

Lilly Capuano, Rita Zander und Ali Bolourtschi<sup>1)</sup>

Nucleophile Substitutionen durch Ersatz der Carbamoyloxygruppe, III<sup>2)</sup>

## Darstellung von Xanthy- und Thioxanthy-estern, -äthern und -aminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 12. Juli 1971)

Die *O*-Carbamoylderivate **5a, b** von Xanthidrol und Thioxanthidrol tauschen unter milden Bedingungen die Carbamoyloxygruppe gegen Nucleophile aus, wobei die bisher noch unbekanntesten Ester, Äther, Amin- und Pyrrol-Derivate **5c–f, j–n, w–z; 7a, b** gebildet werden. Xanthidrol liefert unter ähnlichen Bedingungen nur **5y, z** letzteres im Gemisch mit Di-xanthylylpyrrol **8**. Xanthidrol und Thioxanthidrol bilden mit Äthoxycarbonylisocyanat unter Eliminierung von CO<sub>2</sub> die Carbamidsäureester **5s, t**; durch deren Verseifung entstehen die noch nicht beschriebenen primären (Thio)Xanthyamine (**5u, v**).

Nucleophilic Substitution by Exchange of the Carbamoyloxy Group, III<sup>2)</sup>

Synthesis of 9-Xanthyenyl- and 9-Thioxanthyenyl Esters, Ethers and Amines

The *O*-carbamoyl derivatives **5a, b** of xanthidrol and thioxanthidrol undergo displacement of the carbamoyloxy group by nucleophilic groups under mild conditions to give the hitherto unknown esters, ethers, amine and pyrrole derivatives **5c–f, j–n, w–z; 7a, b**. Under similar conditions xanthidrol affords only **5y** and **z** in addition to di-9-xanthyenylpyrrole **8**. Xanthidrol and thioxanthidrol condense with ethoxycarbonyl isocyanate with elimination of CO<sub>2</sub> to give the carbamates **5s, t**; these on hydrolysis yield the primary 9-(thio)xanthyamines **5u, v**, which have not yet been described.

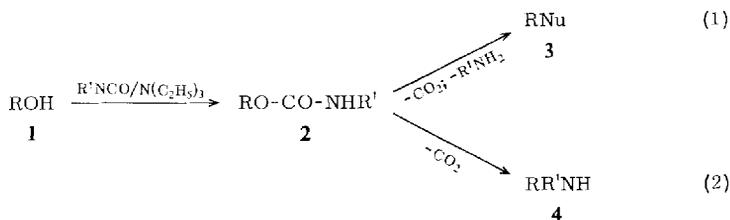
Vor kurzem wurde gefunden, daß die *O*-Carbamoylderivate (**2**) von Carbinolen mit Pseudobasencharakter (**1**), die bei der basenkatalysierten Reaktion von **1** mit Alkyl- und Arylisocyanaten in hoher Ausbeute gewonnen werden, unter milden Bedingungen die Carbamoyloxygruppe gegen nucleophile Substituenten austauschen. Der Substituentenaustausch kann a) intermolekular unter Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel **3** (Reaktion 1), b) intramolekular unter Bildung von sekundären Aminen **4** erfolgen (Reaktion 2)<sup>2,3)</sup>.

Nach diesem Prinzip stellten wir im folgenden eine Reihe noch unbekannter Xanthen- und Thioxanthen-Derivate her, die mit wenigen Ausnahmen aus den Carbinolen selbst nicht zugänglich sind. Ihre Strukturen wurden IR- und NMR-spektroskopisch gesichert (siehe Tabelle).

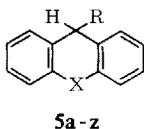
<sup>1)</sup> Beiträge aus der Diplomarb. A. Bolourtschi, Univ. Saarbrücken 1971.

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: L. Capuano und R. Zander, Chem. Ber. 104, 2212 (1971).

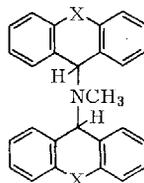
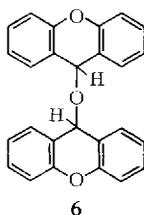
<sup>3)</sup> L. Capuano und W. Ebner, Chem. Ber. 103, 3459 (1970).



1. Fettsäure-(thio)xanthylerster (**5c–f**) entstehen spontan bei der Umsetzung von 9-Methylcarbamoyloxy-xanthen bzw. -thioxanthen (**5a, b**) mit ätherischen Lösungen von Ameisen-, Essig- bzw. Propionsäure nach Reaktion (1). Während **5d** stabil ist, sind **5c, e, f** bei Raumtemperatur nur nach sorgfältiger Entfernung von anhaftender Säure unter Feuchtigkeitsausschluß begrenzt haltbar; die Zersetzung von **5c, e** führt zu dem bekannten Dixanthyläther **6**.



	X	R		X	R
<b>5a</b>	O	O-CO-NHCH <sub>3</sub>	<b>5n</b>	S	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	S	O-CO-NHCH <sub>3</sub>	<b>o</b>	O	NHCH <sub>3</sub>
<b>c</b>	O	O-CO-H	<b>p</b>	S	NHCH <sub>3</sub>
<b>d</b>	O	O-CO-CH <sub>3</sub>	<b>q</b>	O	O-CO-NH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>e</b>	O	O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>r</b>	S	O-CO-NH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	S	O-CO-CH <sub>3</sub>	<b>s</b>	O	NH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>g</b>	O	OCH <sub>3</sub>	<b>t</b>	S	NH-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>h</b>	O	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>u</b>	O	NH <sub>2</sub>
<b>i</b>	O	OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>v</b>	S	NH <sub>2</sub>
<b>j</b>	O	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>w</b>	O	NHNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>k</b>	O	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>x</b>	O	Morpholino
<b>l</b>	O	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>y</b>	O	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>m</b>	S	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>z</b>	O	Pyrrölyl-(2)-

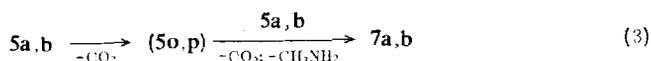


**7a:** X = O  
**b:** X = S

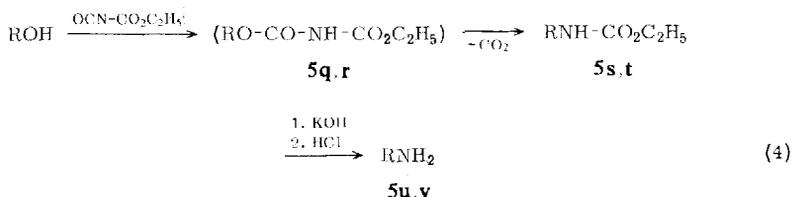
2. Im Kern unsubstituierte Alkylxanthyläther gelten als schwer zugänglich und sind mit Ausnahme von 9-Methoxy- und 9-Äthoxy-xanthen<sup>4)</sup> (**5g, h**) nach den üblichen Verfahren noch nicht erhalten worden. Dagegen war vor kurzem die Darstellung von 9-Cyclohexyloxy-xanthen (**5i**) durch Ersatz der Carbamoyloxygruppe in **5a** gelungen<sup>3)</sup>. Zur allgemeinen Darstellung von Alkylxanthyl- und Alkyl-thioxanthyl-

4) S. Coffi-Nketsia, A. Kergomard und H. Tautou, Bull. Soc. chim. France **78**, 2794 (1967).

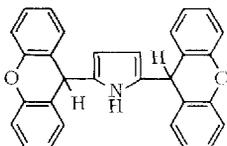
äthern wurden in der vorliegenden Versuchsreihe **5a, b** mit Alkoholen bei Raumtemperatur umgesetzt; als Nebenprodukte werden Methyl-di(thio)xanthyl-amine (**7a, b**) gebildet, die jedoch mit verdünnter Salzsäure in Form ihrer wasserlöslichen Hydrochloride dem Reaktionsgemisch entzogen werden können. Hergestellt wurden auf diese Weise die Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Benzyläther **5h, j–n**. Die Bildung von **7a, b** bei dieser Reaktion erfolgt möglicherweise über die nicht isolierbaren Methyl-(thio)xanthyl-amine **5o, p**: diese könnten aus **5a, b** nach Reaktion (2) entstanden sein, reagieren jedoch möglicherweise mit unverbrauchtem **5a, b** nach Reaktion (1) zu **7a, b** weiter (Gleichung 3).



3. Zur Darstellung der bisher noch unbekanntenen primären Xanthyl- und Thioxanthylamine **5u, v** wurden Xanthidrol und Thioxanthidrol mit Äthoxycarbonylisocyanat analog Reaktion (2) über die nicht isolierbaren Urethane **5q, r** hinaus in die stabilen *N*-[(Thio)xanthyl]-carbamidsäureester **5s, t** übergeführt. Diese liefern nach energischer Verseifung die im Gegensatz zu Benzhydramin sehr stabilen, gut kristallisierenden Amine **5u, v** in Ausbeuten um 55 bzw. 65% (Gleichung 4).



4. Im Rahmen dieser Versuche wurden schließlich auch 9-Phenylhydrazino-, 9-Morpholino-, 9-Phenylmercapto- und 9-[Pyrrolyl-(2)]-xanthen (**5w–z**) aus **5a** und den entsprechenden Nucleophilen nach Reaktion (1) gewonnen. **5w, x** sind aus Xanthidrol nicht direkt herstellbar. Dagegen wurde **5y** bzw. **5z** [**5z** im Gemisch mit 2,5-Dixanthyl-pyrrol (**8**)] auch bei der Umsetzung von Xanthidrol mit Thiophenol bzw. Pyrrol in äthanolisch-essigsaurer Lösung erhalten.



8

Für Struktur **8** sprechen das IR-Spektrum (KBr) (NH-Bande bei 3378/cm) und die NMR-Befunde: 1. in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  aromatisches Multiplett um  $\tau$  2.90, Singulett bei 4.76 entsprechend 9-H, Dublett bei 4.60 ( $J=2.2$  Hz), das den Pyrrol-Ringprotonen zugeordnet wurde, und breites NH-Signal bei  $\tau$  -0.66, das nach Deuterierung verschwunden ist, im Flächenverhältnis 16: 2: 2: 1; 2. in  $\text{CDCl}_3$  ist das NH-Signal nicht wahr-

nehmbar; dagegen erscheinen die Pyrrol-Ringprotonen bei  $\tau$  4.00 ( $J=2.2$  Hz; d) an nahezu gleicher Stelle wie die  $\beta$ -Protonen von unsubstituiertem Pyrrol in  $\text{CDCl}_3$  ( $\tau$  3.91)<sup>5)</sup>.

Die wichtigsten IR- und NMR-Daten der erstmalig hergestellten Verbindungen

Nr.	IR $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>		NMR <sup>b)</sup> ( $\tau$ -Werte)				
	NH	CO	aromat. H	9-H	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NH
5c		1730					
d		1730	um 2.81, enthält 9-H			8.06	
e		1733	um 2.83, enthält 9-H		7.80	8.90	
f		1745	um 2.72	3.11		8.10	
i			2.41–3.10	4.28	7.08 ( $\alpha$ ) 8.67 ( $\beta$ )	9.23	
k			2.42–3.10	4.28	7.05 ( $\alpha$ ) 8.67 ( $\beta, \gamma$ )	9.07	
l			2.33–3.00	4.10	5.87		
m			2.53–2.97	5.08	6.44 ( $\alpha$ ) 8.39 ( $\beta$ )	9.02	
n			2.40–2.88	4.70	5.45		
s	3311	1681	2.42–3.10	3.90 (9;d)	5.85	8.78	4.74 (9;d)
t	3279	1698	2.32–2.92	4.08 (9;d)	5.90	8.32	4.58 (9;d)
u	3333; 3247		2.42–3.16	5.05			8.35 (H <sub>2</sub> )
v	3367; 3279		2.50–3.00	5.35			8.05 (H <sub>2</sub> )
w	3322		2.57–3.07	3.60			6.62 (H <sub>2</sub> )
x			2.50–3.05	5.25	7.70 ( $\alpha$ ) 6.44 ( $\beta$ )		
y			2.63–3.33	4.63			
z	3390		um 2.84 4.00–4.50 ( $\beta$ -H <sub>2</sub> ) 3.48 ( $\alpha$ -H <sub>1</sub> )	4.68			–0.54
7a			2.65–3.33	5.03		7.90	
b			2.46–2.91	4.96		8.29	
8	3378		(1) um 2.90 4.60 ( $\beta$ -H <sub>2</sub> ) (2) um 2.98 4.00 ( $\beta$ -H <sub>2</sub> )	4.76 4.76			–0.66 nicht wahrnehmbar

a) In KBr.

b) 5c–f, k, m, u, v, y in  $\text{CCl}_4$ ; 5w, z; 8(1) in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ; alle anderen in  $\text{CDCl}_3$ ; Tetramethylsilan als innerer Standard.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Dr. *H. J. Schneider* und *J. Müller* danken wir für die Spektren und den Herren Dr. *W. Marks* und *A. Stewert* für die Elementaranalysen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>6)</sup>, die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 4 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

*Ameisensäure-xanthylester* (5c): 500 mg *9-Methylcarbamoyloxy-xanthen* (5a) (nach l. c.<sup>3)</sup>, jedoch umkristallisiert aus Benzol/Petroläther 1 : 3) wurden mit der Lösung von 0.5 ccm *Ameisensäure* in 10 ccm Äther übergossen: innerhalb weniger Min. erfolgte Auflösung unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Die Lösung wurde sofort mit 5 ccm 2n NaOH ausgeschüttelt, mit

<sup>5)</sup> *H. Suhr*, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 224, Springer-Verlag Berlin 1965.

<sup>6)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

Wasser gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wurde zweimal mit je 5 ccm Petroläther extrahiert, wobei 70–100 mg unverändertes **5a** ungelöst blieben. Aus den filtrierten Petroläther-Extrakten hinterblieben nach Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. 300–330 mg (84–86%) **5c** vom Schmp. (unscharf) um  $100^\circ$  nach halbem Schmelzen bei  $72^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (226.2) Ber. C 74.33 H 4.46 Gef. C 74.8 H 4.78

**5c** läßt sich bei Raumtemp. i. Vak. 1–2 Tage aufbewahren. Beim Versuch der Umkristallisation oder längerem Stehenlassen wandelt es sich in *Dixanthyläther* (**6**) um, der durch Schmp. und Misch-Schmp.  $222^\circ$  mit authent. **6** identifiziert wurde.

*Essigsäure-xanthylester* (**5d**): 500 mg **5a** wurden mit 0.5 ccm *Eisessig* in 10 ccm Äther umgesetzt. Nach erfolgter Auflösung und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, die man durch leichtes Anwärmen beschleunigen kann, wurde i. Vak. eingedampft, wobei 350 mg (74%) **5d** vom Schmp.  $114^\circ$  (aus Petroläther) erhalten wurden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (240.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.1 H 5.13

*Propionsäure-xanthylester* (**5e**): 500 mg **5a** wurden mit 2 ccm *Propionsäure* in 3.5 ccm Äther versetzt, wobei heftiges Sprudeln und Auflösung erfolgte. Die Lösung wurde mit etwas Wasser unterschichtet, mit 15 ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Petroläther extrahiert, wobei 25 mg **6**, identifiziert wie oben, ungelöst verblieben. Die Petroläther-Lösung hinterließ nach Eindampfen i. Vak. 300 mg (60%) **5e** vom Schmp. (unscharf)  $68^\circ$ . Es ist unter Feuchtigkeitsausschluß in der Kälte mehrere Wochen haltbar, zersetzt sich jedoch an feuchter Luft oder in warmen Lösungen, wobei **6** gebildet wird.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (254.3) Ber. C 75.57 H 5.55 Gef. C 75.5 H 5.55

*Essigsäure-thioxanthylester* (**5f**): 500 mg *9-Methylcarbamoyloxy-thioxanthen* (**5b**)<sup>2)</sup> wurden mit *Essigsäure* analog **5a** verestert. Ausb. 400 mg (84%), Schmp. (im vorgeheizten Block) um  $90^\circ$  (aus Petroläther).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (256.3) Ber. C 70.30 H 4.72 Gef. C 70.6 H 4.70

*9-Äthoxy-xanthen* (**5h**); *Methyl-dixanthyl-amin* (**7a**): 500 mg **5a** wurden mit Äthanol versetzt. Die Reaktion setzte unter lebhaftem Sprudeln ein. Nach 30 Min. wurden 60 mg **7a** abfiltriert: Schmp.  $170^\circ$  (aus Petroläther).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (391.4) Ber. C 82.84 H 5.41 N 3.58 Gef. C 82.0 H 5.38 N 3.7

Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, die Lösung des Rückstands in Äther mit *n* HCl ausgeschüttelt und die Äther-Phase nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  i. Vak. zur Trockne gedampft. Es hinterblieben 350 mg (79%) Öl, die auf Grund der Identität der IR-Spektren mit authent. **5h**<sup>4)</sup> identifiziert wurden.

*9-Propyloxy-xanthen* (**5j**): 900 mg **5a** wurden mit *n*-Propanol 4 Stdn. gerührt, wobei **5a** sich löste und 50 mg **7a** auskristallisierten; diese wurden abgesaugt und wie oben identifiziert. Das Filtrat hinterließ nach Eindampfen i. Vak. ein Öl, das nach Behandlung mit HCl analog **5h** 400 mg (47%) **5j** vom Schmp.  $51^\circ$  (aus Acetonitril/Wasser) lieferte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.7 H 6.64

*9-Butyloxy-xanthen* (**5k**): 1.8 g **5a** wurden mit 7 ccm *n*-Butanol 2 Stdn. gerührt. Nach Abfiltrieren von 20 mg **7a** und Eindampfen i. Hochvak. hinterblieben 1.24 g (68%) Öl, die nach Behandlung mit HCl analog **5h** kristallisierten, Schmp.  $36^\circ$ . Für die Analyse wurde unter erheblichen Verlusten aus Acetonitril/Wasser umkristallisiert; der Schmp. blieb dabei unverändert.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 80.3 H 7.12

**9-Benzyl-oxy-xanthen (5i):** 1.0 g **5a** wurde mit 2 ccm Benzylalkohol leicht erwärmt, bis es sich gelöst hatte und die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der ölige Rückstand durch Anreiben mit Methanol/Wasser (5:1) und Kühlen kristallisiert. Aus Methanol 600 mg (53%) vom Schmp. 71°.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.2 H 5.68

**9-Propyl-oxy-thioxanthen (5m):** 1.0 g **5b** wurde mit *n*-Propanol 6 Stdn. gerührt. Es hatten sich dann 300 mg (19%) Methyl-bis-thioxanthyl-amin (**7b**) abgeschieden, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 142°.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub> (423.5) Ber. C 76.58 H 5.00 N 3.31 Gef. C 76.6 H 4.99 N 3.1

Die von **7b** abfiltrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand analog **5h** mit HCl behandelt. Ausb. 450 mg (47%) vom Schmp. 66° (aus Acetonitril/Wasser).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>OS (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 Gef. C 74.6 H 6.01

**9-Benzyl-oxy-thioxanthen (5n)** wurde analog **5i** aus 1.0 g **5b** hergestellt. Ausb. 800 mg (71%) vom Schmp. 81° (aus Methanol).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>OS (304.3) Ber. C 78.93 H 5.30 Gef. C 78.80 H 5.19

**9-Äthoxycarbonylamino-xanthen (5s):** 2.5 g Xanthidrol in 7 ccm Äther wurden mit 1.75 g Äthoxycarbonylisocyanat versetzt. Die Reaktion erfolgte unter heftigem Schäumen und Bildung eines neuen Kristallkuchens. Nach 2 Stdn. wurde das Produkt in Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 3.25 g (95%) vom Schmp. 170° (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20 Gef. C 70.8 H 5.62 N 5.4

**9-Äthoxycarbonylamino-thioxanthen (5t):** Wie vorstehend aus 1.7 g Thioxanthidrol in 5 ccm Äther mit 1.2 g Äthoxycarbonylisocyanat. Ausb. 2.2 g (97%), Schmp. 175° (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S (285.3) Ber. C 67.36 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.1 H 5.26 N 5.3

**Xanthylamin (5u):** 1.0 g **5s** wurde mit 10 ccm Äthanol und 10 ccm 50proz. wäßriger KOH 3 Stdn. gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nach Erkalten wurde mit Wasser auf das dreifache Vol. verdünnt; das milchig trübe Reaktionsgemisch wurde erst mit konz., dann vorsichtig mit 2*n* HCl bis pH 8 versetzt; der gebildete, etwas schmierige Niederschlag wurde abgesaugt und mit *n* HCl verrieben, wobei **5u** in Lösung ging und 400 mg unverändertes **5s** zurückblieben. Die von diesem Rückstand filtrierte Lösung wurde durch Ausschütteln mit Äther von eventuell gebildetem Xanthon befreit und sofort in überschüss. 2*n* NaOH gegossen. Es fielen dann 400 mg (54%) **5u** aus, aus Petroläther Schmp. 63°.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO (197.2) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10 Gef. C 78.8 H 5.51 N 7.1

**Thioxanthylamin (5v):** 1.0 g **5t** wurden mit 5 ccm Äthanol und 5 ccm 50proz. wäßriger KOH 4 Stdn. gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde wie bei **5u**, jedoch unter Verwendung von 0.5*n* HCl, aufgearbeitet. Ausb. 500 mg (66%), Schmp. 85° (aus Petroläther).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NS (213.2) Ber. C 73.22 H 5.20 N 6.57 Gef. C 73.1 H 5.13 N 6.9

**9-Phenylhydrazino-xanthen (5w):** 1.0 g **5a** in 10 ccm Benzol wurde mit 2 g Phenylhydrazin 10 Min. erhitzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Nach Vertreiben des Benzols i. Vak. wurde der ölige Rückstand durch Anreiben mit 1 ccm Methanol kristallisiert. Ausb. 0.92 g (81%) vom Schmp. 100° (aus Methanol).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (288.3) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.72 Gef. C 79.0 H 5.56 N 9.7

*9-Morpholino-xanthen (5x)*: 1.0 g **5a** wurde in 3 ccm Toluol mit 0.35 g *Morpholin* 10 Min. erhitzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Nach Zugabe von 20 ccm Petroläther und Kühlen fielen 620 mg (59%) **5x** vom Schmp. 138° (aus Methanol) aus.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.1 H 6.43 N 5.3

*9-Phenylmercapto-xanthen (5y)*

a) 1.0 g **5a** wurde in 3–4 ccm Benzol mit 0.5 g *Thiophenol* 10 Min. erhitzt. Nach Erkalten hatten sich 1.10 g (97%) **5y** ausgeschieden, aus Methanol Schmp. 74–75°.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>OS (290.3) Ber. C 78.6 H 4.85 Gef. C 78.3 H 4.78

b) Zur Lösung von 1.0 g *Xanthydro*l in 20 ccm Äthanol und 20 ccm Eisessig wurden 0.55 g *Thiophenol* gegeben. Am nächsten Tag wurde die Lösung mit 40 ccm 2*n* NaOH versetzt: es schied sich 1.45 g (quantitat.) **5y** aus, die mit dem oben beschriebenen IR-identisch waren.

*2-Xanthy*l-pyrrol (**5z**): 1.0 g **5a** in 10 ccm Benzol wurde mit 2 g *Pyrrol* 2 Min. auf 70° erwärmt, bis sich alles gelöst hatte und die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Nach Vertreiben des Benzols und überschüss. Pyrrols i. Vak. hinterblieb ein Öl, das nach Anreiben mit wenig Petroläther und Kühlen kristallisierte. Ausb. 700 mg (72%) vom Schmp. 119° (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO (247.3) Ber. C 82.57 H 5.30 N 5.66 Gef. C 82.4 H 5.32 N 5.7

*2.5-Dixanthy*l-pyrrol (**8**): Zu 1.0 g *Xanthydro*l in 20 ccm Äthanol und 20 ccm Eisessig wurden 0.4 g *Pyrrol* gegeben. Nach 5 Stdn. hatten sich 380 mg (32%) **8** ausgeschieden, aus Äthanol Schmp. 190°.

C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (427.5) Ber. C 84.28 H 4.95 N 3.28 Gef. C 84.3 H 4.98 N 3.1

Die nach Absaugen von **8** verbleibende Mutterlauge wurde nach 24 Stdn. mit 40 ccm 2*n* NaOH versetzt, wobei sich 700 mg (56%) **5z** ausschieden, die abgesaugt und nach Umkristallisieren aus Äthanol durch Schmp. und Misch-Schmp. 119° sowie auf Grund der Übereinstimmung der IR-Spektren mit dem oben beschriebenen identifiziert wurden. Bei Anwendung von 0.8 g *Pyrrol* betrug die Ausb. an **8** 100 mg (8%), an **5z** 1.05 g (84%).

[268/71]