und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2323 (1969).

Unter diesen Bestrahlungsbedingungen wechselte die Farbe einer entgasten benzolischen Lösung aus **1b** (0.014 M) und Äthylvinyläther (0.31 M) von Hellgelb nach Farblos. Der Eindampfrückstand zeigte im Kernresonanzspektrum nur die Signale von **2b**. Durch Umkristallisation gelangte man in 88 proz. Ausbeute zum Spirothietan-Derivat **2b**, dessen Konstitution aus spektroskopischen Daten folgte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt außer den Signalen der zehn aromatischen Wasserstoffe und der Äthoxygruppe noch die drei Thietan-Protonen als Triplets bei  $\tau = 7.73, 7.28$  und  $5.33$  mit Kopplungskonstanten von  $J = 8.3 - 8.5$  Hz. Für die in der Formel **2b** skizzierte 3-Stellung der Äthoxygruppe spricht vor allem der Peak bei  $m/e = 308$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ) im Massenspektrum.

Einen etwas anderen Verlauf nahm die lichtinduzierte Reaktion der Dimethylverbindung **1a** (0.13 M) mit Äthylvinyläther (0.71 M). Hier gelangte man zu einer 65:35-Mischung, bestehend aus dem Thietan-Derivat **2a** und dem Äthoxyalken **3**, die chromatographisch getrennt wurden. Im Kernresonanzspektrum von **2a** spalten diesmal die drei Thietan-Wasserstoffe in ein Dublett und ein Triplet bei  $\tau = 6.76$  bzw. 4.90 mit einer gemeinsamen Kopplungskonstante von  $J = 8.4$  Hz. Im Einklang mit der 3-Position der Äthoxygruppe zeigt **2a** im Massenspektrum unter anderem das Fragment-Ion  $m/e = 184$  ( $M^+ - CH_2S$ ). Die infolge Kopplung aufgespaltene infrarote Carbonylstreckschwingung liegt bei 1739 und  $1722\text{ cm}^{-1}$ . Das Alken-Derivat **3** bietet im Protonenresonanzspektrum unter anderem ein scharfes olefinisches Singulett bei  $\tau = 3.99$ . Die Bildung dieses Photo- sekundärprodukts **3** wird in Abschnitt E näher diskutiert.

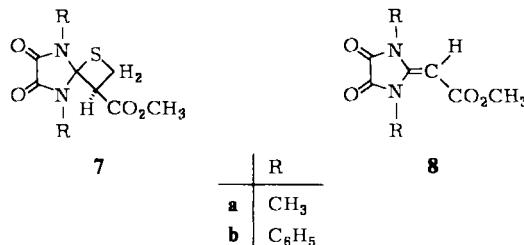


Ebenfalls regiospezifisch verlief die Photoreaktion von **1a** (0.21 M) mit Styrol (1.16 M), die das Thietan-Derivat **4** neben dem Olefin-Abkömmling **5** im 66:34-Verhältnis erbrachte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** zeigt die drei Thietan-Protonen als Triplets bei  $\tau = 6.79, 6.33$  und  $4.73$  mit einer Kopplungskonstante von  $J = 9.5$  Hz. Die Additionsrichtung in Formel **4** belegt der Massenpeak bei  $m/e = 216$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ). Im Kernresonanzspektrum von **5** erscheint beispielsweise das olefinische Proton als Singulett bei  $\tau = 4.15$ .

Wie unlängst berichtet wurde, geht **1b** mit 2-Methyl-2-buten keine Photoreaktion ein<sup>9)</sup>. Nach unseren Befunden vereinigt sich dagegen **1b** (0.014 M) bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit 2-Methyl-2-buten (0.094 M) in 30proz. Ausbeute zum 1:1-Addukt **6**, dessen Konstitution aus spektroskopischen Daten folgt. Das Kernresonanzspektrum bietet außer den aromatischen Protonen noch zwei  $\text{CCH}_3$ -Singulets bei  $\tau = 8.93$  und  $8.85$ , ein  $\text{CH}_3$ -Dublett bei  $9.08$  und ein tertiäres Proton mit  $J = 7.0$  Hz zum Quadruplett bei  $7.04$  aufgespalten. Die Additionsrichtung erschloß man aus dem Fragment-Ion  $m/e = 292$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ ) im Massenspektrum.

## B) Photocycloadditionen von 1 an die elektronenarme CC-Doppelbindung des Acrylesters

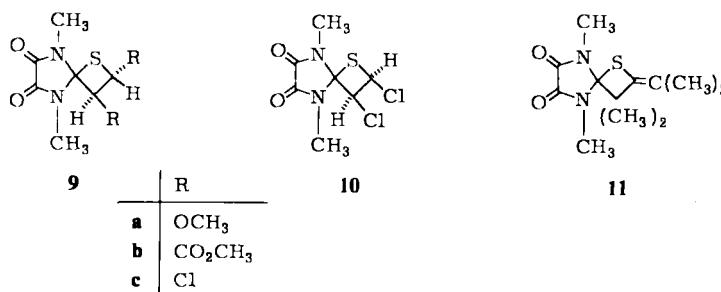
Auch die lichtinduzierten Reaktionen von 1 mit monosubstituierten elektronenarmen Alkenen verlaufen regiospezifisch. So bildete sich aus **1a** (0.06 M) bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung in Gegenwart von Acrylsäure-methylester (0.44 M) eine Mischung aus **7a** (61 %) und **8a** (31 %), die man auf der Kieselgelplatte auftrennte. Daß im Thietan **7a** die Esterfunktion in der 3-Position angeordnet ist, bestätigt im Massenspektrum das Fragment-Ion  $m/e = 198$  ( $M^+ - CH_2S$ ); der Basispeak liegt bei 158 ( $M^+ - C_4H_6O_2$ ). Der ungesättigte Ester **8a** weist im  $^1H$ -NMR-Spektrum neben den drei Methyl-Singulets noch ein olefinisches Proton als scharfes Singulett bei  $\tau = 4.82$  auf. Das Massenspektrum zeigt das Molekül-Ion bei  $m/e = 198$ .



Ganz analog setzte sich **1b** (0.014 M) mit Acrylester (0.33 M) bei Bestrahlung mit blauem Licht zu **7b** und **8b** im 45:55-Verhältnis um. Beide Konstitutionen sind mit spektroskopischen Daten in Übereinstimmung. So bietet **7b** im Massenspektrum beispielsweise das Fragment-Ion  $m/e = 322$  ( $M^+ - CH_2S$ ); **8b** zeigt im Protonenresonanzspektrum ein olefinisches Singulett bei  $\tau = 5.08$ . Aus Methanol kristallisiert **7b** in feinen Nadeln, die ein Moläquiv. Kristallmethanol enthalten und bei 122–124°C schmelzen. Ohne Kristall-Lösungsmittel wird dagegen **7b** aus Cyclohexan mit Schmp. 163–165.5°C gewonnen.

## C) Zur Stereoselektivität der [2 + 2]-Photocycloadditionen

Um eine Aussage über den stereochemischen Verlauf dieser Photocycloadditionen machen zu können, setzten wir *cis/trans*-isomere Olefin-Paare als Reaktionspartner ein.



So reagierte **1a** (0.127 M) bei Belichtung in Gegenwart einer 75:25-Mischung aus *cis*- und *trans*-1,2-Dimethoxyäthylen (0.53 M) unter Bildung des kristallinen Spirothietans **9a** (63%). Die Anwesenheit geringer Mengen eines zweiten Isomeren in der Primärmutterlauge konnte mit der NMR-Spektroskopie nicht ganz ausgeschlossen werden. Auf der Kieselgelplatte erleidet **9a** teilweise Zersetzung. Konstitution **9a** wird hauptsächlich durch spektroskopische Daten gestützt. Beispielsweise sind im Kernresonanzspektrum die Thietan-Wasserstoffe zum AB-System ( $\tau_A = 5.35$ ,  $\tau_B = 4.76$ ) mit einer Kopplungskonstante von  $J_{AB} = 5.0$  Hz aufgespalten. Da in der Xanthion-Reihe die *trans*-2,3-Dimethoxythietan-Verbindung eine AB-Kopplung von  $J_{AB} = 5.05$  Hz und das entsprechende *cis*-Isomere  $J_{AB} = 6.35$  Hz aufweist<sup>10)</sup>, ordnen wir **9a** die *trans*-Konfiguration zu. Auch in der Cyclobutan-Reihe findet man häufig die *trans*-Kopplungskonstanten etwas kleiner als die *cis*-Kopplungen.

Sowohl mit Fumarsäure-dimethylester (0.28 M) als auch mit Maleinsäure-dimethylester (0.53 M) vereinigte sich **1a** (0.21 M) bei Bestrahlung mit blauem Licht zum gleichen Thietandicarbonester **9b**. Die Kernresonanzspektren der kristallinen Rohprodukte ließen nur die Anwesenheit von **9b** erkennen. Im Falle des Maleinester-Versuchs bestand zum Beispiel der zurückgewonnene Ester überwiegend aus Fumarester. Offensichtlich erleidet hier der Maleinester eine durch **1a** ausgelöste photosensibilisierte *cis/trans*-Isomerisierung zum Fumarester. Nimmt man die Belichtung von **1a** und Maleinester mit 300 nm-Strahlung vor, strahlt man also in die zweite Absorptionsbande von **1a** ein, so zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts ebenfalls die Signale von **9b**. Der zurückgewonnene Maleinester enthält diesmal 19% Fumarester. Richtungweisend für den Thietan-Ring in **9b** sind im Massenspektrum die Peaks bei  $m/e = 198$  (34%,  $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ ) und 158 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ). Im Kernresonanzspektrum erscheinen die beiden Thietan-Protonen als AB-System mit einer Kopplungskonstante von  $J_{AB} = 7.75$  Hz. Bei den zu **9b** analogen Thietan-Derivaten in der Xanthion-Reihe beträgt die *trans*-Kopplung  $J_{AB} = 8.4$  Hz und die *cis*-Kopplung  $J_{AB} = 9.9$  Hz<sup>11)</sup>. Wir nehmen deshalb an, daß es sich bei **9b** um den *trans*-Dicarbonester handelt.

Die Photocycloadditionen von **1a** (0.21 M) an *trans*- bzw. *cis*-1,2-Dichloräthylen (2.61 M) führten innerhalb der NMR-Fehlergrenze praktisch zum gleichen Gemisch aus **9c** und **10** (94:6 bzw. 91:9). Das eingesetzte reine *trans*-Dichloräthylen enthielt nach der Belichtung 9.5% *cis*-Dichloräthylen; im *cis*-Dichloräthylen waren dagegen 30% *trans*-Isomeres anwesend. Ein weiterer Versuch mit 0.13 M **1a**-Lösung und *cis*-1,2-Dichloräthylen (0.87 M) erbrachte **9c** und **10** im 92:8-Verhältnis. Diesmal bildete sich eine 60:40-Mischung aus *cis*- und *trans*-Dichloräthylen. Auch in diesem Fall ist also die Cycloaddition von einer *cis/trans*-Isomerisierung des olefinischen Substrats begleitet.

Die stereochemische Zuordnung der beiden Addukte stützen sich auf spektroskopische Daten. So bietet das *trans*-Thietan **9c** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zwei Thietan-Wasserstoffe als scharfes Singulett bei  $\tau = 4.63$ . Aber erst durch Zusatz von ca. 30% Benzol zur  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **9c** wird infolge der magnetischen Anisotropie des Lösungsmittels die Kopplungskonstante der *trans*-Protonen erkennbar: jetzt beobachtet man

<sup>10)</sup> H. Gotthardt, unveröffentl. Versuche.

<sup>11)</sup> H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 2008 (1972).

das erwartete AB-Spektrum mit  $J_{AB} = 6.7$  Hz. Im *cis*-Thietan **10** beträgt vergleichsweise die Kopplungskonstante  $J_{AB} = 7.2$  Hz. Beide Thietane zeigen im Massenspektrum die Fragment-Ionen  $m/e = 174$  ( $M^+ - \text{CHClS}$ ) und 158 ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ).

## D) Photoreaktionen mit Dienen

An die kumulierte CC-Doppelbindung im 2,4-Dimethyl-2,3-pentadien (0.17 M) cycloaddierte **1a** (0.10 M) bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung unter Bildung des kristallinen 4-Isopropyliden-thietans **11**. Im Einklang mit Konstitution **11** befinden sich die spektroskopischen Daten. So erscheinen die sechs Methylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als vier scharfe Singulets bei  $\tau = 8.52, 8.36, 8.21$  und  $6.56$  im für **11** richtigen Verhältnis (6:3:3:6). Aus dem Massenpeak bei  $m/e = 168$  ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{S}$ ) leitet sich die 4-Stellung der Isopropylidengruppe im 4-Ring ab. Interessanterweise erzielt man auch nach 1 wöchiger Bestrahlung von **1a** mit blauem Licht in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien keine Umsetzung. Vermutlich wird hier der elektronische Anregungszustand von **1a** durch das 1,3-Dien physikalisch gelöscht.

## E) Zum Mechanismus der [2 + 2]-Photocycloadditionen

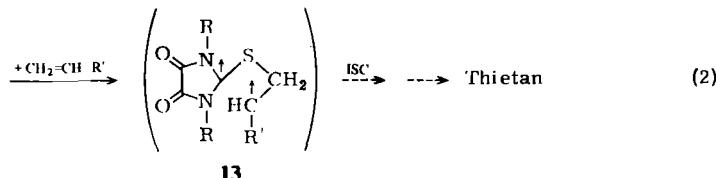
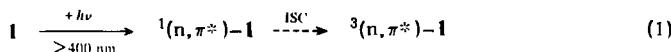
Erste Anhaltspunkte über den Mechanismus dieser lichtinduzierten Reaktionen boten die Beobachtungen, daß **1a** bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung des C=S-Chromophors (a) in Gegenwart von Maleinester bzw. 1,2-Dichloräthylen eine *cis/trans*-Isomerisierung des Substrats auslöst und (b) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien *keine* Cycloaddition eingeht. Offensichtlich spielt hier der  $^3(n,\pi^*)$ -Zustand von **1a** eine Schlüsselrolle.

Wie eine kritische Sichtung der Elektronenspektren ergab, weist **1a** (0.0054 M) in EPA bei 77 K eine Phosphoreszenz-Emission mit Schwingungsfeinstruktur auf<sup>12)</sup>. Aus der identifizierbaren 0-0-Schwingungsteilbande bei 467 nm errechnet sich somit für **1a** eine Triplett-Energie von  $E_T = 61.2$  kcal/mol. Bei den Cycloadditionsversuchen sollte man deshalb durch Beimischung von Triplet-Quenchern mit kleineren  $E_T$ -Werten als 61 kcal/mol zumindest eine teilweise Lösung der Addukt-Bildung erzielen. Als besonders geeignete Löschsubstanz erschien uns ein Gemisch aus *cis*- ( $E_T = 56.9$  kcal/mol)<sup>13)</sup> und *trans*-Piperylen ( $E_T = 58.8$  kcal/mol)<sup>13)</sup>. Wie Löschversuche lehren, wird tatsächlich die **2a**- und 3-Bildung aus **1a** und Äthylvinyläther durch Zusatz steigender Mengen an Piperylen (1.0–4.5 M) zunehmend gehemmt. Diese Befunde, sowie die beobachtete Regiospezifität und der Verlust der Stereospezifität, sprechen für die Beteiligung des  $^3(n,\pi^*)$ -Zustands von **1**. Nach Absorption von blauem Licht wird  $^1(n,\pi^*)\text{-}1$  durch Intersystem-crossing (=ISC) in  $^3(n,\pi^*)\text{-}1$  umgewandelt.

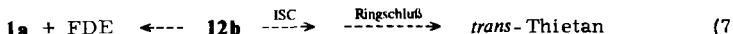
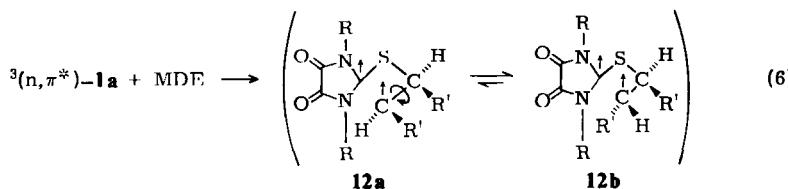
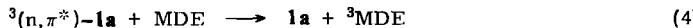
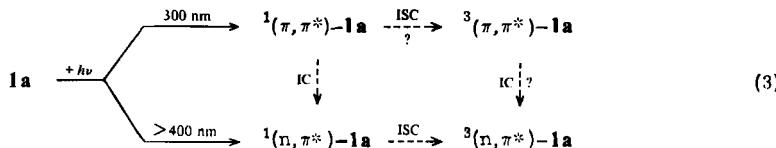
Letzterer vereinigt sich regiospezifisch mit unsymmetrisch substituierten Olefinen zur biradikalischen Triplett-Zwischenstufe **13**. Dieses, aus Gründen der Gesamtspin-erhaltung, postulierte 1,4-Biradikal **13** kann erst nach erneutem Multiplizitätswechsel Ringschluß zum Thietan-Derivat eingehen.

<sup>12)</sup> Herrn Prof. H.-D. Scharf, Aachen, danken wir bestens für die Aufnahme des Phosphoreszenz-Emissionsspektrums.

<sup>13)</sup> G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Connell, V. Vogt und C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3197 (1964).



Bei der Photocycloaddition an *cis/trans*-isomere Alkene, wie beispielsweise an Maleinsäure-dimethylester (= MDE), könnte für die beobachtete Fumarester-(= FDE)-Bildung entweder eine Triplett-Triplett-Energieübertragung<sup>13)</sup> von **1a** auf MDE (gemäß (4, 5)) und/oder eine Rückspaltung der biradikalischen Triplett-Zwischenstufe<sup>14, 15)</sup> **12b** (gemäß (7)) verantwortlich sein. Da aber Maleinsäure-diäthylester den niedrigsten spektroskopischen Triplett-Zustand bei 72–77 kcal/mol aufweist<sup>13)</sup> und der Dimethyl-ester sicherlich einen ähnlichen Wert besitzt, ist eine exotherme Triplett-Triplett-Energieübertragung von **1a** auf den Maleinester nach dem Austausch-Mechanismus<sup>16)</sup> wohl auszuschließen. Viel wahrscheinlicher ist dagegen, daß für die *cis/trans*-Isomerisierung des Maleinesters eine Art Schenck-Mechanismus<sup>14, 15)</sup>, nämlich Rückspaltung des Biradikals **12b** gemäß (7), verantwortlich ist.



<sup>14)</sup> G. O. Schenck und R. Steinmetz, Bull. Soc. Chim. Belges 71, 781 (1962).

<sup>15)</sup> N. C. Yang, J. J. Cohen und A. Shani, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3264 (1968).

<sup>16)</sup> D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).

Bei Einstrahlung in die zweite Absorptionsbande von **1a** mit 300 nm-Licht in Gegenwart von Maleinester kommt es ebenfalls zur **9b**- und Fumarester-Bildung. Andererseits werden **9b** und Fumarester durch Zusatz von Piperylen (8.0 M) fast vollständig gelöscht; der zurückgewonnene Maleinester enthielt beispielsweise weniger als 0.3% Fumarester gegenüber 19% in Abwesenheit von Piperylen. Wir nehmen deshalb an, daß nach erfolgter Anregung mit 300 nm-Strahlung das erzeugte  ${}^1(\pi,\pi^*)\text{-1a}$  durch Internal conversion (=IC) und ISC in  ${}^3(\pi,\pi^*)\text{-1a}$  gemäß (3) übergeht. Eine mögliche Beteiligung des zweiten Triplet-Zustands ist allerdings nicht auszuschließen.

Interessanterweise erzielt man im Falle von **1a**/1,2-Dichloräthylen sowohl bei Verwendung von *cis*- als auch *trans*-1,2-Dichloräthylen praktisch eine vollständige Einstellung des Rotameren-Gleichgewichts zwischen den Biradikalen **12a** und **12b**. Wie in Abschnitt C. mitgeteilt, kommt es in beiden Fällen zur gleichen 92:8-Mischung (Mittelwerte) aus **9c** und **10**. Auch dieser Befund ist ein weiterer starker Hinweis für das Durchlaufen des Biradikals **12**. Da im *trans*-1,2-Dichloräthylen der unterste Triplet-Zustand bei 72 kcal/mol<sup>17)</sup> liegt, dürfte auch hier die beobachtete *cis/trans*-Isomerisierung des Olefins auf das Konto einer Rückspaltung des Biradikals **12** gehen.

Eine zwanglose Erklärung finden auch die in den Fällen von **1a** mit Äthylvinyläther, Styrol und Acrylester bzw. **1b** und Acrylester beobachteten Fragmentierungen der Primäraddukte. Da die primär gebildeten Thietane farblos sind, blaues Licht somit nicht absorbieren, handelt es sich bei den Sekundärreaktionen, die zu den Alken-Derivaten **3**, **5**, **8a, b** führen, um photosensibilisierte Reaktionen. Als Triplet-Sensibilisator fungiert hier noch nicht umgesetztes **1**.

Über weitere gezielte photosensibilisierte Thietan-Fragmentierungen unter Verwendung dieses interessanten Triplet-Sensibilisators **1a**, der bei einer relativ hohen Triplet-Energie bereits mit sichtbarem Licht angeregt werden kann, werden wir später ausführlich berichten<sup>18)</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Der *Bayer AG* sei für eine Chemikalienspende gedankt. Für die Aufnahmen der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber*, *R. Seidl*, *H. Schulz* und *Frau M. Schwarz*.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrometer PMQ II;  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60 (Tetramethylsilan als innerer Standard); Massenspektren: AEI MS 902-Gerät (70 eV). Bei den MS-Daten wurden nur wichtige Schlüsselfragmente und Peaks mit relat. Intensität > 10 aufgenommen; GC-Analysen: Perkin-Elmer Fraktometer F 20H (2-m-Säule Apiezon L, 60°C).

Das für Belichtungszwecke verwendete Benzol reinigte man durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) und Destillation. Die Bestrahlungsansätze wurden entweder in Duranrohren (60 cm, Ø 2.5 cm) oder Duranreagenzgläsern (18 cm, Ø 1.5 cm) nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.001 Torr ent gast und unter Hochvak. abgeschmolzen. Wenn nicht anders erwähnt, diente als Strahlungsquelle ein Hanovia 450 W-Quecksilber-

<sup>17)</sup> G. N. Lewis und M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 (1944).

<sup>18)</sup> Auszugsweise berichtet am 4. 9. 1975 auf der Euchem Research Conference in Gent, Belgien.

Mitteldruckbrenner. Die Isolierung der verwendeten Quecksilberlinien erfolgte mit einer Filterlösung (Schichtdicke 1.6 cm) aus 50.0 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 930 ml Wasser und 70 ml konz. Ammoniak ( $d = 0.900$ ).

PCS-Platten: 2 mm Kieselgel  $\text{PF}_{254+366}$ , Merck. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

**1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure (1a)<sup>9)</sup>:** UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 307.5 (4.21), 410 nm (1.61); (Äthanol): 298 (4.24), 390 (sh, 1.57).

**1,3-Diphenyl-2-thioparabansäure (1b)<sup>9)</sup>:** UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 312.5 (4.11), 445 nm (1.72); (Äthanol): 304 (4.14), 430 (1.62).

**3'-Äthoxy-1,3-diphenylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (2b):** Nach 64 stdg. Belichtung von 0.400 g (1.42 mmol) 1b, 3.00 ml (31.9 mmol) Äthylvinyläther und 100 ml Benzol engte man die farblose Lösung i. Vak. ein und löste den Rückstand aus Methanol/wenig Methylenchlorid um. Insgesamt 0.503 g farblose Nadeln mit Roh-Schmp. 192–195°C. Die Analysensubstanz (0.443 g, 88 %) schmolz bei 206–207°C (Methanol/Methylenchlorid).

IR (KBr): 3052 (C–H), 2965 (C–H), 2920 (C–H), 2892 (C–H), 1745 (C=O), 1590 (C=C), 1121 (C–O), 690 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.79$  (t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 7.73 (verbreiteretes t,  $J = 8.5$  Hz, CH), 7.28 (verbreiteretes t,  $J = 8.3$ –8.5 Hz, CH), 6.44 (q,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 5.33 (t,  $J = 8.5$  Hz, CH), 2.46 (mc,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ). – MS:  $m/e = 354$  (0.5 %,  $\text{M}^+$ ), 308 (7,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ), 283 (18), 282 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), 135 (36), 104 (18), 77 (31), 72 (5,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ ), 46 (3,  $\text{CH}_2\text{S}^+$ ), 32 (5,  $\text{S}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (354.4) Ber. C 64.39 H 5.12 N 7.90 S 9.05  
Gef. C 64.55 H 5.18 N 7.95 S 8.98

**3'-Äthoxy-1,3-dimethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (2a) und 2-Äthoxymethylen-1,3-dimethyl-4,5-imidazolidindion (3):** Die hellgelbe Lösung aus 0.300 g (1.90 mmol) 1a, 1.00 ml (10.6 mmol) Äthylvinyläther in 14.0 ml Benzol bestrahlte man extern 140 h und engte den nahezu farblosen Belichtungsansatz i. Vak. ein. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands zeigte 2a und 3 im 65:35-Verhältnis. Mehrfache PSC-Trennung mit Methylenchlorid/5 % Essigester lieferte schließlich 0.268 g (61 %) 2a (obere Zone) mit Schmp. 138–139°C (aus Methanol/wenig Methylenchlorid) und 0.056 g (16 %) 3, Schmp. 102–117°C (aus Benzol nach mehrmaliger Umkristallisation; oberhalb 96°C tritt eine Veränderung im Kristallgefüge ein).

#### Triplet-Löschversuche

a) 80.0 mg (0.51 mmol) 1a, 0.50 ml (5.3 mmol) Äthylvinyläther und 9.50 ml Benzol bestrahlte man 55 h mit blauem Licht in der Merry-go-round, engte i. Vak. ein, löste den Rückstand in 0.50 ml  $\text{CDCl}_3$  und sichtete im  $^1\text{H-NMR}$ . 2a und 3 waren im 86:14-Verhältnis anwesend.

b) 80.0 mg 1a, 0.50 ml Äthylvinyläther, 5.00 ml Benzol und 4.50 ml Piperylen wurden unter identischen Bedingungen gemeinsam mit Probe a) belichtet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelben Eindampfrückstands bot neben anderen Signalen die Absorption von 2a mit sehr geringen Intensitäten (ca. 5–10 % 2a waren anwesend). Belichtungsproben mit 1.00 bzw. 2.00 ml Piperylen-Zusatz zeigten gegenüber Versuch a) abnehmende 2a-Konzentrationen.

**2a:** IR (KBr): 3010 (C–H), 2975 (C–H), 2930 (C–H), 2890 (C–H), 2870 (C–H), 2790 (C–H), 1739 (C=O), 1722 (C=O), 1120  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.87$  (t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 6.76 (d,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.64 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.60 (q durch  $\text{NCH}_3$  verdeckt,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.50 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 4.90 (t,  $J = 8.4$  Hz, CH); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tau = 9.19$  (t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 7.36 (d,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.03 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.93 (q,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.79 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 5.45 (t,  $J = 8.4$  Hz, CH). – MS:  $m/e = 230$  (0.6 %,  $\text{M}^+$ ), 184 (8,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ), 158 (9,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), 155 (21), 72 (100,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ ), 32 (5,  $\text{S}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (230.3) Ber. C 46.94 H 6.13 N 12.17 S 13.92  
Gef. C 46.94 H 6.04 N 11.82 S 14.02

3: IR (KBr): 3060 (C – H), 3010 (C – H), 2900 (C – H), 1750 (C=O), 1730 (C=O), 1710 (C=O), 1700 (C=O), 1182 cm<sup>-1</sup> (C – O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 8.62 (t,  $J$  = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.75 (s, NCH<sub>3</sub>), 6.44 (s, NCH<sub>3</sub>), 5.95 (q,  $J$  = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (s, =CH). – MS:  $m/e$  = 184 (88%, M<sup>+</sup>), 155 (70, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 71 (15), 70 (53), 58 (10), 43 (21), 42 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (184.2) Ber. C 52.17 H 6.57 N 15.21 Gef. C 52.54 H 6.66 N 15.42

1,3-Dimethyl-3'-phenylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (4) und 2-Benzyliden-1,3-dimethyl-4,5-imidazolidindion (5): Die Mischung aus 0.500 g (3.17 mmol) 1a, 2.00 ml (17.37 mmol) dest. Styrol und 13.0 ml Benzol belichtete man 9d, engte die fast farblose Lösung mit Niederschlag i. Vak. ein und destillierte den Styrol-Überschub ab. Das Rohprodukt enthielt 4 und 5 im 66:34-Verhältnis (<sup>1</sup>H-NMR-Analyse). Mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Methanol (Klärung mit A-Kohle) erbrachte als schwerlösliche Komponente 0.538 g (65%) 4, farblose Rhomboeder mit Schmp. 183 – 185°C. Der leichter lösliche Anteil ergab aus 80 proz. Methanol 0.180 g (26%) 5 mit Schmp. 175 – 178°C.

4: IR (KBr): 3050 (C – H), 2950 (C – H), 2925 (C – H), 2870 (C – H), 1743 (C=O), 1722 (C=O), 1596 (C=C), 736 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging), 698 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 7.12 (s, NCH<sub>3</sub>), 6.79 (t,  $J$  = 9.5 Hz, CH), 6.55 (s, NCH<sub>3</sub>), 6.33 (t,  $J$  = 9.50 Hz, CH), 4.73 (t,  $J$  = 9.5 Hz, CH), 3.22 – 2.60 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS:  $m/e$  = 262 (0.3%, M<sup>+</sup>), 216 (9, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>S), 158 (4, M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 131 (11), 105 (10), 104 (100, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 32 (6, S<sup>+</sup>).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (262.3) Ber. C 59.52 H 5.38 N 10.68 S 12.22

Gef. C 59.56 H 5.34 N 10.43 S 12.34

5: IR (KBr): 3055 (C – H), 3020 (C – H), 2993 (C – H), 2950 (C – H), 2920 (C – H), 1759 (C=O), 1749 (C=O), 1719 (C=O), 1685 (C=C), 737 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging), 700 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging), 810 cm<sup>-1</sup> (=C – H-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 7.10 (s, NCH<sub>3</sub>), 6.67 (s, NCH<sub>3</sub>), 4.15 (s, CH), 2.67 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS:  $m/e$  = 216 (100%, M<sup>+</sup>), 131 (59, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), 116 (53), 89 (13).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.66 H 5.74 N 12.85

3',3',4'-Trimethyl-1,3-diphenylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (6): 0.400 g (1.42 mmol) 1b, 1.00 ml (9.45 mmol) 2-Methyl-2-buten und 100 ml Benzol lieferten nach 180 stdg. Belichtung eine farblose Lösung, die i. Vak. eingeengt wurde. Aus Methanol/wenig Methylenchlorid kristallisierten 0.151 g (30%) farblose, feine Nadeln mit Schmp. 256 – 257°C.

IR (KBr): 3050 (C – H), 2995 (C – H), 2975 (C – H), 2948 (C – H), 2910 (C – H), 1739 (C=O), 1590 (C=C), 750 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging), 692 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 9.08 (d,  $J$  = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 8.93 (s, CH<sub>3</sub>), 8.85 (s, CH<sub>3</sub>), 7.04 (q,  $J$  = 7.0 Hz, CH), 2.48 – 1.88 (m, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS:  $m/e$  = 352 (2%, M<sup>+</sup>), 292 (32, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S), 284 (13), 283 (55), 282 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), 243 (14), 145 (28), 144 (13), 136 (12), 135 (68), 119 (18), 77 (26), 70 (18, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>), 60 (8, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>), 59 (10), 32 (12, S<sup>+</sup>).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (352.5) Ber. C 68.16 H 5.72 N 7.95 S 9.10

Gef. C 68.38 H 5.61 N 7.59 S 9.22

1,3-Dimethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan]-3'-carbonsäure-methylester (7a) und (1,3-Dimethyl-4,5-dioxo-2-imidazolidinyliden)essigsäure-methylester (8a): 1.00 g (6.33 mmol) 1a, 4.00 ml (45.3 mmol) Acrylsäure-methylester und 100 ml Benzol bestrahlte man 38 h und engte den getrübten, farblosen Belichtungsansatz i. Vak. ein. PSC-Trennung des Rückstands mit Methylenchlorid/5% Essigester lieferte zwei Hauptzonen. Elution der oberen Bande erbrachte 0.382 g (31%) 8a mit Schmp. 152 – 153°C (aus Methanol/wenig Methylenchlorid); die untere Zone enthielt 0.938 g (61%) 7a, Schmp. 165.5 – 167°C (aus Methanol).

7a: IR (KBr): 1758 (C=O), 1747 (C=O), 1732 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\tau$  = 7.03 (t,  $J$  = 9.4 Hz, CH), 6.71, 6.66 (2s, 2NCH<sub>3</sub>), 6.46 (t,  $J$  = 9.4 Hz, CH), 6.30 (s, OCH<sub>3</sub>), 5.26 (t,  $J$  = 9.4 Hz, CH). – MS:  $m/e$  = 244 (84%, M<sup>+</sup>), 198 (25, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>S), 185 (27), 167 (32), 158 (100,

$\mathbf{M}^+ - \mathbf{C}_4\mathbf{H}_6\mathbf{O}_2$ ), 140 (13), 126 (13), 114 (13), 113 (14), 100 (17), 82 (35), 74 (14), 73 (23), 68 (10), 32 (10,  $\mathbf{S}^+$ ).

$\mathbf{C}_9\mathbf{H}_{12}\mathbf{N}_2\mathbf{O}_4\mathbf{S}$  (244.3) Ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 S 13.13  
Gef. C 44.43 H 5.07 N 11.38 S 13.27

**8a:** IR (KBr): 3060 (C—H), 3035 (C—H), 2990 (C—H), 2950 (C—H), 1763 (C=O), 1742 (C=O), 1705 (C=O), 1633 (C=O), 1185 (C—O), 1175 (C—O), 1112  $\text{cm}^{-1}$  (C—O?). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 6.70 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.41 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6.17 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 4.82 (s, CH). — MS:  $m/e$  = 198 (96 %,  $\mathbf{M}^+$ ), 167 (55,  $\mathbf{M}^+ - \text{CH}_3\mathbf{O}$ ), 114 (11), 113 (15), 82 (100,  $\mathbf{C}_4\mathbf{H}_6\mathbf{N}_2^+$ ), 32 (14,  $\mathbf{S}^+$ ).

$\mathbf{C}_8\mathbf{H}_{10}\mathbf{N}_2\mathbf{O}_4$  (198.2) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.16 Gef. C 48.49 H 5.08 N 13.98

**1,3-Diphenylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan]-3'-carbonsäure-methylester (7b) und (4,5-Dioxo-1,3-diphenyl-2-imidazolidinyliden)essigsäure-methylester (8b):** 160 stdg. Belichten einer Mischung aus 0.400 g (1.42 mmol) **1b**, 3.00 ml (34.0 mmol) Acrylsäure-methylester und 100 ml Benzol ergab eine farblose Lösung, die i. Vak. eingeengt wurde. Die NMR-Analyse des Rückstands zeigte **7b** und **8b** im 45:55-Verhältnis. Durch PSC-Trennung mit Methylchlorid/5% Essigester gelangte man zu 0.261 g (46%) **7b** (untere Zone), farblose Nadeln mit Schmp. 122 bis 124°C (aus Methanol), und 0.231 g (51%) **8b**, blaßgelbe, feine Nadeln, Schmp. 205–207°C (aus Methanol). **7b** enthielt nach 70°C-Trocknung ein Moläquiv. Kristallmethanol. Aus Cyclohexan kristallisierte **7b** ohne Kristall-Lösungsmittel mit Schmp. 163–165.5°C.

**7b:** IR (KBr): 3060 (C—H), 2945 (C—H), 2920 (C—H), 2840 (C—H), 2820 (C—H), 1750 (C=O), 1726 (C=O), 1594 (C=C), 695 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 758  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 7.56, 7.33 (2t,  $J$  = 9.5 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.28 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5.44 (t,  $J$  = 9.5 Hz, H), 2.46 (mc,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS:  $m/e$  = 368 (20 %,  $\mathbf{M}^+$ ), 322 (7,  $\mathbf{M}^+ - \text{CH}_2\mathbf{S}$ ), 309 (31), 282 (14,  $\mathbf{M}^+ - \mathbf{C}_4\mathbf{H}_6\mathbf{O}_2$ ), 281 (12), 259 (18), 231 (20), 144 (15), 135 (100), 119 (10), 85 (15), 77 (70), 76 (14), 32 (48,  $\mathbf{S}^+$ ).

$\mathbf{C}_{19}\mathbf{H}_{16}\mathbf{N}_2\mathbf{O}_4\mathbf{S} + \text{CH}_3\text{OH}$  (400.5) Ber. C 59.99 H 5.03 N 7.00  
Schmp. 122–124°C: Gef. C 60.14 H 4.89 N 7.13

$\mathbf{C}_{19}\mathbf{H}_{16}\mathbf{N}_2\mathbf{O}_4\mathbf{S}$  (368.4) Ber. C 61.94 H 4.38 N 7.60 S 8.70  
Schmp. 163–165.5°C: Gef. C 61.91 H 4.51 N 7.48 S 8.79

**8b:** IR (KBr): 3065 (C—H), 3010 (C—H), 2945 (C—H), 2930 (C—H), 2845 (C—H), 1760 (C=O), 1733 (C=O), 1706 (C=O), 1665 (C=O), 1592 (C=C), 690 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging), 758  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 6.90 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 5.08 (s, CH), 2.71–2.36 (m,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS:  $m/e$  = 322 (100 %,  $\mathbf{M}^+$ ), 266 (33), 265 (11), 263 (15), 234 (12), 175 (36), 145 (22), 144 (66), 117 (21), 116 (10), 77 (51), 32 (6,  $\mathbf{S}^+$ ).

$\mathbf{C}_{18}\mathbf{H}_{14}\mathbf{N}_2\mathbf{O}_4$  (322.3) Ber. C 67.08 H 4.38 N 8.69 Gef. C 67.38 H 4.50 N 8.55

**trans-3',4'-Dimethoxy-1,3-dimethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (9a):** 0.300 g (1.90 mmol) **1a** bestrahlte man 6.5 d mit 0.50 ml einer Mischung aus 75% *cis*- und 25% *trans*-1,2-Dimethoxyäthylen in 14.5 ml Benzol und engte i. Vak. ein. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte der kristalline Rückstand neben den Signalen von **9a** noch einige weitere mit kleinen Intensitäten. Die Anwesenheit eines zweiten Isomeren kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Aus Acetonitril erhielt man insgesamt 0.294 g (63%) farblose Kristalle mit Schmp. 174–174.5°C. PSC-Trennung des Primärmutterlaugenrückstands mit Methylchlorid/5% Essigester erbrachte kein zweites Isomeres. **9a** erleidet auf der Kieselgelplatte teilweise Zersetzung.

IR (KBr): 2990 (C—H), 2930 (C—H), 2895 (C—H), 2830 (C—H), 2810 (C—H), 1770 (C=O), 1747 (C=O), 1726 (C=O), 1125 (C—O), 1105  $\text{cm}^{-1}$  (C—O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 6.75, 6.72, 6.61, 6.53 (4s,  $4\text{CH}_3$ ), 5.35, 4.76 (2d, AB-System,  $J$  = 5.0 Hz, 2CH). — MS:  $m/e$  = 246 (0.1 %,  $\mathbf{M}^+$ ), 170 (55,  $\mathbf{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$ ), 88 (100), 73 (20), 70 (12), 32 (2).

$\mathbf{C}_{9}\mathbf{H}_{14}\mathbf{N}_2\mathbf{O}_4\mathbf{S}$  (246.3) Ber. C 43.89 H 5.73 N 11.38 S 13.02  
Gef. C 44.12 H 5.74 N 11.53 S 13.03

**1,3-Dimethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan]-trans-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (9b)**

a) 0.500 g (3.17 mmol) **1a**, 0.600 g (4.17 mmol) Fumarsäure-dimethylester und 15 ml Benzol belichtete man 7 d und engte i. Vak. ein. Nach Entfernung des überschüssigen Fumaresters i. Hochvak. bot das NMR-Spektrum des kristallinen Rückstands (0.939 g) nur die Signale des Addukts **9b**. Aus Methanol/Methylenchlorid 0.832 g (87%) farblose Nadeln mit Schmp. 158.5–160.5°C.

b) Analog zu a) setzte man 3.17 mmol **1a** mit 1.00 ml (7.99 mmol) Maleinsäure-dimethylester zu 0.843 g (88%) **9b** mit Schmp. 158.5–160.5°C um. Auch hier verriet das NMR-Spektrum des Rohprodukts (0.951 g) nur die Anwesenheit von **9b**. Der zurückgewonnene Ausgangs-Dicarbon-ester bestand zum größten Teil aus Fumarester.

c) Die entgaste Lösung aus 80.0 mg (0.51 mmol) **1a**, 1.00 ml (7.99 mmol) Maleinsäure-dimethylester und 4.00 ml Benzol bestrahlte man 40 h im Rayonet-Reaktor RPR-208 mit 8 RUL 3000 Å-Lampen, engte i. Vak. ein und destillierte den überschüssigen Ester i. Hochvak. (Trockeneiskühlung) ab. Der farblose Eindampfrückstand zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale von **9b**. Der abdestillierte Maleinester enthielt laut NMR-Analyse 19% Fumarsäure-dimethylester.

d) *Triplet-Löschversuch*: 0.51 mmol **1a**, 7.99 mmol Maleinsäure-dimethylester und 4.00 ml Piperylen wurden gemeinsam mit c) belichtet. Diesmal zeigte der Eindampf-Rückstand der noch gelben Lösung keine NMR-Signale von **9b**. Der zurückgewonnene Maleinester enthielt <0.3% Fumarester (<sup>1</sup>H-NMR-Analyse).

IR (KBr): 2990 (C—H), 2970 (C—H), 2955 (C—H), 2930 (C—H), 1760 (C=O), 1735 (C=O), 1230 cm<sup>-1</sup> (C—O). – <sup>1</sup>H-NMR-CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.80, 6.68 (2s, 2NCH<sub>3</sub>), 6.29, 6.18 (2s, 2OCH<sub>3</sub>), 5.61, 5.00 (2d, AB-Spektrum, J = 7.75 Hz, 2CH). – MS: m/e = 302 (54%, M<sup>+</sup>), 243 (11), 199 (14), 198 (34, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>), 183 (12), 167 (30), 158 (100, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), 144 (3, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>), 114 (20), 113 (64), 85 (13), 82 (27), 74 (14), 73 (18), 59 (18), 32 (15, S<sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S (302.3) Ber. C 43.70 H 4.67 N 9.27 S 10.61

Gef. C 43.74 H 4.83 N 9.15 S 10.75

**trans-3',4'-Dichlor-1,3-dimethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (9c) und cis-3',4'-Dichlor-1,3-dimethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (10)**

a) 4.5tägige Bestrahlung von 0.500 g (3.17 mmol) **1a**, 3.00 ml (39.1 mmol) reines *trans*-1,2-Dichloräthylen (Sdp. 47°C) und 12.0 ml Benzol ergab eine rotstichige Lösung mit wenig harziger Abscheidung an der Gefäßwand. Eine unmittelbar nach dem Öffnen der Ampulle durchgeführte GC-Analyse der Belichtungslösung zeigte *cis*- und *trans*-1,2-Dichloräthylen im 9.5:90.5-Verhältnis. Man löste den Eindampfrückstand vollständig in Aceton und sichtete im <sup>1</sup>H-NMR: **9c** und **10** waren im 94:6-Verhältnis anwesend. Der kristalline Eindampfrückstand lieferte beim Behandeln mit Chloroform bei Raumtemp. 0.113 g **9c** mit Zers.-P. 141–144°C (oberhalb 100°C beginnende Rotsfärbung). PSC-Trennung des Filtratrückstands mit Methylenchlorid/10% Essigester erbrachte weitere 0.280 g **9c** (49% Gesamtausb.) sowie 0.032 g (4%) **10** (untere Zone) mit Zers.-P. 159–162°C (>128°C Rotsfärbung; aus Methanol). Aus Methanol/Methylenchlorid kristallisierte **9c** in farblosen, feinen Kristallen mit Zers.-P. 142–144°C.

b) Analog zu a) erhielt man aus 0.500 g **1a**, 3.00 ml *cis*-1,2-Dichloräthylen (Sdp. 58–59°C, Gemisch aus 97.6% *cis*- + 2.40% *trans*-1,2-Dichloräthylen) und 12.0 ml Benzol eine 91:9-Mischung aus **9c** und **10**. Nach der Belichtung betrug das *cis*:*trans*-Verhältnis des 1,2-Dichloräthylen 70:30 (GC-Analyse). PSC-Trennung wie oben erbrachte 0.424 g (53%) **9c** und 0.041 g (5%) **10** (Misch-Schmp., IR-, <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich).

c) Ein Ansatz mit 0.300 g **1a** und 1.00 ml *cis*-1,2-Dichloräthylen in 14.0 ml Benzol lieferte **9c** und **10** im 92:8-Verhältnis. Diesmal betrug das *cis*:*trans*-Dichloräthylen-Verhältnis 59.7:40.3. PSC-Trennung ergab 0.373 g (77%) **9c** und 0.029 g (6%) **10**.

**9c:** IR (KBr): 2995 (C—H), 2965 (C—H), 1755 (C=O), 1739 (C=O), 1722 (C=O), starke Bande bei 1410, 813 (C—Cl), 753 (C—Cl), 722  $\text{cm}^{-1}$  (C—Cl). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.70$ , 6.63 (2s, 2NCH<sub>3</sub>), 4.63 (s, 2CH); in  $\text{CDCl}_3/30\%$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:  $\tau = 7.08$ , 6.93 (2s, 2NCH<sub>3</sub>), 5.00, 4.87 (2d, AB-System,  $J = 6.7$  Hz, 2CH). — MS:  $m/e = 256$  (6%), <sup>12</sup>C<sub>7</sub><sup>1</sup>H<sub>8</sub><sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sup>+</sup>), 254 (8, <sup>12</sup>C<sub>7</sub><sup>1</sup>H<sub>8</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sup>+</sup>), 221 (20, M<sup>+</sup>—Cl), 219 (54, M<sup>+</sup>—Cl), 184 (11), 182 (12), 178 (14), 176 (8, M<sup>+</sup>—CHCIS), 174 (27, M<sup>+</sup>—CHCIS), 158 (100, M<sup>+</sup>—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 134 (23), 122 (19), 102 (12), 98 (13), 89 (12), 36 (96), 32 (5, S<sup>+</sup>).

**10:** IR (KBr): 2995 (C—H), 2980 (C—H), 2950 (C—H), 1745 (C=O), 1727 (C=O), 815 (C—Cl), 755  $\text{cm}^{-1}$  (C—Cl). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.68$ , 6.43 (2s, 2NCH<sub>3</sub>), 4.31, 4.10 (2d, AB-Spektrum,  $J = 7.2$  Hz, 2CH). — MS:  $m/e = 256$  (1.5%), <sup>12</sup>C<sub>7</sub><sup>1</sup>H<sub>8</sub><sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sup>+</sup>), 254 (2, <sup>12</sup>C<sub>7</sub><sup>1</sup>H<sub>8</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sup>+</sup>), 221 (5.4, M<sup>+</sup>—Cl), 219 (15, M<sup>+</sup>—Cl), 176 (2, M<sup>+</sup>—CHCIS), 174 (7, M<sup>+</sup>—CHCIS), 158 (22, M<sup>+</sup>—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 89 (11), 38 (36, H<sup>37</sup>Cl), 36 (100, H<sup>35</sup>Cl), 35 (13).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (255.1) Ber. C 32.95 H 3.16 N 10.98 S 12.57

**9c:** Gef. C 32.88 H 3.13 N 10.92 S 12.65

**10:** Gef. C 33.07 H 3.24 N 10.99 S 12.63

**4'-Isopropyliden-1,3,3',3'-tetramethylspiro[4,5-imidazolidindion-2,2'-thietan] (11):** Nach 9 d Belichtung von 0.500 g (3.17 mmol) **1a**, 0.70 ml (5.22 mmol) 2,4-Dimethyl-2,3-pentadien und 30 ml Benzol erzielte man eine farblose Lösung, die i. Vak. eingeengt wurde. Aus Methanol kristallisierten insgesamt 0.240 g (30%) gelbstichige Kristalle mit Schmp. 207—208°C.

IR (KBr): 2985 (C—H), 2935 (C—H), 2890 (C—H), 2835 (C—H), 1740 (C=O), 1600 (C=C), 1035  $\text{cm}^{-1}$  (C—N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.52$  (s, 2CH<sub>3</sub>), 8.36, 8.21 (2s, 2CH<sub>3</sub>), 6.56 (s, 2NCH<sub>3</sub>). — MS:  $m/e = 254$  (26%, M<sup>+</sup>), 168 (3, M<sup>+</sup>—C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S), 158 (12, M<sup>+</sup>—C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>), 96 (100, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>), 81 (69), 32 (8, S<sup>+</sup>).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (254.4) Ber. C 56.67 H 7.13 N 11.02 S 12.61

Gef. C 56.97 H 7.20 N 10.49 S 12.73

[1/76]