

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 8

S. 2419—2754

## Zur Synthese von 1,3-Dimercaptobenzolen aus Resorcinen über die *Newman-Kwart-Umlagerung*

*Heinz-Jörg Kurth, Udo Kraatz\* und Friedhelm Korte*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 4. April 1973

Resorcin und seine substituierten Derivate **3b—d**, **7a** und **b** werden mit Dimethylthiocarbamoylchlorid zu den entsprechenden Thiocarbamidsäure-*O*-arylestern **5a—d**, **8a** und **b** umgesetzt. Bei höherer Temperatur isomerisieren diese *O*-Arylester — in der sogenannten *Newman-Kwart-Umlagerung* — zu den Thiocarbamidsäure-*S*-arylestern **10a—c**, **11a** und **b**, deren anschließende alkalische Hydrolyse die Mercapto- und 1,3-Dimercaptobenzole **12a—e** liefert.

### Synthesis of 1,3-Dimercaptobenzenes from Resorcin by the *Newman-Kwart* Rearrangement

Resorcin and its substituted derivatives **3b—d**, **7a** and **b** react with dimethylthiocarbamoyl chloride to the *O*-aryl thiocarbamates **5a—d**, **8a** and **b**. At higher temperature these *O*-aryl esters yield by the *Newman-Kwart* rearrangement *S*-aryl thiocarbamates **10a—c**, **11a** and **b**, which on alkaline hydrolysis yield the mercapto- and 1,3-dimercaptobenzenes **12a—e**.

Zur Darstellung von Thiophenolen existieren viele Verfahren<sup>1)</sup>, von denen wohl das bedeutendste und universellste in der Reduktion aromatischer Sulfonsäuren bzw. Sulfochloride bestehen dürfte<sup>2)</sup>. So wird 1,3-Dimercaptobenzol selbst am besten durch Disulfonierung von Benzol mit anschließender Reduktion des Sulfochlorids erhalten<sup>3)</sup>. Bei der Übertragung dieser Methode auf Alkyl- oder Acylbenzole treten jedoch bereits bei der Sulfonierung Schwierigkeiten wie Sulfonierung an der Seitenkette und kaum die von uns gewünschte Substitution in 3- und 5-Stellung zum vorhandenen Substituenten ein<sup>4)</sup>. Gerade an solchen substituierten Thiophenolen interes-

<sup>1)</sup> A. Schöberl und A. Wagner in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

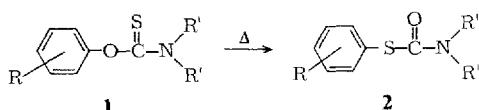
<sup>2)</sup> A. Wagner, Chem. Ber. **99**, 375 (1966).

<sup>3)</sup> F. Vögler, R. G. Lichtenthaler und M. Zuber, Chem. Ber. **106**, 719 (1973).

<sup>4)</sup> C. M. Sutter und A. W. Weston, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 236 (1936).

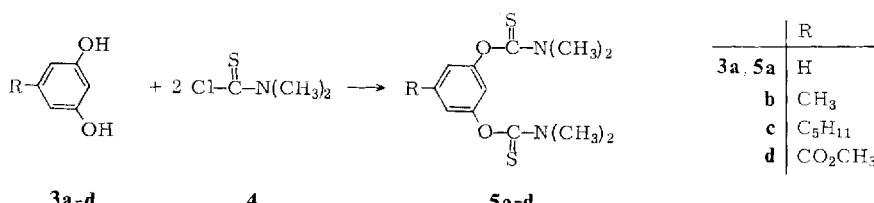
siert, haben wir einige dieser Verfahren auf ihre Verwendbarkeit geprüft und erst mit der *Newman-Kwart-Umlagerung* einen geeigneten Syntheseweg hierfür gefunden. Diese Umlagerung erwies sich zur Synthese der 2,5-Dimercaptoterephthalsäure aus 2,5-Dihydroxyterephthalsäure von vier experimentell durchgeführten Möglichkeiten als die beste<sup>5)</sup>.

Die *Newman-Kwart-Umlagerung*<sup>6,7)</sup> besteht in der thermischen Umlagerung von Thiocarbamidsäure-*O*-arylestern **1** zu Thiocarbamidsäure-*S*-arylestern **2** und ist, wie Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus zeigen<sup>8-10)</sup>, eng mit der *Chapman*<sup>11)</sup>-, *Smiles*<sup>12)</sup>- und besonders der *Schönberg*<sup>13)</sup>-Umlagerung verwandt. Bei der schon länger bekannten *Schönberg-Umlagerung* werden Thionkohlsäureester in die isomeren Thiolester umgelagert<sup>8,13)</sup>. Durch anschließende Verseifung der *S*-Arylester **2** werden die entsprechenden



Thiophenole freigesetzt, womit man ein schnelles präparatives Verfahren besitzt, phenolische OH-Gruppen in Thiolgruppen umzuwandeln, für das es bislang keine brauchbare Methode gab. Zum anderen lassen sich die *S*-Arylester **2** auch mit Raney-Nickel zum aromatischen Kohlenwasserstoff reduzieren, was letztlich auf die Entfernung phenolischer OH-Gruppen hinausläuft und auch bei Heteroaromataten gelingt<sup>7)</sup>.

Auf zweiwertige Phenole wurde die *Newman-Kwart-Umlagerung* schon angewandt, wobei die Umlagerung allerdings nur mit dem Thiocarbamidsäure-*O*-arylester des Hydrochinons gelang, nicht dagegen beim entsprechenden Brenzcatechinderivat<sup>6)</sup>. Mit Resorcin und seinen Derivaten sind unseres Wissens noch keine derartigen Umlagerungsversuche durchgeführt worden. Zur Darstellung der Thiocarbamidsäure-*O*-arylester haben wir die Variante von *Newman* praktiziert, da sie die Anwendung von Thiophosgen nach *Kwart* vermeidet und darüber hinaus auch wesentlich bessere Ausbeuten liefert. Man setzt dazu die Natriumsalze der Resorcine **3a-d** mit der äquivalenten Menge Dimethylthiocarbamoylchlorid (**4**) in Dimethylformamid um, wobei in exothermer Reaktion die Thiocarbamidsäure-*O*-ester **5a-d** gebildet werden.



5) L. Field und P. R. Engelhardt, J. Org. Chem. **35**, 3647 (1970).

6) M. S. Newman und H. A. Karnes, J. Org. Chem. **31**, 3980 (1966).

7) H. Kwart und E. R. Evans, J. Org. Chem. **31**, 410 (1966).

8) H. R. Al-Kazimi, D. S. Tarbell und D. Plant, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2479 (1955).

9) D. H. Powers und D. S. Tarbell, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 70 (1956).

10) H. M. Relles und G. Pizzolato, J. Org. Chem. **33**, 2249 (1968).

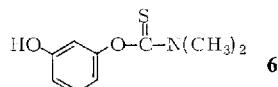
11) J. W. Schulenberg und S. Archer, Org. Reactions **14**, 1 (1965).

12) J. F. Burnett und T. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5363 (1956).

13) A. Schönberg und L. v. Vargha, Ber. Deut. Chem. Ges. **63**, 178 (1930).

Bei Verwendung möglichst reinster Ausgangssubstanzen, besonders des Thiocarbamoylchlorids **4** und sorgfältiger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ließ sich die Ausbeute an **5a** von anfänglich 30% auf über 65% verbessern. Mit Hydrochinon verläuft die Reaktion mit 40%, mit Brenzcatechin nur mit 25% Ausbeute<sup>6)</sup>. Auch ein Überschuß an **4**, wie ihn *Field* und *Engelhardt* bei ihren Umsetzungen verwendeten<sup>5)</sup>, brachte bei uns keine weitere Ausbeutesteigerung, sondern führte nur zu einer erschweren Abtrennung des gebildeten Thiocarbamidsäure-S-esters **5a** von Ausgangsprodukten. Weiterhin versagte die Anwendung des von *Nielson* et al.<sup>14)</sup> empfohlenen Arylsulfonylthioformamids als Thiocarbamoylierungsreagenz bei **3a**. Zur Bildung der Phenolate schlug *Newman* den Einsatz tertiärer Basen anstelle von Natriumhydrid bei Phenolen mit —M-Substituenten wie im Fall **3d** vor. Hier hat sich als Base besonders 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) wirksam erwiesen, mit der wir den Benzoesäure-methylester **3d** mit 20% Ausbeute zu **5d** umsetzen konnten. Mit der Verwendung von Natriumhydrid entsteht **5d** in ähnlicher Menge, nur ist hier die Gefahr einer Esterhydrolyse bei der Aufarbeitung wesentlich größer.

Zur Synthese von 1-Hydroxy-3-mercaptopbenzolen versuchten wir, nur eine OH-Gruppe analog umzusetzen. Eine 1:1-Umsetzung von Resorcin (**3a**) mit dem Carbamoylchlorid **4** lieferte jedoch nur sehr geringe Mengen des IR- und NMR-spektroskopisch identifizierten 3-Hydroxy-1-(dimethylthiocarbamoyloxy)benzols (**6**). Es



gelang nicht, **6** analysenrein zu erhalten, eine Schwierigkeit, die bei *Newman* mit dem Brenzcatechin ebenfalls auftrat. Aus diesem Grunde wollten wir eine Hydroxylgruppe im Resorcin schützen. Dabei kamen Methyl-, Acetyl- oder Trimethylsilylgruppen als Schutzgruppen in Frage, von denen sich lediglich die Methylgruppe als brauchbar erwiesen hat. Versuche zur Herstellung eines mono-trimethylsilylierten Resorcins schlugen fehl, und ein Monoacetat konnte nur vom Resorcin<sup>15)</sup>, nicht jedoch vom Orcin (**3b**) erhalten werden. Hier führte die Acylierung zu einem nichttrennbaren Gemisch von Mono- und Diacetat sowie Ausgangsprodukt. Dagegen sind die Monomethyläther vom Resorcin und Orcin leicht darzustellen<sup>16,17)</sup>. Beim Olivetol (**3c**) führt allerdings nur ein mehrstufiger Reaktionsweg zum Monomethyläther<sup>18)</sup>. Auch eine selektive Demethylierung des Olivetoldimethyläthers mit Natriumäthylthiolat in Dimethylformamid<sup>19)</sup> verlief nicht befriedigend.

<sup>14)</sup> N. H. Nielson, A. Senning, S. Karlsson und J. Sandström, *Synthesis* **1972**, 314.

<sup>15)</sup> N. A. Kameonov, A. V. Starkov, Z. P. Beketovskaya und A. R. Savel'eva, Tr. Tsentr. Nauchn.-Issled. Dezinfektsion Inst. **1963**, 56 [C. A. **62**, 13080 e (1965)].

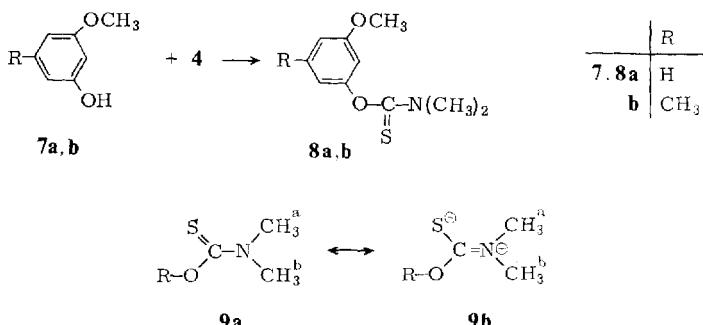
<sup>16)</sup> W. H. Perkin, J. N. Ray und R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1926**, 945.

<sup>17)</sup> F. Henrich und G. Nachtigall, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **36**, 889 (1903).

<sup>18)</sup> Y. Asahina und M. Yasue, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **70**, 206 (1937); Ausbeuten der jeweiligen Reaktionsstufen sind nicht angegeben.

<sup>19)</sup> G. I. Feutrill und R. N. Mirrington, *Aust. J. Chem.* **25**, 1719 (1972).

Die Umsetzung der Monomethyläther **7a** und **b** mit Thiocarbamoylchlorid **4** gelang mit Natriumhydrid als Base wie bei den Dihydroxyderivaten **3a**–**d** in guter Ausbeute.



Die NMR-Spektren der Thiocarbamate **5a**–**d**, **8a** und **b** zeigen als charakteristisches Merkmal ein Dublett bei  $\tau = 6.55$  und  $6.66$ , dessen Signale den beiden Amidmethylgruppen zuzuordnen sind. Auf Grund der behinderten Drehung um die C–N-Bindung, die durch einen starken Anteil der Resonanzstruktur **9b** verursacht wird<sup>20)</sup> sind beide  $\text{CH}_3$ -Gruppen nicht mehr äquivalent. Das Signal bei niedrigem Feld dürfte von den  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ -Protonen herrühren<sup>21)</sup>.

Im IR-Spektrum tritt als charakteristisches Merkmal die sehr intensive Thiocarbonylbande im Bereich von  $1520$  bis  $1530 \text{ cm}^{-1}$  auf.

### Umlagerung der *O*-Aryldimethylthiocarbamate

Die Umlagerung der Thiocarbamidsäure-*O*-ester **5a**–**d** kann außer durch einfaches Erhitzen auch in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Sulfolan oder Diphenyläther durchgeführt werden. Die kontinuierlich arbeitende Methode von Kwart<sup>7)</sup> fand wegen ihres relativ großen apparativen Aufwands keine Anwendung und dürfte sich erst bei größeren Mengen lohnen. Für jede Substanz ist es günstig, die Temperatur  $T_u$  zu ermitteln, bei der die Umlagerung innerhalb einer gegebenen Zeit möglichst schnell verläuft. Dabei übt nämlich der Substituent am Aromaten einen großen Einfluß aus, wie die Beispiele von Newman zeigen<sup>6)</sup>. Bei einer Verweilzeit von  $20 \text{ min}$  lag die Umwandlungstemperatur  $T_u$  für **1** → **2** je nach Art des Substituenten R zwischen  $130$  und  $335^\circ\text{C}$ . Allerdings handelt es sich bei diesen Ergebnissen um *o*- oder *p*-substituierte Aromaten, in denen der mesomere Substituenteneinfluß voll zur Geltung kommen kann. Da unsere Verbindungen **5a**–**d**, **8a** und **b** nur *m*-substituiert sind und somit kaum ein Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit zu erwarten war, befinden sich auch die Umlagerungstemperaturen  $T_u$  ( $20 \text{ min}$  Reaktionszeit) innerhalb des engen Intervall von  $250$ – $280^\circ\text{C}$ . Lediglich die elektronenziehende Methoxy-carbonylgruppe läßt einen kleinen beschleunigenden Einfluß erkennen.

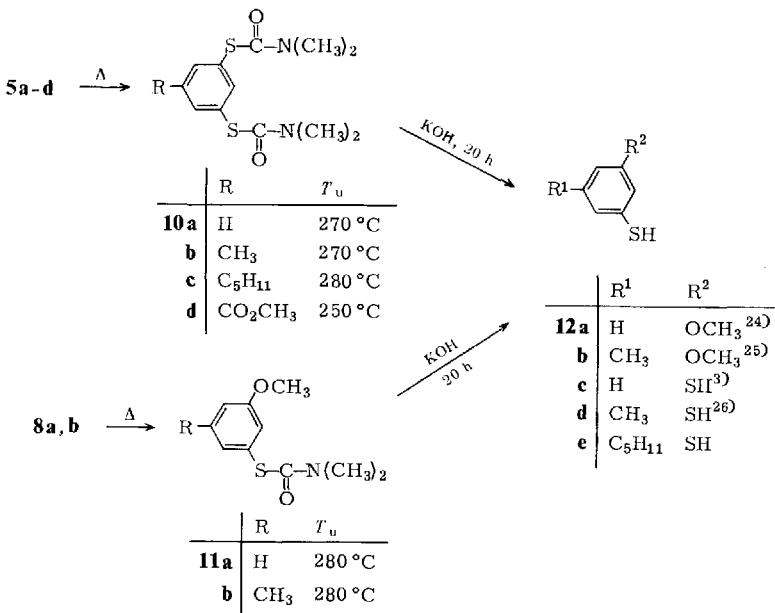
Dabei wird unter der Umlagerungstemperatur  $T_u$  die Temperatur verstanden, bei welcher nach  $20 \text{ min}$  Reaktionszeit nur noch  $10\%$  Ausgangsprodukt vorhanden sind. Kontrolliert

<sup>20)</sup> K. Wittel, A. Haas und H. Bock, Chem. Ber. **105**, 3865 (1972).

<sup>21)</sup> W. Walter, G. Maerten und H. Rose, Liebigs Ann. Chem. **691**, 25 (1966).

wird der Reaktionsverlauf mittels NMR-Spektroskopie, da IR-Spektroskopie und DC-Bestimmung keine quantitative Produkterfassung gestatteten. Während man im NMR-Spektrum der Carbamidsäure-O-ester **5a-d**, **8a** und **b** für die Dimethylaminogruppe zwei Signale erhält, erscheint in den S-Estern **10a-d**, **11a** und **b** nur noch ein einzelnes Signal bei  $\tau = 6.94$ , das für die  $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe charakteristisch ist. Die Hinderung einer Drehung um die C-N-Achse, welche ja die Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen im Carbamidsäure-O-ester verursacht, ist hier beträchtlich geringer<sup>22)</sup>. Aus der Integration dieser Methylenresonanzsignale lässt sich dann die jeweilige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches berechnen<sup>10)</sup>.

Aus praktischen Erwägungen wird man die Reaktionsdauer bei der präparativen Durchführung limitieren, da die Umlagerung nach 1. Ordnung<sup>6)</sup> verläuft<sup>23)</sup> und somit längeres Erhitzen die Bildung von Zersetzungprodukten begünstigt, während der Ausbeutegewinn dabei unerheblich bleibt.



Die Thiocarbamidsäure-S-ester **10a-d**, **11a** und **b** zeigen im IR-Spektrum die sehr intensive Carbonylbande im Bereich von  $1650 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ . Gegenüber der reinen Pyrolyse erweist sich zur Umlagerung von **5c** und **d** das Rückflussieden in Diphenyläther (Sdp. 259°C) als vorteilhafter, da hier weniger Nebenprodukte entstehen, welche die Isolierung der umgelagerten Produkte **10c** bzw. **d** sehr erschweren. Dagegen zeigen

<sup>22)</sup> R. C. Neumann, D. N. Roark und V. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3412 (1967).

<sup>23)</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  der Umlagerung **5a** → **10a** wurde bei 270°C zu  $k = 2.45 \pm 0.3 \cdot 10^{-3} (\text{s}^{-1})$  bestimmt.

<sup>24)</sup> K. Fries und E. Engelbertz, Liebigs Ann. Chem. **407**, 194 (1915).

<sup>25)</sup> M. S. Shah, C. T. Bhatt und D. D. Kanga, J. Chem. Soc. **1933**, 1375.

<sup>26)</sup> S. Gabriel, Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 1639 (1879).

die Methyläther **8a** und **b** eine relativ hohe thermische Stabilität. Sie bilden beim Erhitzen ohne Lösungsmittel kaum Nebenprodukte, die sich nur in einer schwachen Gelbfärbung der klaren Reaktionslösung zu erkennen geben. Dadurch lässt sich in diesem Fall die meist schwierige Abtrennung vom Ausgangsprodukt durch längeres Erhitzen erleichtern.

Eine Umlagerung des rohen *m*-Hydroxy-thiocarbamidsäure-*O*-esters **6** glückte auch nach mehreren und unter varierten Bedingungen durchgeführten Versuchen nicht. Gleiche Erfahrungen machte auch *Newman* mit dem zu **6** isomeren *o*-Hydroxy-thiocarbamidsäure-*O*-ester.

Die Hydrolyse der Thiocarbamidsäure-*S*-ester zu den Thiophenolen **12a**–**e** ließ sich am zweckmäßigsten in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung in guter Ausbeute erreichen. Infolge der leichten Oxidation der Thiophenole, besonders im alkalischen Medium, müssen alle Vorgänge in Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt werden.

Die bereits bekannten Thiophenole **12a**–**d** wurden zumeist über Diazoniumsalze oder Sulfonsäuren in mehrstufigen Reaktionsschritten mit schlechter Gesamtausbeute hergestellt. Gerade für die symmetrischen Dimercaptobenzole wie **12d** und **e** stellt die *Newman-Kwart*-Umlagerung einen kürzeren und ergiebigeren Reaktionsweg dar. Die Gesamtausbeute an Thiophenol wird verbessert, wenn man auf eine Reinigung der einzelnen Zwischenprodukte verzichtet. Das erschwert keineswegs die Isolierung der Thiophenole, die einmal leicht abdestilliert bzw. auf Grund ihrer Löslichkeit selektiv extrahiert werden können.

Das Resonanzsignal der SH-Protonen erhält man im NMR-Spektrum bei  $\tau = 6.6$  bis 6.7, während im IR-Spektrum die SH-Valenzschwingung mit nur geringer Intensität bei  $2565\text{ cm}^{-1}$  auftritt.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ -Lösung) wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221, die NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ -Lösung,  $\tau = 10$  für TMS) mit dem Varian-A-60-Spektrometer gemessen. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen.

DMTCC = Dimethylthiocarbamoylchlorid (**4**), DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dimethylthiocarbamidsäure-*O*-ester **5a**–**d**, **8a** und **8b**: 50 mmol des Resorcins **3a**–**d**, **7a**, **b** werden unter Stickstoffatmosphäre in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Portionsweise gibt man unter Rühren soviel Sodiumhydrid zu (meist 120–140 mmol), bis keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtet wird. Daraufhin setzt man pro phenolische OH-Gruppe 50 mmol DMTCC (**4**) auf einmal zu, worauf die Temp. nach wenigen min auf 50–70°C ansteigt. Sollte die Reaktion zu heftig werden und die Temp. im Kolben 80°C übersteigen, so muß mit Eis gekühlt werden. Nach Abklingen wird noch 1 h bei 70°C und dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung nichtumgesetzten Resorcins und von DMTCC gießt man in 500 ml 5 proz. wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung, läßt 10 min unter Rühren stehen, extrahiert anschließend mit Benzol und wäscht die Benzolphasen einmal mit 5 proz. Kaliumhydroxid-Lösung, dann mit Wasser. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert oder im Falle von **5c** mittels Säulenchromatographie im System Kieselgel/Chloroform gereinigt. **8a** kann sogar destilliert werden.

Substanz	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
1,3-Bis(dimethylthiocarbamoyloxy)-benzol ( <b>5a</b> )	66	98–99	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (284.3)	Ber. 50.70 5.67 Gef. 50.58 5.70
3,5-Bis(dimethylthiocarbamoyloxy)-toluol ( <b>5b</b> )	53	120–122	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (298.3)	Ber. 52.34 6.08 Gef. 52.35 5.95
1,3-Bis(dimethylthiocarbamoyloxy)-5-pentylbenzol ( <b>5c</b> )	42	50–52	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (354.4)	Ber. 57.61 7.40 Gef. 57.74 7.27
3,5-Bis(dimethylthiocarbamoyloxy)-benzoësäure-methylester ( <b>5d</b> )	20	129–132	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (342.3)	Ber. 49.12 5.30 Gef. 48.85 5.08
1-(Dimethylthiocarbamoyloxy)-3-methoxybenzol ( <b>8a</b> )	60	29–35 <sup>a)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S (211.2)	Ber. 56.86 6.20 Gef. 56.68 6.22
3-(Dimethylthiocarbamoyloxy)-5-methoxytoluol ( <b>8b</b> )	53	73–74	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S (225.2)	Ber. 58.65 6.71 Gef. 58.75 6.71

<sup>a)</sup> Sdp. 136–141°C/0.3 Torr,  $n_D^{20} = 1.5875$ .

Zur Darstellung von **5d** arbeitet man vorteilhafter mit DABCO anstelle von Natriumhydrid und gießt bei der weiteren Aufarbeitung nicht in Kaliumhydroxid-Lösung (Esterhydrolyse), sondern nur in Wasser.

#### Umlagerung der Dimethylthiocarbamidsäure-O-ester **5** und **8** in die Dimethylthiocarbamidsäure-S-ester **10** und **11**

**1,3-Bis(dimethylcarbamoylthio)benzol (**10a**) und 3,5-Bis(dimethylcarbamoylthio)toluol (**10b**): Variante A:** Unter Stickstoff werden die O-Ester **5a** bzw. **b** 20 min auf 270°C erhitzt (Metallbad). Die erkaltete, hellbraune Masse liefert aus Petroläther (60–90°C) **10a** und **b** als blaßgelbe Nadeln.

**Variante B:** **5a** bzw. **b** wird in Diphenyläther gelöst (15–20 ml pro g Ester) und unter Stickstoff 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit der 6fachen Menge Petroläther (60–90°C), worauf das Produkt ausfällt; zur weiteren Reinigung wird aus Petroläther (60–90°C) umkristallisiert.

**1,3-Bis(dimethylcarbamoylthio)-5-pentylbenzol (**10c**):** Man arbeitet nach Variante B, destilliert aber nach dem Erhitzen den Diphenyläther i. Hochvak. ab. Der Rückstand wird an Kieselgel im System CHCl<sub>3</sub>/Aceton (99 : 1) chromatographiert. **10c** wird als Öl erhalten.

Substanz	Ausb. (%)	Schmp. (Sdp./Torr)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
<b>10a</b>	75 <sup>a)</sup>	99–102°C	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (284.3)	Ber. 50.70 5.67 Gef. 50.87 5.54
<b>10b</b>	70 <sup>a)</sup>	100–103°C	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (298.3)	Ber. 52.34 6.08 Gef. 52.10 6.28
<b>10c</b>	70	Öl	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (354.4)	Ber. 57.61 7.40 Gef. 57.77 7.48
<b>10d</b>	65	134–137°C	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (342.3)	Ber. 49.12 5.30 Gef. 49.08 5.37
<b>11a</b>	85	(125–132°C/0.3)	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S (211.2)	Ber. 56.86 6.20 Gef. 56.85 6.21
<b>11b</b>	76	(141–145°C/0.2)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S (225.2)	Ber. 58.65 6.71 Gef. 58.46 6.58

<sup>a)</sup> Die Ausbeute war in Variante A und B praktisch gleich.

**3,5-Bis(dimethylcarbamoylthio)benzoësäure-methylester (10d):** Wegen der leichten Zersetzungskinetik und Bildung zahlreicher Nebenprodukte wird hier nach Variante B gearbeitet und nur 45 min unter Rückfluß gekocht.

**1-(Dimethylcarbamoylthio)-3-methoxybenzol (11a) und 3-(Dimethylcarbamoylthio)-5-methoxytoluol (11b)** erhält man beim einstündigen Erhitzen nach Variante A. Der Rückstand läßt sich i. Hochvak. destillieren, wobei **11a, b** als farblose Öle übergehen.

**Verseifung der S-Ester 10a – c und 11a, b zu den Thiophenolen 12a – e:** 2.0 g Ester werden in 50 ml Methanol mit der 6fach molaren Menge KOH unter Stickstoffatmosphäre 20 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird dann weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit ca. 50 ml Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die so freigesetzten Thiophenole werden mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherphase und Entfernen des Lösungsmittels werden die Thiophenole an der Ölspalte destilliert.

Substanz	% Ausb.	Sdp./Torr	
3-Methoxythiophenol ( <b>12a</b> )	82	43°C/0.2	Lit. <sup>24)</sup> 96–100°C/10
3-Methoxy-5-methylthiophenol ( <b>12b</b> )	77	69°C/0.2	Lit. <sup>25)</sup> 252°C/760
1,3-Benzoldithiol ( <b>12c</b> )	79	62°C/0.2	Lit. <sup>3)</sup> 119°C/12
5-Methyl-1,3-benzoldithiol ( <b>12d</b> )	78	81°C/0.5	Schmp. 30°C, Lit. <sup>26)</sup> 35°C
5-Pentyl-1,3-benzoldithiol ( <b>12e</b> )	74	123–127°C/0.2	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub> (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.06 H 7.43

[118/73]