

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 10

S. 3155—3456

Zum Mechanismus der Desulfurierung von 1,3-Benzodithiol-2-thion mit Triäthylphosphit

Günther Scherowsky* und Johann Weiland¹⁾

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,

D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 19. März 1974

Die Reaktion der Titelverbindung **1** mit Triäthylphosphit in Gegenwart von Abfangreagentien wird untersucht. Mit Alkoholen werden **12** und **13**, mit Piperidin **17**, mit Carbonylverbindungen **20**—**23** und mit Enaminen **24** erhalten. Die Ergebnisse werden mit einem thiophilen Angriff des Phosphits auf **1** unter Bildung des 1,3-Dipols **14** und dessen Folgereaktionen erklärt.

On the Mechanism of Desulfuration of 1,3-Benzodithiole-2-thione with Triethyl Phosphite

The reaction of title compound **1** with triethyl phosphite in the presence of capture-reagents is investigated. With alcohols the reaction yields **12** and **13**, with piperidine **17**, with carbonyl compounds **20**—**23**, and with enamines **24**. The results are explained by a thiophilic attack of triethyl phosphite on **1** with generation of the 1,3-dipole **14** and subsequent reactions.

Bei der Reaktion der Titelverbindung **1** mit Triäthylphosphit erhält man **2**, das Dimere des hypothetischen 2-Carbena-1,3-benzodithiols^{1, 2)}. Das analoge 1,3-Benzodioxol-2-thion (**3**) ergibt unter gleichen Reaktionsbedingungen ein Carben-trimeres **4**³⁾. Der Mechanismus derartiger Desulfurierungsreaktionen ist bisher nicht geklärt.

Corey und Winter⁴⁾ postulierten Carbene als Zwischenstufen der Desulfurierung cyclischer 1,2-Thioncarbonate zu Olefinen mittels Triäthylphosphit. Gestützt wurde diese Auffassung neuerdings durch die Isolierung eines innermolekularen Carben-Abfangproduktes bei der Olefinbildung aus einem Zucker-1,2-diolthionocarbonat⁵⁾.

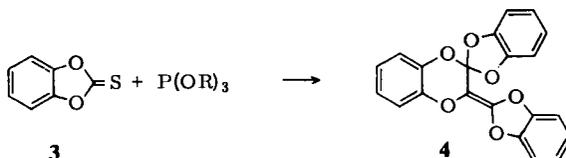
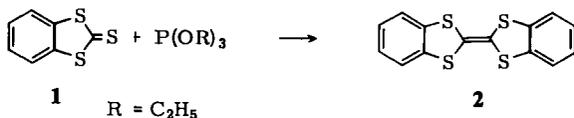
¹⁾ Z. T. Ergebnisse der Dissertation J. Weiland, Techn. Univ. Berlin 1971.

²⁾ S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast und D. Schentzow, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 310.

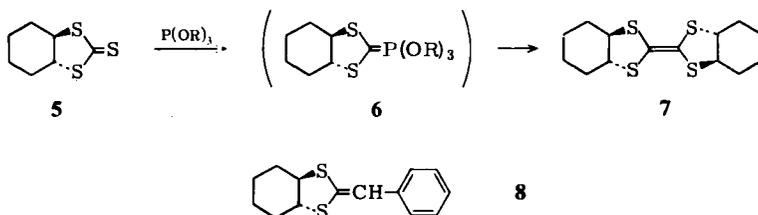
³⁾ R. Hull und R. Farrand, Chem. Commun. **1965**, 164.

⁴⁾ E. J. Corey und R. A. E. Winter, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2677 (1963).

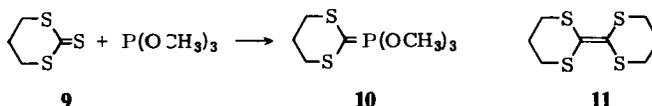
⁵⁾ D. Horton und Ch. G. Tindall jr., J. Org. Chem. **35**, 3558 (1970).



Bei der Desulfurierung von Trithiocarbonaten (z. B. **5**) nahmen *Corey* und *Märkl*⁶⁾ die Zwischenstufe eines Phosphit-ylids (z. B. **6**) an, das mit weiterem Thion vermutlich in einer *Wittig*-Reaktion zum Dimeren **7** reagieren sollte.



6 konnte nicht isoliert werden. Es wurde durch die Isolierung von **8** in Gegenwart von Benzaldehyd wahrscheinlich gemacht. Der Nachweis eines Phosphit-ylids (**10**) gelang den Autoren⁶⁾ bei der Reaktion von **9** mit Trimethylphosphit.



Hier jedoch wurde keine Weiterreaktion von **10** mit **9** im Sinne einer *Wittig*-Reaktion zu **11** beschrieben. Das unterschiedliche Verhalten von **1** und **3** sowie **5** und **9** bei der Reaktion mit Trialkylphosphit sowie der Nachweis einer Carbenzwischenstufe harren einer experimentellen Klärung.

Bei der Nacharbeitung der Reaktion $9 \rightarrow 10$ konnten wir unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine Spur des Dimeren **11** nachweisen. Erst bei höheren Reaktionstemperaturen ließ sich aus dem dann entstehenden komplexen Reaktionsgemisch **11** isolieren. Dagegen gelang es uns nicht, **11** direkt aus **9** und **10** ohne Gegenwart von Triäthylphosphit zu erzeugen. Dies zeigt, daß **11** in der vorstehenden Reaktion kaum in einer *Wittig*-Synthese entstanden sein dürfte.

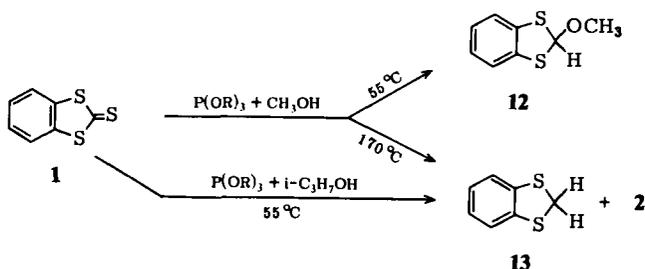
Im Rahmen unserer Untersuchungen der Eigenschaften des 2-Carbena-1,3-benzodithiols⁷⁾ interessierte die Frage, ob dieses Carben bei der Desulfurierung von **1** als Zwischenstufe auftritt und sich mit geeigneten Reagentien abfangen läßt.

⁶⁾ E. J. Corey und G. Märkl., *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3201.

⁷⁾ G. Scherowsky und J. Weiland, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 403.

Desulfurierung in Gegenwart von Alkoholen

1 reagiert mit Triäthylphosphit und Methanol bei 170°C zum 1,3-Benzodithiol (13). Daneben werden 12% des Dimeren 2 gebildet.

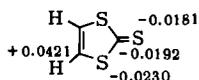
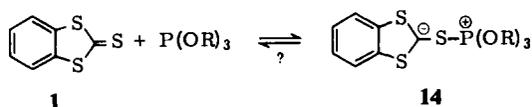


Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Desulfurierung von 1 ergab, daß sie schon bei 55°C innerhalb von 12 Stunden mit 43% Ausbeute abläuft. Versuche, die Zwischenstufe eines Phosphit-ylids bei niedrigeren Temperaturen (50–55°C – darunter kommt die Reaktion zum Stillstand) zu isolieren, waren erfolglos. In Gegenwart von Methanol wird bei 55°C das 2-Methoxy-1,3-benzodithiol (12) mit 30% Ausbeute erhalten. Das Dimere 2 tritt dabei nicht auf.

In Gegenwart von Isopropylalkohol werden bei 55°C 13 und Dimere 2 in gleicher Menge gebildet.

Die Produkte 12 und 13 sprechen gegen die intermediäre Bildung eines Phosphit-ylids. Sie können formal als Carbenabfangprodukte angesehen werden. Allerdings erscheint die Bildung des freien Carbens unter den milden Bedingungen zweifelhaft.

Als Alternativmechanismus diskutieren wir deshalb einen thiophilen Angriff des Phosphits auf das Thion 1 unter Ausbildung des 1,3-Dipols 14.



Diese Annahme erscheint aus folgenden Gründen plausibel: CNDO/2-Berechnungen des 1,3-Dithiol-2-thions ergaben die im Formelbild angegebenen Ladungsdichten⁸⁾.

Danach ist die C=S-Doppelbindung im Grundzustand schwach invers polarisiert und sollte daher einem thiophilen Angriff zugänglich sein. In diesem Sinne läßt sich auch die langwellige UV-Absorption (λ_{max} 362.4 nm, $\log \epsilon$ 4.35) von 1 deuten⁹⁾.

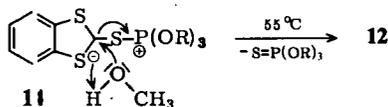
⁸⁾ Privatmitteilung. Herrn Dr. B. Klabbuhn, Lehrgebiet für Theoretische Org. Chem. der Techn. Univ. Berlin, danken wir für diese Berechnungen.

⁹⁾ Privatmitteilung. Herr Dr. F. Marschner, Lehrgebiet f. Theor. Org. Chem. der Techn. Univ. Berlin, führt z. Zt. die Berechnung von 1 unter Einbeziehung der UV- und photoelektronenspektroskopischen Daten durch. Ihm sei auch an dieser Stelle gedankt.

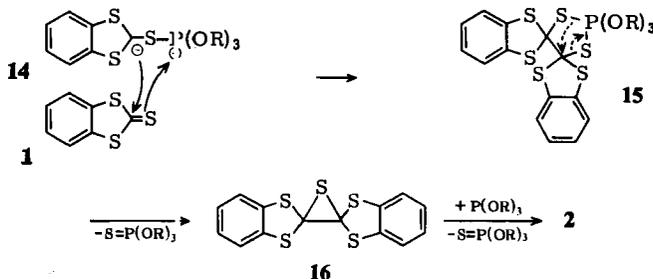
Im 1,3-Dipol **14** wird die negative Ladung durch drei benachbarte Schwefelatome stabilisiert. Die (experimentell schon länger bekannte) Stabilisierung eines Carbanions durch zwei bivalente Nachbarschwefelatome infolge von d-Orbital-Resonanz beschrieben *Coffen et al.*¹⁰⁾ und stützten diese Auffassung durch semiempirische CNDO/MO-Berechnungen.

Ein thiophiler Angriff wurde bei einer Thiocarbonylverbindung erstmalig von *Schönberg* und Mitarb.¹¹⁾ beobachtet. Inzwischen ist eine Reihe derartiger Reaktionen bekannt¹²⁾. Das ambivalente Verhalten der Thiocarbonylgruppe wird deutlich bei der Reaktion von Adamantan-1-ol mit Diazomethan. Durch den Angriff am Schwefel oder am Kohlenstoff der Thiocarbonylgruppe entsteht ein Gemisch isomerer Spirothiadiazoline¹³⁾. Analog verhalten sich Dithioester¹³⁾. Der von uns postulierte Angriff des Triäthylphosphits am Thionoschwefel von **1** erhält eine weitere Stütze durch *Ramirez*¹⁴⁾, der gezeigt hat, daß Triäthylphosphit sogar zu einem oxophilen Angriff von Carbonylsystemen befähigt ist. In diesem Falle muß die negative Ladung des primär entstehenden 1,3-Dipols allerdings mit Hilfe von Acceptoren delokalisiert werden¹⁴⁾ oder, wie im Falle des Tetraphenylcyclopentadienons, durch die Ausbildung des aromatischen Cyclopentadienyl-Anions stabilisiert werden¹⁵⁾.

Die Bildung der Produkte **12** und **13** läßt sich zwanglos erklären durch Protonierung des anionischen Zentrums von **14** mittels Alkohol, Eliminierung von Thionophosphat und Reaktion des hinterbleibenden Kations entweder mit $^{\ominus}\text{OCH}_3$ oder durch Hydridübertragung (z. B. aus dem Isopropylat-Ion).



Die Bildung des Dimeren **2** ist interpretierbar durch Cycloaddition von **1** an **14** zu **15**, das unter Cycloelimination von Thionophosphat in das Thiiran **16** übergeht. Dieses wird schließlich durch Triäthylphosphit zum Dimeren **2** desulfuriert. Die leichte Entschwefelung von Thiirane ist bekannt¹⁶⁾.



10) D. L. Coffen, T. E. McEntee jr. und D. R. Williams, Chem. Commun. **1970**, 913.

11) A. Schönberg, E. Singer, E. Frese und K. Praefcke, Chem. Ber. **98**, 3111 (1965).

12) P. Beak und J. W. Worley, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 597 (1972).

13) A. P. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon und B. Abegaz, J. Org. Chem. **36**, 3885 (1971).

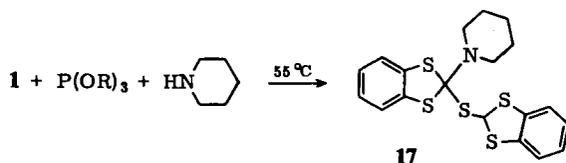
14) F. Ramirez, Synthesis **1971**, 90.

15) 15a) M. J. Gallagher und I. D. Jenkins, J. Chem. Soc. C **1969**, 2605. — 15b) A. J. Floyd und K. C. Symes, Tetrahedron Lett. **1970**, 1735.

16) M. Sanders, Chem. Rev. **66**, 297 (1966).

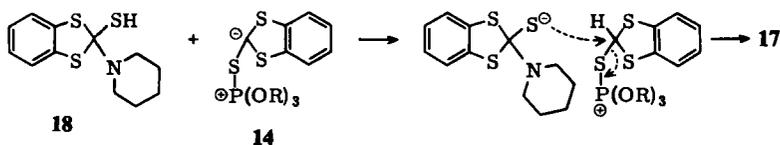
Desulfurierung in Gegenwart von Piperidin

Mit Piperidin erhält man das Abfangprodukt **17** (30%).



Die Struktur von **17** folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Das MS enthält zwar keinen Molekülpeak, jedoch die typischen Fragmentpeaks $m/e = 236$ und 184, die durch Spaltung von **17** an der labilsten C–S-Bindung gebildet werden.

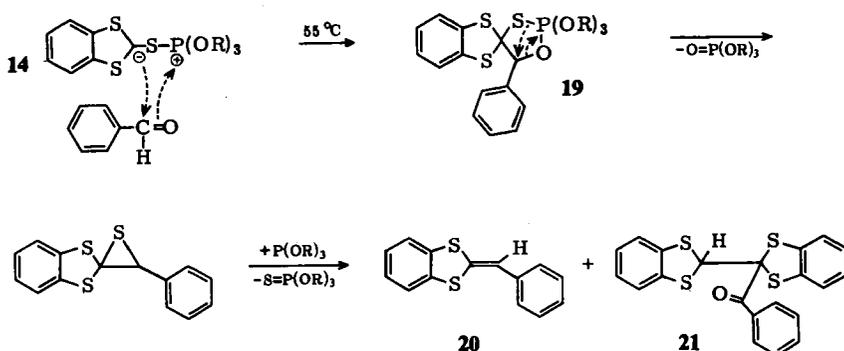
Als Mechanismus für die Bildung von **17** diskutieren wir die „normale“ Addition des Piperidins an die C=S-Doppelbindung von **1** zu **18**, das sein S–H-Proton auf den 1,3-Dipol **14** überträgt und anschließend das Thionophosphat nucleophil verdrängt.



Eine Carbenzwischenstufe sollte dagegen mit dem Piperidin unter Einschlebung in die N–H-Bindung abgefangen werden.

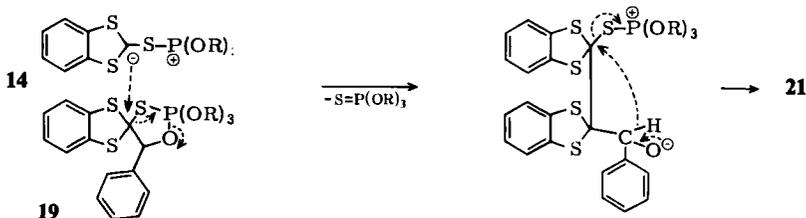
Desulfurierung in Gegenwart von Carbonylverbindungen

Benzaldehyd konkurriert offenbar erfolgreich mit dem schwach polarisierten **1** um den Dipol **14**. Es tritt keine Dimerenbildung ein. Man isoliert die Abfangprodukte **20** und **21**.



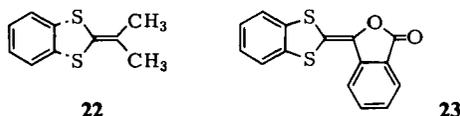
20 deuten wir als Ergebnis der Cycloeliminierung von Phosphonat aus dem Dipoladdukt **19** zum Thiiran und dessen anschließender Entschwefelung. **20** ließe sich auch als Produkt einer *Wittig*-Reaktion des bisher nicht nachweisbaren, Benzodithiol-2-phosphit-ylids mit Benzaldehyd erklären. Jedoch läßt sich die Bildung von **21** auf diesem Wege kaum plausibel interpretieren.

Für die Entstehung von **21** schlagen wir eine Alternativ-Eliminierung von Thionophosphat aus **19**, ausgelöst durch das anionische Zentrum von **14**, vor, die mit einer Hydridverschiebung und dem Austritt von Thionophosphat abschließt.



21 ist kein Reaktionsprodukt von Benzaldehyd mit **2**, wie in einem unabhängigen Experiment gezeigt wurde.

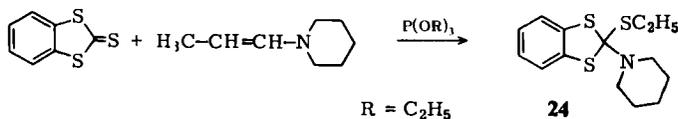
Das weniger reaktive Aceton als Abfangpartner bildet mit **1** das 2-Isopropyliden-1,3-benzodithiol (**22**), allerdings in geringer Ausbeute (5%), neben 22% des Dimeren **2**. Mit Phthalsäureanhydrid wird von den drei möglichen „Dimerisierungsprodukten“ nur das gekreuzte (**23**) erhalten, was aufgrund der stärkeren Dipolarophilie der Carbonylkomponente (s. o.) plausibel ist.



Eine ähnliche Beobachtung machten *Bird* und *Wong*¹⁷⁾ bei der gemeinsamen Reaktion von Phthalsäure- und Thiophthalsäureanhydrid mit $P(OR)_3$.

Desulfurierung in Gegenwart von Enaminen

Ein weiteres Argument gegen das Auftreten einer Carbenzwischenstufe bei der Desulfurierung von **1** liefert die Reaktion mit Enaminen. Mit diesen elektronenreichen Olefinen sollte die schwach elektrophile Carbenspezies^{7,18)} unter [2 + 1]-Cycloaddition abfangbar sein. 1-Piperidino-1-propen greift in die Desulfurierungsreaktion unter Bildung von **24** ein.



Auch in Gegenwart von 1-Piperidino-1-buten und 1-Piperidino-cyclohexen entsteht **24**. Dabei sinkt die Ausbeute an **24** jedoch mit steigender Sperrigkeit des Enamins von 30% über 5% bis zu <1%, bei gleichzeitiger Zunahme der Ausbeute des Dimeren **2** von 4% über 27% auf 40%. Der Mechanismus der zu **24** führenden Reaktion ist bislang ungeklärt. Die Zwischenstufe eines Carbens oder eines Phosphit-ylids läßt sich auch hier nicht plausibel diskutieren.

¹⁷⁾ C. W. Bird und D. Y. Wong, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 932.

¹⁸⁾ 18a) H. Prinzbach und E. Jutterer, Advan. Heterocycl. Chem. **7**, 122 (1966). — 18b) D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. *K. Praefcke*, Institut für Organische Chemie der TU Berlin, danken wir für Diskussionen.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 225 und 257; $^1\text{H-NMR}$: Varian A 60 (TMS als innerer Standard); MS: Varian M 66. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler FP 1 oder dem Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. *U. Faass*. Bei der Säulenchromatographie wurde Kieselgel (0.15–0.30 mm Korngröße) verwendet.

2,2'-Bi-1,3-dithianyliden (11): 1.00 g (6.67 mmol) 1,3-Dithian-2-thion¹⁹⁾ wurden in 5 ml Triäthylphosphit $6\frac{1}{2}$ h auf 100°C erhitzt und anschließend Triäthylphosphit am Kugelrohr bei 10^{-2} Torr abdestilliert. Weiterdestillation bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr hinterließ einen öligen Rückstand, der nach DC zahlreiche Komponenten enthielt. Nach 3-tägigem Stehenlassen kristallisierten daraus 52 mg 11 (7%). Schmp. $142-143^\circ\text{C}$ (aus Äthanol) (Lit.²⁰⁾ $140-142^\circ\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.09$ (t angesp., $J = 6$ Hz; 4H), 7.81 (quint angesp., $J = 6$ Hz; 8H).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_4$ (236.4) Ber. C 40.64 H 5.12 S 54.25 Gef. C 40.74 H 4.89 S 54.66

1,3-Benzodithiol-2-thion (1): Die Darstellung erfolgte nach Lit.²¹⁾ Schmp. 164°C (Lit.²¹⁾ 165°C). Ausb. 68%. — UV: $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 410$ sh (2.05), 362.4 (4.35), 295 sh (3.46), 288.5 (3.48), 281.5 (3.39), 263.8 (3.61), 255 (3.67), 240.6 (4.09), 235.3 (4.08), 224.1 (4.39), 220 nm (4.33).

Desulfurierung von 1

a) Ohne Abfangreagens

2,2'-Bi-1,3-benzodithiolylyden (2): Eine Suspension von 500 mg (2.7 mmol) 1 in 10 ml Triäthylphosphit wurde 15 h bei 55°C gerührt. Anschließend wurde abgesaugt, mit Benzin gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 180 mg (41%), Schmp. 241°C (Lit.²⁾ $242.5-243^\circ\text{C}$). — MS: $m/e = 304$ (M^+ , 100%), 240 (9%), 227 (12%), 184 (9%), 152 ($\text{M}^+/2$, 24%), 120 (9%), 108 (24%).

b) In Gegenwart von Methanol

1) Bei 170°C : 500 mg (2.7 mmol) 1, 5 ml Triäthylphosphit und 5 ml Methanol wurden 3 h im geschlossenen Rohr auf 170°C erhitzt. Nach Abkühlen ausgefallenes 2 wurde abgesaugt und mit Benzin gewaschen. Ausb. 50 mg (12%). Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äther/Benzin an Kieselgel (40×2 cm) chromatographiert. Erhalten wurden 60 mg (14%) *1,3-Benzodithiol* (13) als farbloses Öl, das sich allmählich rot färbte. Sdp. $80^\circ\text{C}/2.5 \cdot 10^{-1}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.80-3.20$ (m; 4H), 5.58 (s; CH_2). — MS (70 eV): $m/e = 154$ (96%, M^+), 153 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2$ (154.3) Ber. C 54.50 H 3.92 S 41.57 Gef. C 54.73 H 3.81 S 40.78

Als zweite Fraktion wurden 75 mg (15%) nicht umgesetztes 1 isoliert.

19) 19a) *W. H. Mills* und *B. C. Saunders*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 537. — 19b) *Th. P. Johnson*, *C. R. Stringfellow jr.* und *A. Gallagher*, *J. Org. Chem.* **27**, 4068 (1962).

20) *D. Coffen*, *J. Q. Chambers*, *D. R. Williams*, *P. E. Garrot* und *N. D. Canfield*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2258 (1971).

21) 21a) *R. Huisgen* und *V. Weberndörfer*, *Experientia* **17**, 566 (1961). — 21b) *R. Adams* und *A. Ferretti*, *Org. Syn.* **42**, 54 (1962).

2) Bei 55°C: 500 mg (2.7 mmol) **1**, 5 ml Methanol und 15 ml Triäthylphosphit wurden 24 h bei 55°C gerührt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (40 × 2 cm) mit Äther/Benzin (3:7) getrennt. Isoliert wurden 150 mg (30%) 2-Methoxy-1,3-benzodithiol (**12**), Sdp. 70°C/2 · 10⁻² Torr, farbloses Öl. — IR (CCl₄): 1065 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.55–3.02 (m; 4H), 3.10 (s, 1H), 6.85 (s; OCH₃). — MS (60 eV): m/e = 184 (25%, M⁺), 153 (100%).

C₈H₈O₂S₂ (184.3) Ber. C 52.14 H 4.38 S 34.80 Gef. C 52.27 H 4.74 S 34.97

c) In Gegenwart von Isopropylalkohol: 500 mg (2.7 mmol) **1**, 6 ml Isopropylalkohol und 15 ml Triäthylphosphit wurden 24 h bei 55°C gerührt und wie unter b 2) aufgearbeitet. Isoliert wurden 40 mg (10%) **2** und 46 mg (11%) **13**. Identifizierung erfolgte wie unter b 1).

d) In Gegenwart von Piperidin: 500 mg (2.7 mmol) **1**, 1.60 g (19 mmol) Piperidin und 15 ml Triäthylphosphit wurden 15 h auf 55°C erwärmt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. 240 mg (42%) 2-(1,3-Benzodithiol-2-ylthio)-2-piperidino-1,3-benzodithiol (**17**): Schmp. 158°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2–2.8 (m; 8H), 3.58 (s; 1H), 5.62–5.90 (m; 4H), 8.1–8.3 (m; 6H). — MS (70 eV): m/e = 236 (30%), 184 (100%), 153 (96%). — MS (30 eV): m/e = 236 (100%), 184 (18%), 153 (72%).

C₁₉H₁₉NS₅ (421.7) Ber. C 54.12 H 4.54 N 3.32 S 38.02
Gef. C 53.98 H 4.49 N 3.45 S 38.07

e) In Gegenwart von Benzaldehyd: 3.00 g (16.3 mmol) **1** wurden mit 20 g Benzaldehyd und 30 ml Triäthylphosphit 20 h auf 55°C erhitzt. Anschließend wurde bei 10⁻² Torr am Kugelrohr schonend eingeeengt. Aus dem öligen Destillationsrückstand kristallisierten langsam 1.35 g eines Substanzgemisches, das abgesaugt und durch Petroläther getrennt wurde in 1) 410 mg (12%) schwerlösliches 2-(1,3-Benzodithiol-2-yl)-2-benzoyl-1,3-benzodithiol (**21**). Schmp. 186°C. — IR (KBr): 1665 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.90–2.05 (m; 2H), 2.64–3.10 (m; 11H), 4.22 (s; 1H). — MS (70 eV): m/e = 410 (12%, M⁺), 304 (63%, M–PhCHO), 257 (45%, M–153), 153 (100%), 05 (13%).

C₂₁H₁₄OS₄ (410.6) Ber. C 61.43 H 3.44 S 31.24 Gef. C 61.65 H 3.27 S 31.28

2) 570 mg (14.5%) 2-Benzyliiden-1,3-benzodithiol (**20**): Schmp. 132°C [aus Petroläther (30–70°C)]. — ¹H-NMR (CCl₄, 60°C): τ = 2.83–3.10 (m; 9H), 3.60 (s; 1H). — MS (70 eV): m/e = 242 (100%, M⁺).

C₁₄H₁₀S₂ (242.4) Ber. C 69.38 H 4.16 N 26.46 Gef. C 69.54 H 4.19 N 26.66

f) In Gegenwart von Aceton: 500 mg (2.7 mmol) **1**, 6 ml Aceton und 15 ml Triäthylphosphit wurden 24 h bei 55°C gerührt und anschließend wie unter b 2) aufgearbeitet. Isoliert wurden 90 mg (22%) **2** und 24 mg (5%) 2-Isopropyliden-1,3-benzodithiol (**22**): Schmp. 98°C. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.85–3.15 (m; 4H), 8.24 (s; 2 CH₃). — MS (70 eV): m/e = 194 (100%, M⁺), 193 (52%), 179 (92%), 153 (16%).

C₁₀H₁₀S₂ (194.3) Ber. C 61.81 H 5.19 S 33.00 Gef. C 61.56 H 5.13 S 32.68

g) In Gegenwart von Phthalsäureanhydrid: 500 mg (2.7 mmol) **1** und 400 mg (2.7 mmol) Phthalsäureanhydrid in 10 ml Triäthylphosphit wurden in geschlossenem Rohr 3 h auf 170°C erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 230 mg (30%) 3-(1,3-Benzodithiolyliiden)phthalid (**23**): Schmp. 242°C. — IR (KBr): 1760, 1000 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.0–3.0 (m). — MS (70 eV): m/e = 284 (100%, M⁺), 228 (72%), 152 (4%).

C₁₅H₈O₂S₂ (284.3) Ber. C 63.36 H 2.84 S 22.55 Gef. C 63.14 H 2.73 S 22.46

h) *In Gegenwart von Enaminen*

1) 500 mg (2.7 mmol) **1** und 1.3 g (10 mmol) 1-(1-Propenyl)piperidin in 15 ml Triäthylphosphit wurden 15 h bei 55°C gerührt. Anschließend wurde wie unter b2) aufgearbeitet. Isoliert wurden 18 mg (4%) **2** und 240 mg (30%) 2-Äthylthio-2-piperidino-1,3-benzodithiol (**24**). Sdp. 190°C/6·10⁻¹ Torr, gelbes Öl. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.55–2.90 (m; 4H), 5.70 bis 6.05 (m; 4H), 7.13 (q, *J* = 7.5 Hz; CH₂), 8.05–8.40 (m; 6H), 8.70 (t, *J* = 7.5 Hz; CH₃).

C₁₄H₁₉NS₃ (297.5) Ber. C 56.52 H 6.44 N 4.71 S 32.33

Gef. C 56.38 H 6.24 N 4.61 S 32.14

2) 500 mg (2.7 mmol) **1** und 1.40 g 1-(1-Butenyl)piperidin in 15 ml Triäthylphosphit wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet ergaben 110 mg (27%) **2** und 40 mg (5%) **24**.

3) 500 mg (2.7 mmol) **1** und 1.65 g (10 mmol) 1-(1-Cyclohexenyl)piperidin in 15 ml Triäthylphosphit, wie unter h1) umgesetzt und aufgearbeitet, ergaben 170 mg (40%) **2**. **24** läßt sich im DC in Spuren (<1%) nachweisen.

[116/74]