

und langsam erwärmt. Bei etwa 80° trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, die das Gemisch als braune Masse zurückließ.

Bei der Wiederholung des 3-fachen Ansatzes unter Zugabe von 36 ccm Dioxan und zunächst 1-stdg. Schütteln in der Kälte trat zunächst keine Reaktion ein, bei ganz leichtem Erwärmen jedoch verwandelte sich die Mischung in einen weißen Krystallbrei unter Auftreten eines Geruches nach Acrolein. Die Krystalle wurden mit Dioxan gewaschen, schmolzen bei 125° und erwiesen sich als Diacetamid-chlorhydrat.

5 g β -Chlor-butyrinaldehyd (dargestellt aus Crotonaldehyd in ätherischer Lösung und Chlorwasserstoff¹⁶⁾ und 3 g Acetamid wurden mit 16 ccm Dioxan geschüttelt. Es bildete sich schon in der Kälte Diacetamid-chlorhydrat.

15 g Crotonaldehyd und 20 g Monochloroacetamid wurden mit 40 ccm Dioxan 4 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierte das Chloroacetamid wieder aus und konnte fast quantitativ wiedergewonnen werden.

14 g Crotonaldehyd und 9 g Monochloroacetamid wurden 8 Stdn. auf 150° im Bombenrohr erhitzt. Es hatte sich ein schmieriges, braunes Harz gebildet. Ein Crotonaldehyd-Monochloroacetamid-Additionsprodukt konnte nicht isoliert werden.

11.6 g Propionaldehyd und 9 g Monochloroacetamid wurden im Bombenrohr 14 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich starker Überdruck. Das entweichende Gas roch esterartig. Das Reaktionsprodukt enthielt neben braunen Ölen zum großen Teil Ammoniumchlorid.

250. Richard Neu: Zur Kenntnis der Aryljodidchloride (I. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Juni 1939.)

Seitdem C. Willgerodt¹⁾ im Jahre 1885 zum erstenmal Phenyljodidchlorid durch Einwirkung von Chlor auf Jodbenzol dargestellt hatte, sind die Aryljodidchloride bzw. die sich vom Jodosbenzol ableitenden Verbindungen bisher nur wenig untersucht worden. Dies mag daher kommen, daß Willgerodt die von ihm entdeckten Verbindungen mit „dreiwertigem“ Jod schon einer eingehenden Untersuchung unterzogen und ihr chemisches Verhalten bestimmt hatte.

Die Angaben über das chemische Verhalten sind aber nicht konkret genug, um den Verlauf einiger Reaktionen genau festzustellen. Nach Willgerodt macht das sich vom basischen Jodosbenzol ableitende Phenyljodidchlorid aus Metalljodiden Jod frei, und aus wäßrigen KJ-Lösungen scheidet ein Molekül Phenyljodidchlorid zwei Atome Jod ab. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung der Jodidchloride dienen. Durch Einwirkung auf Anilin sollen außer Farbstoffen Chloraniline gebildet und Phenol chloriert werden. Nähere Einzelheiten über die angegebenen Umsetzungen konnten nicht aufgefunden werden.

Diese beiden Eigenschaften, das Freimachen von Jod aus Jodiden durch Aryljodidchloride, wurde auf Rhodanverbindungen zu übertragen versucht und die Chlorierung an einer Anzahl organischer Verbindungen geprüft.

Die Aryljodidchloride sind am besten mit Metallhalogeniden zu vergleichen, wobei der Teil Aryljodid dem Metall höherer Oxydationsstufe ähnelt, die leicht in die niedere übergeht. Dieses Verhalten einer organischen

¹⁶⁾ B. Helferich u. E. Besler, B. **57**, 1280 [1924].

¹⁾ Tageblatt der 58. Vers. deutscher Naturforscher u. Ärzte, Straßburg, **1885**, S. 185.

Verbindungs-klasse macht sie z. B. ganz besonders für den Ersatz anorganischer Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften geeignet, zumal die sich vom Jodosobenzol ableitenden Derivate in verschiedenen organischen Flüssigkeiten löslich sind. Gleichzeitig stellen diese Verbindungen aber auch eine leicht dosierbare Form des Chlors dar. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, müssen sich die Aryljodidchloride bzw. die sich durch Umsetzung mit Rhodaniden, Acetaten usw. bildenden Verbindungen zu mannigfachen Reaktionen verwenden lassen. So wurde gefunden, daß sich die Aryljodidchloride z. B. mit Bleirhodanid in organischen Flüssigkeiten, wie Essigsäure, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, umsetzen, wobei die Lösung die Reaktionen des freien Rhodans zeigt. Ob sich bei dieser Umsetzung das Phenyljodidrhodanid bildet, ist in dieser Arbeit nicht untersucht worden. Mit solchen rhodanhaltigen Lösungen konnten Rhodanierungen organischer Verbindungen durchgeführt werden. Dieses Verhalten, das sonst nur Metallrhodanide, wie BleiIV-rhodanid und KupferII-rhodanid, oder die Einwirkung von Brom auf Rhodanide zeigen, beweist die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Aryljodidchloride mit geeigneten Umsetzungspartnern. Schwierigkeiten bereitete bei den Versuchen die Rhodanierung von *p*-Aminophenol und *o*-Oxy-benzoesäure, dagegen ließ sich *o*-Oxy-benzoesäure in sehr guter Ausbeute mit Phenyljodidchlorid zur 5-Chlor-*o*-oxy-benzoesäure chlorieren.

Die Bildung des Phenyljodidacetats konnte durch Umsetzung mit Bleiacetat vereinfacht werden. Bisher war der Umweg über das Jodosobenzol, das aus dem Phenyljodidchlorid durch Alkalien²⁾, frisch gefälltes Silberoxyd in wäßriger Lösung oder wäßriger Pyridinlösung³⁾ in 60-proz. Ausbeute erhalten wurde, notwendig. Setzt man aber Phenyljodidchlorid in Essigsäure mit Bleiacetat um, so wird das Phenyljodidacetat in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die oxydierenden Eigenschaften des Jodosobenzols sind bekannt. Ameisensäure wird zu Kohlensäure oxydiert. An Stelle von Hypochlorit bzw. Hypobromit verwendete J. Tscherniac⁴⁾ Jodosobenzol bei der Hofmannschen Reaktion der Aminbildung aus Säureamiden. Durch Verwendung von Phenyljodidacetat konnte aus Anilin in guter Ausbeute Azobenzol und aus *p*-Phenetidin eine Verbindung erhalten werden, die in ihren Eigenschaften ein Phenazinderivat darstellt. Da das Phenyljodidacetat sich in organischen Lösungsmitteln löst, wird es vielleicht mit Vorteil als Oxydationsmittel ähnlich wie Bleitetraacetat Verwendung finden können.

Bei den Umsetzungen mit Aryljodidchloriden ist außer auf bequeme Zugänglichkeit auch auf die Rückbildung und Wiedergewinnung des Ausgangsmaterials nach erfolgter Umsetzung hinzuweisen. Für viele organische Reaktionen bieten sich damit neuartige Anwendungsmöglichkeiten, die zurzeit noch untersucht werden.

Zu den nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurde Phenyljodidchlorid verwendet, da es von allen aromatischen Jodderivaten am leichtesten zugänglich ist. Trotzdem sind die anderen Aryljodidchloride, wie z. B. das Tolyljodidchlorid, genau so brauchbar. Für manche Spezialzwecke,

²⁾ B. **25**, 3495 [1892]; **26**, 357, 1307, 1354, 1807, 2119 [1893].

³⁾ C. **1900** I, 722.

⁴⁾ B. **36**, 218 [1903].

wo es sich um eine Vermeidung der Wasserdampfdestillation zwecks Wiedergewinnung des Jodids handelt, kann auch *p*-Jodidchloridbenzoesäure verwendet werden. Der Gebrauch der aromatischen Jodidchloride läßt derartig viele Möglichkeiten offen, durch die das betreffende Jodidchlorid der jeweiligen Reaktion, den Reaktionspartnern oder dem Endprodukt angepaßt werden kann.

Wenn auch einzelne der im Versuchsteil aufgeführten Verbindungen schon auf anderem Wege dargestellt worden sind, so war es doch notwendig, diese wegen der neuartigen Darstellungsweise zu beschreiben, um die Leistungsfähigkeit der Methode anzugeben.

Die Fortsetzung der Versuche, die Untersuchung der Einwirkung der Aryljodidchloride usw. auf andere organische Verbindungen, behält sich Verf. ausdrücklich vor.

Beschreibung der Versuche.

Phenyljodidchlorid.

Zur Herstellung sind zwei Wege, die Anlagerung von Chlor an Jodbenzol in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Jodbenzol in feuchtem Äther praktisch brauchbar. Nach dem Verfahren von Willgerodt⁵⁾ erhält man durch Anlagerung von Chlor an Jodbenzol in Chloroform das Phenyljodidchlorid in 89-proz. Ausbeute. Bei weiteren Versuchen wurde das Jodbenzol in Petroläther gelöst, mit Eiswasser gekühlt und Chlor eingeleitet. Beim Arbeiten nach den Angaben von A. Thöl⁶⁾ wurden schwankende Ausbeuten erzielt. Das so erhaltene [rohe Phenyljodidchlorid wurde scharf abgesaugt, mit niedrigsiedendem Petroläther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Phenyljodidacetat.

1 Mol. (27.5 g) Phenyljodidchlorid wird in eine kalte Lösung von 1.1 Mol. (41.7 g) Bleiacetat in Eisessig unter Zusatz von 10% Essigsäureanhydrid eingetragen und so lange gerührt, bis die gelbe Farbe des Phenyljodidchlorids verschwunden ist. Nach dem Absaugen des Bleichlorids wird das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus nicht zu viel heißem Benzol umkrystallisiert. Das in den Mutterlaugen noch gelöste Acetat kann durch Zusatz von Petroläther ausgefällt werden. Man erhält das Phenyljodidacetat rein und in fast quantitativer Ausbeute.

Weniger gut sind die Ausbeuten, wenn man das Phenyljodidchlorid erst mit verd. Natronlauge in Jodosobenzol und dieses durch Lösen in Eisessig und nachfolgendes Eindampfen im Vak. in das Acetat überführt, weil die Umsetzung zum Jodosobenzol nicht quantitativ verläuft. Günstigstenfalls erhält man eine Ausbeute von etwa 60% Jodosobenzol.

I) Rhodanierung organischer Verbindungen.

Zur Herstellung der Rhodanlösung wurde 0.1 Mol. (27.5 g) Phenyljodidchlorid zu einer Suspension von 0.15 Mol. (34.0 g) getrocknetem Bleirhodanid in trockenem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2], **33**, 154.

⁶⁾ B. **26**, 2949 [1893].

oder einem anderen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoff gegeben, wobei zeitweilig mit Eiswasser gekühlt wurde. Das Gemisch wurde so lange geschüttelt, bis die gelbe Farbe des Phenyljodidchlorids bzw. dieses in der zugesetzten Form als Krystalle nicht mehr vorhanden war. Die Umsetzung war meistens nach etwa 20 Min. beendet. Die Lösung wurde dann durch ein bei 105° getrocknetes Faltenfilter vom Bleichlorid und nicht umgesetzten Bleirhodanid filtriert, und Filter und Kolben wurden mit dem betreffenden Lösungsmittel nachgewaschen. Das Filtrat war farblos bzw. ganz schwach gefärbt. Die Luftfeuchtigkeit ist tunlichst auszuschließen.

1-Amino-4-rhodan-benzol.

Die auf vorstehende Weise erhaltene Rhodanlösung wurde in kleinen Anteilen zu einer Lösung von 0.1 Mol (9.3 g) Anilin in Chloroform gegeben. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich, oben auf dem Chloroform schwimmend, ganz schwach gelbliche Flocken abgeschieden, die abgesaugt und nach Entfernung des Lösungsmittels in Wasser gelöst wurden. Dabei blieb ein geringer Teil gelber Flocken zurück, von denen filtriert wurde. Das Filtrat wurde mit Sodalösung neutralisiert, die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach längerem Stehenlassen abgesaugt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Das 1-Amino-4-rhodan-benzol bildet lange silberglänzende Nadeln vom Schmp. 56—57°. Ausb. 50% d. Theorie.

4.869, 4.896 mg Sbst.: 10.052, 10.120 mg CO₂, 1.760, 1.797 mg H₂O.

C₇H₆N₂S. Ber. C 55.95, H 4.03. Gef. C 56.30, 56.37, H 4.04, 4.03.

1-Oxy-4-rhodan-benzol.

0.1 Mol (9.4 g) Phenol wurde in 100 ccm Chloroform gelöst und das Umsetzungsprodukt aus Phenyljodidchlorid und Bleirhodanid in Chloroform zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Stde. auf 40° erwärmt und nach einigem Stehenlassen aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde im Vak. bei 30° Badtemperatur verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei Jodbenzol und unverändertes Phenol übergingen. Nach dem vollständigen Abtreiben des Phenols wurde der Rückstand durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat erstarrte zu feinen weißen Nadeln. Ohne weitere Reinigung war das Produkt einwandfrei. Schmp. 59—60°. Ausb. 20% d. Theorie.

4.608 mg Sbst. (20 Stdn. im Vak. über P₂O₅ bei Zimmertemperatur getrocknet): 9.380 mg CO₂, 1.380 mg H₂O. — 4.945 mg Sbst.: 0.417 ccm N (24°, 742 mm).

C₇H₅ONS. Ber. C 55.51, H 3.35, N 9.46. Gef. C 55.58, H 3.33, N 9.27.

1-Dimethylamino-4-rhodan-benzol.

Die Chloroformlösung wurde im Vak. eingedampft, mit 10-proz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis keine Öltropfen mehr übergingen. Der Kolbenrückstand wurde filtriert und das Filtrat mit Soda gegen Bromkresolpurpur als Indicator neutralisiert. Die ausgeschiedenen schwach gelblichen Krystalle wurden aus mit wenig Wasser verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 73—74°; Ausb. 45% d. Theorie.

3.961 mg Sbst.: 0.538 ccm N (20°, 762 mm).

C₉H₁₀N₂S. Ber. N 15.72. Gef. N 15.57.

1-Oxy-2-amino-5-rhodan-benzol.

Das *o*-Amino-phenol wurde zur Reinigung 1-mal aus heißem Wasser unter Zusatz von Natriumhydrosulfit und 1-mal aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert. Gelöst wurde das *o*-Amino-phenol in Essigsäure-äthylester, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und die Reaktionslösung in Methylenchlorid zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdampfen des Lösungsmittels, Versetzen mit 10-proz. Salzsäure, Wasserdampfdestillation und Ausfällen des 5-Rhodan-*o*-amino-phenols mit Sodalösung aus dem salzsauren Filtrat. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser war das Produkt analysenrein. Schmp. 98°; Ausb. 50% d. Theorie. Rhodan-*o*-amino-phenol aus 0.1 Mol. *o*-Amino-phenol. Weiße verfilzte Nadeln, die sich an der Luft schwach bräunen.

4.605 mg Sbst.: 8.550 mg CO₂, 1.490 mg H₂O. — 4.806 mg Sbst.: 0.712 ccm N (24°, 750 mm).

C₇H₆ON₂S. Ber. C 50.55, H 3.64, N 16.86. Gef. C 50.63, H 3.62, N 16.81.

1-Amino-3-oxy-4-rhodan-benzol.

Die Darstellung erfolgte analog dem 1-Oxy-2-amino-5-rhodan-benzol aus 1-Amino-3-oxy-benzol. Schwach gelbe glänzende Blättchen aus Wasser. Schmp. 107—109°; Ausb. 54% d. Theorie.

4.272 mg Sbst.: 7.925 mg CO₂, 1.282 mg H₂O.

C₇H₆ON₂S. Ber. C 50.55, H 3.64. Gef. C 50.59, H 3.35.

Rhodanierung von 1-Amino-4-oxy-benzol.

Wiederholte Versuche, das *p*-Amino-phenol, gelöst oder suspendiert, in verschiedenen Lösungsmitteln zu rhodanieren, ergaben bei der Aufarbeitung schwarze Schmierer, aus denen sich kein einheitlicher Körper isolieren ließ. Die isolierten Substanzen waren durchweg grauschwarz, ergaben keine scharfen Schmelzpunkte und bei der Elementaranalyse stark streuende Werte. Die Rhodanierung von 1-Amino-4-oxy-benzol mit geschützter Amino-gruppe wird fortgesetzt.

1.2-Dioxy-4-rhodan-benzol.

Das *o*-Dioxy-benzol wurde in Essigester gelöst und die rhodanhaltige Methylenchloridlösung zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte durch Wasserdampfdestillation zur Entfernung des Jodbenzols und Filtration des Rückstandes. Aus dem Filtrat krystallisierten Blättchen vom Schmp. 142°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser veränderte den Schmelzpunkt nicht. Die Substanz zeigte denselben Schmp. 142°, den G. Machek⁷⁾ angibt.

4.721 mg Sbst.: 8.720 mg CO₂, 1.290 mg H₂O.

C₇H₄O₂NS. Ber. C 50.29, H 3.02. Gef. C 50.37, H 3.06.

Dirhodan-benzidin.

Das in Chloroform gelöste Benzidin wurde mit der Rhodanlösung in Chloroform versetzt. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde nach längerem Stehenlassen eigelb. Bei der Aufarbeitung des salzsauren Filtrates nach der Wasserdampfdestillation wurde mit Soda neutralisiert

⁷⁾ Monatsh. Chem. **63**, 216—219 [1933].

und abgesaugt. Der Filtrerrückstand wurde mit viel Methanol ausgekocht und daraus das Dirhodan-benzidin mit Wasser ausgefällt. Wegen der schlechten Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wurde das ausgefallene Produkt in heißem Pyridin gelöst und daraus wieder durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Dann war die Substanz analysenrein. Als Zersetzungspunkt wird von W. M. Lichoscherstow und A. Petrow⁸⁾ 250⁰ angegeben. Gefunden wurde, daß sich die Substanz bis 365⁰ noch nicht zersetzte.

4.530 mg Sbst. ($\frac{1}{2}$ Stde. bei 100⁰ im Vak. über P₂O₅): 9.370 mg CO₂, 1.380 mg H₂O.
C₁₄H₁₀N₄S₂. Ber. C 56.36, H 3.38. Gef. C 56.40, H 3.41.

Rhodanierung der *o*-Oxy-benzoessäure.

Nach 12- und 36-stdg. Stehenlassen der Lösungen — die *o*-Oxy-benzoessäure wurde in Äther bzw. Essigester gelöst — wurde keine Rhodanierung erzielt. Bei einem dritten Versuch wurde die Lösung so lange stehen gelassen (9 Tage), bis kein freies Rhodan mehr nachweisbar war. Hierbei traten Ausscheidungen von polymerisiertem Rhodan auf. Bei der Aufarbeitung wurde keine Rhodan-*o*-oxy-benzoessäure isoliert. Auch bei Anwendung der 3-fachen Menge des Umsetzungsproduktes aus C₆H₅JCl₂ und BleiII-rhodanid, auf 1 Mol. *o*-Oxy-benzoessäure bezogen, und Zusatz von Fe als Katalysator bei Verwendung der gleichen vorher genannten Lösungsmittel sowie von Eisessig konnte kein Rhodanierungsprodukt der *o*-Oxy-benzoessäure isoliert werden. Die Versuche zur Rhodanierung der *o*-Oxy-benzoessäure werden fortgeführt.

2-Amino-6-äthoxy-benzothiazol.

0.1 Mol (13.7 g) *p*-Phenetidin wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit der rhodanhaltigen Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde im Vak. bei niedriger Temperatur (etwa 30⁰) abgedunstet, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert und dann filtriert. Durch Natriumcarbonat wurde das 6-Äthoxy-2-amino-benzothiazol abgeschieden und aus Methanol umkrystallisiert. Weiße, allmählich braun werdende Nadeln. Ausb. 94.8% d. Theorie. Der Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit H. P. Kaufmann bei 164⁰.

4.473 mg Sbst. (20 Stdn. im Vak. bei Zimmertemperatur über P₂O₅ getrocknet): 9.155 mg CO₂, 2.110 mg H₂O.

C₉H₁₁ON₂S. Ber. C 55.35, H 5.68. Gef. C 55.81, H 5.28.

1-Oxy-3-methyl-4-rhodan-6-isopropyl-benzol.

0.1 Mol (15 g) Thymol wurde in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der Reaktionslösung in CCl₄ versetzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und anschließender Wasserdampfdestillation wurde der Kolbeninhalt nach dem Erkalten abgesaugt und aus Methanol umkrystallisiert. Gelbe derbe Krystalle. Schmp. 108—109⁰. Ausb. 77.3% d. Theorie.

4.340 mg Sbst.: 10.110 mg CO₂, 2.470 mg H₂O.

C₁₁H₁₃ONS. Ber. C 63.77, H 6.33. Gef. C 63.52, H 6.37.

2-Amino-5-rhodan-benzoessäure.

Die Anthranilsäure wurde mit Hilfe von Äther gelöst. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch im Vak. eingedunstet, der Rück-

⁸⁾ C. 1934 I, 1478.

stand mit Wasser und 10-proz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat klar war. Der Rückstand wurde heiß filtriert. Nach dem Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Krystalle erneut aus heißem Wasser umgelöst. Die 2-Amino-5-rhodan-benzoesäure schied sich dann in gelblichen Nadeln vom Schmp. 173—174° aus. Ausb. 50% d. Theorie.

4.184, 4.450 mg Sbst.: 7.570 mg, 8.070 mg CO₂, 1.180 mg, 1.250 mg H₂O. — 4.485 mg Sbst.: 0.559 ccm N₂ (766 mm, 21°).

C₈H₆O₂N₂S. Ber. C 49.48, H 3.12, N 14.44.
Gef. „ 49.34, 49.45, „ 3.16, 3.14, „ 14.27.

1-Rhodan-2-oxy-naphthalin.

Das in Äther gelöste β-Naphthol wurde unter Eiskühlung mit der Reaktionslösung versetzt und das Lösungsmittel nach dem Stehenlassen über Nacht in Eiswasser im Vak. verdampft, der Rückstand mit 10-proz. HCl versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging eine geringe Menge unverändertes β-Naphthol über. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten abgesaugt. Eine wiederholte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff führte nicht zu einem analysenreinen Produkt, dagegen wurde durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Methanol das 1-Rhodan-2-oxy-naphthalin in langen Nadeln vom Schmp. 113° rein erhalten. Ausb. 90% d. Theorie.

4.507 mg Sbst.: 10.810 mg CO₂, 1.380 mg H₂O.

C₁₁H₇ONS. Ber. C 65.60, H 3.51. Gef. C 65.40, H 3.43.

1-Rhodan-2-amino-naphthalin bzw. 2-Amino-naphthothiazol.

Kurz nach Zugabe der Reaktionslösung zu dem in Äther gelösten 2-Aminonaphthalin schieden sich Flocken aus. Nach längerem Stehenlassen wurde davon filtriert, das Filtrat im Vak. vom Lösungsmittel befreit, mit 10-proz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der noch heiße Kolbenrückstand wurde filtriert und das Filtrat mit Soda neutralisiert. Die hierbei ausgeschiedenen Flocken sinterten bei 150°, schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 259° und nach erneutem Umkrystallisieren bei 260°. Weiße Blättchen, die sich an der Luft braun färben.

4.662 mg Sbst.: 11.250 mg CO₂, 1.800 mg H₂O.

C₁₁H₈N₂S. Ber. C 65.93, H 4.03. Gef. C 65.80, H 4.32.

II) Chlorierungen mit Phenyljodidchlorid.

Die Stoffe Phenol, Acetanilid, *o*-Oxy-benzoesäure und β-Naphthol wurden in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und das Phenyljodidchlorid in kleinen Anteilen im Verhältnis 0.1 Mol : 0.1 Mol zugegeben. Nach kurzer Zeit machte sich Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vak. abgedunstet und bei der Aufarbeitung der *o*-Oxy-benzoesäure und des β-Naphthols das gebildete Phenyljodid mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Kolbeninhalt krystallisierten 5-Chlor-*o*-oxy-benzoesäure und 1-Chlor-2-oxy-naphthalin in sehr guter Ausbeute aus. Nach erneutem Umkrystallisieren aus Wasser waren beide Substanzen rein.

5-Chlor-*o*-oxy-benzoesäure: Schmp. 173°, Ausb. 89%.

1-Chlor-2-oxy-naphthalin: Schmp. 71°, Ausb. 84%.

4.032 mg Sbst.: 9.910 mg CO₂, 1.440 mg H₂O.

C₁₀H₇OCl. Ber. C 67.44, H 3.95. Gef. C 67.04, H 4.00.

Nach der Umsetzung des Phenols wurde alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand angesäuert, ausgeäthert, der Äther verdampft und fraktioniert. Sdp. 216—217° für 4-Chlor-phenol.

Das Umsetzungsgemisch mit Acetanilid wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit verd. H_2SO_4 gekocht, um die Acetylgruppe abzuspalten und das 4-Chlor-anilin mit Soda ausgefällt. Schmp. 70°.

III) Die Kondensationswirkung von Phenyljodidacetat. Azobenzol.

Läßt man 0.1 Mol Phenyljodidacetat, gelöst in Benzol, auf 0.1 Mol Anilin in Benzol bei Zimmertemperatur einwirken, so färbt sich die Lösung stark braun. Verdunstet man das Lösungsmittel im Vak., so hinterbleibt eine schwarze Masse, aus der durch Petroläther (Sdp. 30—40°) eine Substanz herausgelöst wird, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Nadeln krystallisiert. Die Krystalle sind in allen organischen Lösungsmitteln spielend leicht löslich. Die aus der Petrolätherlösung abgeschiedenen Krystalle werden aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Orangerote Krystalle mit dem typischen Geruch nach Azobenzol. Schmp. 68°.

3.978 mg Sbst.: 12.810 mg CO_2 , 2.220 mg H_2O . — 3.978 mg Sbst.: 0.535 ccm N_2 (752 mm, 22°).

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79.08, H 5.53, N 15.38. Gef. C 78.93, H 5.61, N 15.40.

Bei der Einwirkung von 0.1 Mol (13.5 g) Phenetidid auf 0.1 Mol (32.2 g) Phenyljodidacetat in Eisessig und Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch färbte sich das Gemisch rot. Nach einer Wasserdampfdestillation zur Entfernung des Jodbenzols wurde der Rückstand in Alkohol aufgenommen, wobei ein rotes Pulver zurückblieb, das in Benzol schwer löslich war. Das Verhalten des roten Pulvers gegen Säuren war das typische von Phenazinderivaten. So lösten konz. Mineralsäuren die Substanz mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser rotviolett wurde. Mit $HClO_4$ wurden dunkelblaue Krystalle erhalten. Ob sich dabei das 3.7-Diäthoxy-phenazin gebildet hatte, konnte nicht entschieden werden. Malaviya und Dutt⁹⁾ erhielten das Phenazinderivat aus *p*-Phenetidin durch Einwirkung tropischen Sonnenlichtes, ohne allerdings eine nähere Charakteristik der Substanz zu geben. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ergab befriedigende Werte, während der Stickstoffwert um 1.15% zu niedrig lag und trotz aller Reinigungsversuche nicht erhöht werden konnte.

4.174 mg Sbst.: 10.970 mg CO_2 , 2.440 mg H_2O . — 4.420 mg Sbst.: 0.359 ccm N_2 (756 mm, 24°).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71.59, H 6.01, N 10.44. Gef. C 71.69, H 6.54, N 9.29.

Hrn. Prof. Dr. K. H. Bauer sage ich an dieser Stelle für sein großes Interesse und die mir bei vorstehender Arbeit erwiesene Unterstützung ergebensten Dank.

⁹⁾ Proceed. Acad. Sciences [Unit. Provinces Agra and Oudh India] 2, 326 [1935].