

Lilly Capuano und Rita Zander

Neue Methode der nucleophilen Substitution durch Ersatz der Carbamoyloxygruppe, II¹⁾

Darstellung von *N*-Xanthyl- und *N*-Thioxanthyl-arylaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

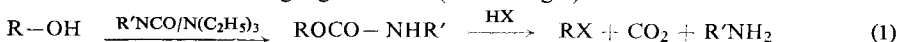
(Eingegangen am 30. März 1971)

Xanthydrol (**1a**) und Thioxanthydrol (**1p**) bilden mit 1 Mol Phenyl-, 4-Chlor-phenyl- und α -Naphthylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator die Urethane **1c–e**, **r–t**. Diese verlieren in heißer Lösung leicht Kohlendioxid und gehen in intramolekularer Reaktion in die *N*-Xanthyl- bzw. *N*-Thioxanthyl-amine **1f–h**, **u–w** über. **1u** entsteht außerdem auch durch Substituentenaustausch von 9-Methylcarbamoyloxy-thioxanthen (**1q**) gegen Anilin. Mit 3,4-Dichlor-phenyl- und Acylisocyanaten kondensieren **1a**, **p** direkt unter CO₂-Entwicklung zu den *N*-(Thio)Xanthyl-aminen **1i**, **x** bzw. -amiden **1l**, **m**. Bei der Umsetzung von **1a**, **p** mit Anilin und α -Naphthylamin dagegen entstehen ausschließlich die durch ein oder zwei Xanthyl- bzw. Thioxanthylreste im Ring substituierten Amine **1j**, **k**, **y**, **z**; **2a**, **b**, und mit 4-Chlor-anilin neben **1g** das Dixanthylderivat **3**. Bei Anwendung von 2 Mol Isocyanat schließlich bildet **1a** die Xanthylderivate **1o**, **ö** symmetrischer Diarylharnstoffe, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich sind.

A New Method of Nucleophilic Substitution by Exchange of the Carbamoyloxy Group, II¹⁾ Synthesis of *N*-Xanthyl- and *N*-Thioxanthylarylamines

Xanthydrol (**1a**) and thioxanthydrol (**1p**) react with 1 mole phenyl-, 4-chlorophenyl- or α -naphthylisocyanate in the presence of triethylamine to give the urethanes **1c–e**, **r–t**. These compounds easily lose carbon dioxide when heated in solution and yield in an intramolecular reaction the *N*-xanthylamines **1f–h** or *N*-thioxanthylamines **1u–w**, respectively. **1u** is also formed by exchange of substituents between 9-(methylcarbamoyloxy)thioxanthene (**1q**) and aniline. **1a**, **p** condense with 3,4-dichlorophenylisocyanate and acylisocyanates directly with elimination of CO₂ to give the *N*-(thio)xanthylamines **1i**, **x** or amides **1l**, **m**, respectively. In contrast, in the reaction of **1a**, **p** with aniline and α -naphthylamine only the amines substituted in the ring with one or two xanthyl or thioxanthyl groups (**1j**, **k**, **y**, **z**; **2a**, **b**) are formed; in the reaction of **1a** with 4-chloroaniline the dixanthyl compound **3** is formed in addition to **1g**. If 2 moles of isocyanate are used, **1a** yields the xanthyl derivatives **1o**, **ö** of symmetrical diarylureas which so far cannot be obtained in another way.

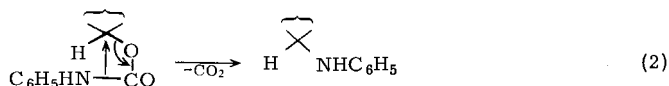
Vor kurzem wurde gefunden, daß die *O*-Carbamoylderivate einiger Carbinole mit Pseudobasencharakter unter milden Bedingungen die Carbamoyloxygruppe gegen Nucleophile austauschen, wobei Derivate gebildet werden, die durch direkte Substitution der Carbinole oft nicht zugängliche sind (Gleichung 1).



¹⁾ 1. Mittel.: L. Capuano und W. Ebner, Chem. Ber. 103, 3459 (1970).

Ambidente Nucleophile wie Anilin, die durch die Carbinole meist am Ring C-alkyliert werden, lassen sich durch die Urethane dieser Carbinole oft am exocyclischen Heteroatom substituieren: so wurde aus 9-Methylcarbamoyloxy-xanthen (**1b**) und Anilin das aus Xanthidrol direkt nicht herstellbare 9-Anilino-xanthen (**1f**) gewonnen.

Der nucleophile Substituentenaustausch erfolgt bei Phenylurethanen der Benzoxazin- und Imidazo-indol-Reihe in polaren Lösungsmitteln in der Hitze *intramolekular* und führt unter CO₂-Abspaltung zu den entsprechenden am Stickstoff substituierten Anilinen (Reaktion 2)¹⁾.



Im folgenden wurde versucht, durch Übertragung von Reaktion (2) auf Urethane des Xanthidrols (**1a**) und Thioxanthidrols (**1p**) die mit Ausnahme von **1f** noch nicht beschriebenen, um ein CO₂ ärmeren *N*-Xanthyl- bzw. *N*-Thioxanthyl-amine herzustellen.

Durch Umsetzung von **1a, p** mit den ätherischen Lösungen gleichmolarer Mengen Phenyl-, 4-Chlor-phenyl- und α -Naphthylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator wurden die noch unbekanntenen Urethane **1c–e, r–t** in 81–100proz. Ausbeuten gewonnen und durch IR-Spektren (KBr) (NH-Bande bei 3344–3268; CO-Bande bei 1701–1689/cm) charakterisiert (siehe Tabelle). Diese Verbindungen spalten in Äthanol bei Raum- bis Siedetemperatur, mitunter bereits durch gelindes Erwärmen in Benzol, Kohlendioxid ab, wobei analog Reaktion (2) die *N*-Xanthyl- bzw. *N*-Thioxanthyl-aniline und -naphthylamine **1f–h, u–w** in guter Ausbeute gebildet werden. Ähnlich wie **1f** konnte **1u** auch durch Umsetzung des bisher noch nicht beschriebenen 9-Methylcarbamoyloxy-thioxanthens (**1q**) mit Anilin entsprechend Reaktion (1) gewonnen werden. Die Struktur von **1f, g, u, v** als *N*-substituierte Amine geht aus den NMR-Spektren (CCl₄)²⁾ hervor, die das NH- und 9-H-Signal bei τ 5.65–6.05 bzw. 4.26–4.77 meist als Dublett im Flächenverhältnis 1 : 1 aufweisen. Im Einklang damit zeigen die IR-Spektren (KBr) eine einzige NH-Bande bei 3390 bis 3333/cm (siehe Tabelle). **1h, w** dagegen wandeln sich in Lösung leicht in die weiter unten beschriebenen Dixanthyl- bzw. Dithioxanthyl-naphthylamine **2a, b** um und konnten daher nur auf Grund der IR-Spektren (KBr) in Analogie zu **1f, g, u, v** (eine einzige scharfe NH-Bande bei 3390/cm) formuliert werden.

Mit dem sehr reaktionsfähigen 3,4-Dichlor-phenylisocyanat liefern **1a, p** in heftiger Reaktion unter CO₂-Abspaltung direkt das 9-[3,4-Dichlor-anilino]-xanthen bzw. -thioxanthen (**1i, x**); die intermediären Urethane ließen sich nicht isolieren. Die Struktur von **1i, x** wurde analog den aus den Urethanen gewonnenen Aminen durch die Spektren bewiesen (siehe Tabelle).

Bekanntlich entsteht bei der Umsetzung von **1a** mit Anilin in Essigsäure/Äthanol (1 : 1)-Lösung ein C-Xanthyl-anilin, das mit **1f** isomer ist³⁾; auf Grund des IR- (KBr) (doppelte NH-Bande bei 3484 und 3378/cm) und NMR-Spektrums (CDCl₃) (NH- und 9-H-Signale bei τ 6.10 und 4.88 im Flächenverhältnis 2 : 1; einfaches A₂B₂-System

²⁾ Tetramethylsilan als innerer Standard.

³⁾ W. Adriani, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **35**, 180 (1915).

Gemisch der noch nicht beschriebenen Mono- und Dithioxanthyl-naphthylamine, die auf Grund der Spektren als S-Analogue von **1k** und **2a** (**1z**, **2b**) formuliert wurden (siehe Tabelle).

Eine Ausnahme der Regel der C-Substitution ambidenter Amine durch die Carbinole stellt die Reaktion von **1a**, **p** mit 4-Chlor- bzw. 3,4-Dichlor-anilin dar, bei der infolge der blockierten *p*-Stellung und möglicherweise der Inaktivierung der *o*-Stellungen durch das Chlor vorzugsweise *N*-Substitution unter Bildung von **1g**, **i** bzw. **1v**, **x** erfolgt. Bei der Kondensation von **1a** mit 4-Chlor-anilin wurden außerdem noch veränderliche Mengen eines Dixanthyl-4-chlor-anilins gefaßt, das im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) außer zwei 9-H-Signalen bei τ 3.92 und 4.15 ein einziges NH-Proton bei τ 6.83 zeigt und somit den einen Xanthylrest am Aminstickstoff, den anderen im Ring — möglicherweise in *o*-Stellung entsprechend Formel **3** — enthält: da die Ausbeute an **3** bei längerer Einwirkung zunimmt, könnte **1g** die Vorstufe von **3** bei dieser Reaktion sein.

Die wichtigsten IR- und NMR-Daten der beschriebenen Xanthen- und Thioxanthen-Derivate

Nr.	ν [cm ⁻¹] ^{a)}		aromat. H	τ ^{b)}		Flächenverhältnis NH/9-H ^{c)}
	NH	CO		NH	9-H	
1c	3344	1701				
d	3300	1701				
e	3268	1689				
f ¹⁾			2.50—3.50	6.05	4.26	1
g	3333		2.57—3.57	5.95 ^{d)}	4.30 ^{d)}	1
h	3390					
i	3390		2.57—3.67	5.92 (9.5; d)	4.33 (9.5; d)	1
j	3484; 3378		2.92; 3.25 ^{e)}	6.10	4.88	2
k	3448, 3367 ^{f)}		2.00—3.20	6.10	4.46	2
l	3300	1639	1.94—3.08	0.68 (10; d)	3.46 (10; d)	1
m	3300	1650	2.72	1.00 (10; d)	3.72 (10; d) ^{g)}	1
n	3300	1667	2.76	1.40 (10; d)	3.64 (10; d) ^{h)}	1
o	3413	1681				
ö	3425	1681				
q	3344	1701				
r	3344	1701				
s	3378	1701				
t	3268	1689				
u	3390		2.43—3.63	5.66 ^{d)}	4.72 ^{d)}	1
v	3390		2.47—3.66	5.65 (9; d)	4.77 (9; d)	1
w	3390					
x	3390		2.45—3.77	5.65 (9; d)	4.77 (9; d)	1
y	3484; 3378		2.72; 3.85 ^{e)}	6.64	4.82	2
z	3448; 3367 ^{f)}		2.00—3.20	6.00	4.60	2
2a	3460, 3378 ^{f)}		2.00—3.23	5.98	4.16; 4.46	2 : 1 : 1
b	3484; 3378		2.66—3.12	5.00 ^{d)}	4.34; 4.49	2 : 1 : 1
3	3401		2.66—3.33	6.83	3.92; 4.15	1 : 1 : 1

a) In KBr.

b) **1f**, **g**, **i**, **u**, **v**, **x** in CCl₄; **1j**, **k**, **q**, **y**, **z**, **2a** in CDCl₃; **1l**, **m**, **n**, **2b**, **3** in (CD₃)₂SO; Tetramethylsilan als innerer Standard.

c) Aufgerundet.

d) Breit.

e) A₂B₂-Typ.

f) Spitzen einer aufgespaltenen Bande.

g) CH₂ τ 6.00.

h) CH₂ τ 6.08 (s) und 6.50 (q); CH₃ 8.88 (t).

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von **1a** mit 2 Mol unverdünntem Phenyl- bzw. 4-Chlor-phenylisocyanat, wobei die bisher noch nicht zugänglichen *N*-Xanthylderivate **1o**, **1ö** symmetrischer Diarylharnstoffe gebildet werden.

Mit dem sehr reaktionsfähigen Benzoylisocyanat schließlich reagiert **1a** bereits ohne Katalysator momentan unter CO₂-Entwicklung zum *N*-[Xanthy-(9)]-benzamid (**1l**), das bisher nur durch mehrwöchige Einwirkung von Benzamid auf **1a** zugänglich war³). Mit Chloracetylisocyanat entsteht ähnlich das noch nicht beschriebene *N*-[Xanthy-(9)]-chloracetamid (**1m**), das durch Spektren (siehe Tabelle) und Äthanolyse zum Äthoxyacetamid-Derivat **1n** charakterisiert wurde.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Finanzierung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für Sachmittel, den Herren Dr. H. Hahn und J. Müller für die Spektren und den Herren Dr. W. Marks und A. Siewert für die Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*⁴), die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 4 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

9-Phenylcarbamoyloxy-xanthen (1c): Zur Suspension von 1.0 g *Xanthrydrol (1a)* in 2 ccm Äther wurden unter Rühren 0.6 g *Phenylisocyanat* und 3 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: die Reaktion setzte momentan unter Auflösung und Bildung neuer Kristalle ein. Nach 30 Min. Rühren wurde der Brei mit 30 ccm Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und 3 mal mit je 10 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 1.3 g (81%). Zur Analyse wurde aus wenig kaltem Benzol mit Petroläther umgefällt. Schmp. 103–104°.

C₂₀H₁₅NO₃ (317.3) Ber. C 75.69 H 4.76 N 4.41 Gef. C 75.6 H 4.66 N 4.3

9-Anilino-xanthen (1f): 500 mg rohes **1c** wurden mit 5 ccm Äthanol erwärmt. Die noch vor dessen Sieden einsetzende CO₂-Entwicklung war nach wenigen Min. beendet. Es wurde kurz aufgeköcht, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 300 mg (69%) vom Schmp. 87°, IR-identisch mit authent. **1f**^{1,5}).

9-[1.3-Diphenyl-ureido]-xanthen (1o): Zu 1.0 g **1a** wurden 1.5 g *Phenylisocyanat* und 7 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Die Reaktion setzte sofort unter Gasentwicklung ein. Nach 1 tägigem Rühren wurde der gebildete Niederschlag mit Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 2.0 g (quantitat.) vom Schmp. 157° (aus Acetonitril).

C₂₆H₂₀N₂O₂ (392.4) Ber. C 79.57 H 5.14 N 7.14 Gef. C 79.8 H 5.17 N 6.6

9-[4-Chlor-phenylcarbamoyloxy]-xanthen (1d): Zu 800 mg *4-Chlor-phenylisocyanat* in 2 ccm Äther wurden unter Rühren 1.0 g **1a** und 5 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Es erfolgte nahezu momentan Auflösung und Bildung neuer Kristalle. Nach 10 Min. Rühren wurde der Niederschlag in 5 ccm Petroläther suspendiert, abgesaugt und 2 mal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 1.7 g (96%). Für die Analyse wurde aus kaltem Benzol mit Petroläther umgefällt, Schmp. 130°.

C₂₀H₁₄ClNO₃ (351.8) Ber. C 68.30 H 4.01 N 3.98 Gef. C 68.7 H 4.00 N 3.9

⁴) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

⁵) J. H. Billman und K. M. Tai, J. org. Chemistry **23**, 535 (1965).

9-[4-Chlor-anilino]-xanthen (1g)

a) 1.7 g rohes **1d** wurde mit Benzol auf 70° erwärmt, bis sich alles sprudelnd gelöst hatte, die Lösung kurz aufgekocht, etwas eingengt und mit Petroläther versetzt: nach Kühlen und Anreiben schied sich 1.3 g (87%) **1g** vom Schmp. 130° (aus Petroläther) aus.

$C_{19}H_{14}ClNO$ (307.8) Ber. C 74.14 H 4.59 N 4.55 Gef. C 74.0 H 4.61 N 4.5

b) *4-Chlor-2.N-di-[xanthyl-(9)]-anilin (3)*: Aus der Lösung von 1.0 g **1a** und 640 mg *4-Chlor-anilin* in 40 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) kristallisierten nach 5tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. 400 mg **3** aus, die abgesaugt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 206°. Aus dem Filtrat fiel nach Zugabe von 40 ccm 2*n* NaOH ein Kristallgemisch aus, das durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther, in dem **3** schwerlöslich ist, weitere 370 mg **3** (Gesamtausb. 31%) und 630 mg **1g** (40%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen, lieferte.

$C_{32}H_{22}ClNO_2$ (488.0) Ber. C 78.76 H 4.54 N 2.87 Gef. C 78.6 H 4.56 N 2.9

c) Das analog b) hergestellte Reaktionsgemisch wurde nach 1tägigem Stehenlassen mit 40 ccm 2*n* NaOH versetzt und der gebildete Niederschlag mit Äthanol ausgekocht, das 20–30 mg **3** ungelöst ließ, die auf Grund des IR-Spektrums identifiziert wurden. Aus dem äthanolischen Auszug kristallisierten nach Erkalten 500 mg (32%) **1g**, IR-identisch mit dem unter a) beschriebenen.

9-[1.3-Bis-(4-chlor-phenyl)-ureido]-xanthen (1ö): Zu 1.5 g geschmolzenem *4-Chlor-phenylisocyanat* wurden 1.0 g **1a** und 5 Tropfen *Triäthylamin* gegeben. Nach 30 Min. wurde der gebildete Niederschlag mit 10 ccm Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit 5 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 2.2 g (94%) vom Schmp. 194° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{26}H_{18}Cl_2N_2O_2$ (461.4) Ber. C 67.70 H 3.93 N 6.07 Gef. C 67.4 H 3.92 N 6.0

9-[3.4-Dichlor-anilino]-xanthen (1i)

a) Zu 0.9 g *3.4-Dichlor-phenylisocyanat* in 2 ccm Äther wurden unter Rühren 1.0 g **1a** und 4–5 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Die Reaktion setzte sofort unter Auflösung und heftigem Sprudeln ein. Nach 2 Stdn. wurde der neu gebildete Niederschlag mit 7 ccm Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt, 2mal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (63%) vom Schmp. 124°.

$C_{19}H_{13}Cl_2NO$ (342.2) Ber. C 66.70 H 3.83 N 4.09 Gef. C 66.8 H 3.83 N 3.8

b) 1.0 g **1a** und 0.9 g *3.4-Dichlor-anilin* wurden in 40 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) gelöst, am nächsten Tag 40 ccm 2*n* NaOH zugegeben und der gebildete Niederschlag aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (75%) **1i**, dessen IR-Spektrum mit dem des oben beschriebenen übereinstimmte.

9-[Naphthyl-(1)-carbamoyloxy]-xanthen (1e): Zur Suspension von 1.0 g **1a** in 5 ccm Äther wurden unter Rühren 0.9 g *α -Naphthylisocyanat* und 4 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Nahezu momentan erstarrte das Gemisch zu einem festen Kuchen. Nach 30 Min. wurde mit 20 ccm Petroläther angerührt, abgesaugt und zweimal mit je 10 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 1.8 g (quantitat.). Für die Analyse wurde eine kalt gesättigte Lösung von **1e** in Dioxan mit dem doppelten Vol. Petroläther versetzt: nach Kühlen und Anreiben Kristalle vom Schmp. 159°.

$C_{24}H_{17}NO_3$ (367.4) Ber. C 78.46 H 4.66 N 3.81 Gef. C 78.3 H 4.66 N 3.5

9-[Naphthyl-(1)-amino]-xanthen (1h): 1.0 g rohes **1e** wurde 12 Stdn. mit 10 ccm Äthanol gerührt: es hatten sich dann 780 mg (88%) **1h** abgeschieden, die, aus lauwarmem Benzol/Petroläther umgefällt, bei 178° schmolzen.

$C_{23}H_{17}NO$ (323.4) Ber. C 85.42 H 5.30 N 4.33 Gef. C 85.6 H 5.33 N 4.3

2,4-Di-[xanthy-(9)]- α -naphthylamin (**2a**); C-[Xanthy-(9)]- α -naphthylamin (**1k**)

a) 1.0 g **1a** wurden mit 720 mg α -Naphthylamin in 40 ccm Äthanol/Eisessig (1 : 1) gelöst. Nach 10–15 Min. schieden sich Kristalle von **2a** ab, die am nächsten Tag abgesaugt wurden: Ausb. 600 mg (23%) vom Schmp. 193°, IR-identisch mit authent. **2a**³). Die Mutterlauge schied nach Zugabe von 40 ccm 2*n* NaOH 920 mg (56%) **1k** aus; aus Benzol/Petroläther Schmp. 153° (Zers.).

C₂₃H₁₇NO (323.4) Ber. C 85.42 H 5.30 N 4.33 Gef. C 85.8 H 5.34 N 4.1

b) **1h** lieferte, in Chloroform 30 Min. auf 50° erwärmt, nach dessen Vertreiben i. Vak. **2a**, auf Grund von Schmp. und Misch-Schmp. 191° sowie IR-Vergleich identisch mit dem oben beschriebenen **2a**.

N-[Xanthy-(9)]-benzamid (**1l**): Zu 1.0 g **1a** in 3 ccm Dichloräthylen wurden 0.9 g Benzoyl-isocyanat gegeben. In stürmischer Reaktion bildeten sich neue Kristalle, die mit Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden. Ausb. 2.3 g (91%), Schmp. 218° (aus Benzol). Das Produkt wurde auf Grund des Schmp. und der Übereinstimmung der Spektren mit authent. **1l**³) identifiziert.

N-[Xanthy-(9)]-chloracetamid (**1m**): 3.0 g **1a** in 10 ccm Äthylenchlorid wurden mit 3.0 g Chloracetylisocyanat versetzt: in heftiger Reaktion kristallisierten 3.5 g (84%) **1m** aus, die mit Petroläther aufgeschlämmt und abgesaugt wurden. Schmp. 216° (aus Benzol).

C₁₅H₁₂ClNO₂ (273.7) Ber. C 65.83 H 4.42 N 5.12 Gef. C 65.4 H 4.29 N 4.7

N-[Xanthy-(9)]-äthoxyacetamid (**1n**): 500 mg **1m** wurden mit 10 ccm Äthanol und 5 ccm 20proz. wäßriger Kalilauge 2 Stdn. gekocht. Nach Erkalten wurde die Lösung mit 60–70 ccm Wasser versetzt, der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 400 mg (77%) vom Schmp. 122°.

C₁₇H₁₇NO₃ (283.3) Ber. C 72.06 H 6.05 N 4.94 Gef. C 71.6 H 5.94 N 4.6

9-Methylcarbamoxyloxy-thioxanthen (**1q**): 1.0 g Thioxanthrydrol (**1p**) wurde mit 1 g Methylisocyanat und 0.35 ccm Triäthylamin gerührt: Der nach wenigen Min. gebildete neue Kristallbrei wurde nach 1 Stde. in Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 1.1 g (86%). Für die Analyse wurde aus lauwarmem Benzol mit Petroläther umgefällt, Schmp. 135°.

C₁₅H₁₃NO₂S (271.3) Ber. C 66.48 H 4.84 N 5.17 Gef. C 66.6 H 4.83 N 5.1

9-Phenylcarbamoxyloxy-thioxanthen (**1r**): Zu 1.0 g **1p** in 2 ccm Äther wurden 0.6 g Phenylisocyanat und 3–4 Tropfen Triäthylamin gegeben: Der rasch gebildete neue Niederschlag wurde noch 30 Min. weitergerührt, dann mit 5 ccm Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und 2mal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 1.4 g (90%). Für die Analyse wurde bei Raumtemp. aus Dioxan mit Petroläther umgefällt. Schmp. 144°.

C₂₀H₁₅NO₂S (333.3) Ber. C 72.06 H 4.54 N 4.20 Gef. C 72.5 H 4.59 N 4.2

9-Anilino-thioxanthen (**1u**)

a) 1.0 g rohes **1r** wurde mit 30 ccm Äthanol 15–30 Min. gekocht, bis nahezu alles sich unter Sprudeln gelöst hatte, die Lösung etwas eingeengt und noch heiß filtriert. Beim Erkalten kristallisierten 630 mg (72%) **1u**, die zur Analyse aus viel Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 144°.

C₁₉H₁₅NS (289.3) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.84 Gef. C 78.8 H 5.27 N 4.7

b) 500 mg **1q** wurden in 5 ccm Benzol mit 0.4 ccm Anilin 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten kristallisierten 500 mg (98%) **1u**, die auf Grund des IR-Spektrums und Schmp. 144° (aus Petroläther) mit dem Vorigen identifiziert wurden.

9-[4-Amino-phenyl]-thioxanthen (**1y**): 1.07 g **1p** und 0.47 g *Anilin* wurden in 40 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) gelöst. Am nächsten Tag wurde die Lösung mit 40 ccm 2*n* NaOH versetzt und das Produkt aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (62%) vom Schmp. 133°.

$C_{19}H_{15}NS$ (289.3) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.84 Gef. C 78.7 H 5.24 N 4.3

9-[4-Chlor-phenylcarbamoyloxy]-thioxanthen (**1s**): Zu 750 mg 4-Chlor-phenylisocyanat in 2 ccm Äther wurden unter Rühren 1.0 g **1p** und 4 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Innerhalb weniger Min. erfolgte Auflösung und Bildung neuer Kristalle. Nach 30 Min. wurde das Produkt mit 5 ccm Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und 2 mal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 1.7 g (quantitat.). Zur Analyse wurde bei Raumtemp. aus Dioxan mit Petroläther umgefällt. Schmp. 126°.

$C_{20}H_{14}ClNO_2S$ (367.9) Ber. C 65.30 H 3.84 N 3.81 Gef. C 64.9 H 3.76 N 3.6

9-[4-Chlor-anilino]-thioxanthen (**1v**)

a) 600 mg rohes **1s** wurden mit 6 ccm Äthanol 30 Min. gekocht, wobei sich nahezu alles unter Sprudeln auflöste. Aus der evtl. filtrierten Lösung kristallisierten unter Eiskühlung 400 mg (75%) **1v** vom Schmp. 126° (aus Petroläther).

$C_{19}H_{14}ClNS$ (323.9) Ber. C 70.46 H 4.36 N 4.33 Gef. C 70.1 H 4.18 N 4.1

b) Die Lösung von 1.07 g **1p** und 0.64 g 4-Chlor-anilin wurde nach 1 tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. mit 40 ccm 2*n* NaOH versetzt: Dabei wurden 1.55 g (95%) Kristalle ausgeschieden, die vorwiegend aus **1v** bestanden, jedoch selbst nach wiederholter Umkristallisation aus Petroläther auf Grund von IR-Spektrum, Schmp. und Analyse noch Nebenprodukte enthielten.

9-[3,4-Dichlor-anilino]-thioxanthen (**1x**)

a) Zu der Lösung von 0.9 g 3,4-Dichlor-phenylisocyanat in 2 ccm Äther wurden unter Rühren 1.0 g **1p** und 5 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Die Reaktion setzte momentan unter Aufschäumen ein, und nach 2 Min. hatte sich ein gelbes Öl gebildet — manchmal über eine unbeständige kristalline Zwischenstufe. Nach 15 Min. Rühren wurden 6 ccm Methanol/Wasser (1:1) zugegeben, noch 5 Min. weitergerührt, dann die wäßrige Phase dekantiert und der ölige Rückstand 2 mal mit je 15–20 ccm Petroläther ausgekocht. Die vereinigten Petrolätherextrakte schieden nach 2–3 Tagen 1.20 g (71%) Kristalle von **1x** vom Schmp. 111° (aus Petroläther) ab.

$C_{19}H_{13}Cl_2NS$ (358.3) Ber. C 63.70 H 3.66 N 3.91 Gef. C 64.3 H 3.61 N 3.7

b) 1.07 g **1p** und 0.81 g 3,4-Dichlor-anilin wurden in 40 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) weitgehend gelöst: am nächsten Tag wurden 40 ccm 2*n* NaOH zugegeben, wobei sich ein ölig-bis harzig-kristallines Produkt ausschied; dieses wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Aus den Petrolätherextrakten kristallisierte beim Erkalten ein durch Harz verunreinigtes **1x**, das selbst nach wiederholter Umkristallisation aus Äthanol/Kohle nicht ganz IR-rein war. Ausb. um 0.8 g (ca. 44%).

9-[α -Naphthylcarbamoyloxy]-thioxanthen (**1t**): Zur Mischung von 1.0 g **1p** und 0.8 g α -Naphthylisocyanat in 2 ccm Äther wurden unter Rühren 3 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: Nach 30 Min. wurden die gebildeten Kristalle mit 5 ccm Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und 2 mal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 1.7 g (94%). Zur Analyse wurde bei Raumtemp. aus Dioxan mit Petroläther umgefällt. Schmp. 94° (Zers.).

$C_{24}H_{17}NO_2S$ (383.4) Ber. C 75.18 H 4.47 N 3.65 Gef. C 75.5 H 4.48 N 3.8

9-[Naphthyl-(1)-amino]-thioxanthen (**1w**): 1.0 g **1t** wurden mit 10 ccm Äthanol 10 Stdn. gerührt. Dabei hatten sich 0.8 g (ca. 90%) **1w** gebildet, die abgesaugt und aus lauwarmem Benzol mit Petroläther umgefällt wurden. Schmp. 148°.

C₂₃H₁₇NS (339.4) Ber. C 81.39 H 5.05 N 4.13 Gef. C 80.7 H 5.20 N 4.4

2.4-Di-[thioxanthyl-(9)]- α -naphthylamin (**2b**); C-[Thioxanthyl-(9)]- α -naphthylamin (**1z**)

a) Die Mischung von 1.07 g **1p** und 720 mg α -Naphthylamin wurde in 40 ccm Äthanol/Eisessig (1:1) gelöst. Am nächsten Tag hatten sich 700 mg (26%) **2b** ausgeschieden, die nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ab 185° unter allmählicher Verfärbung verharzten.

C₃₆H₂₅NS₂ (535.6) Ber. C 80.73 H 4.71 N 2.62 Gef. C 80.7 H 4.88 N 2.6

Aus der Mutterlauge schieden sich nach Zugabe von 60 ccm 2*n* NaOH 1.05 g (62%) **1z** aus; aus Benzol/Petroläther Schmp. 137°.

C₂₃H₁₇NS (339.4) Ber. C 81.39 H 5.05 N 4.13 Gef. C 80.8 H 5.00 N 3.8

b) Eine Probe **1w**, in Chloroform 30 Min. auf 50° erhitzt und i. Vak. eingedampft, lieferte **2b**, Verharzung ab 185°, IR-identisch mit dem oben beschriebenen Amin.

[120/71]