

# Untersuchungen über Phenthiazinderivate II: Über die Synthese von 10-(Piperazinoacetyl)-phenthiazinen

Von

O. Hromatka, L. H. Schlager und F. Sauter

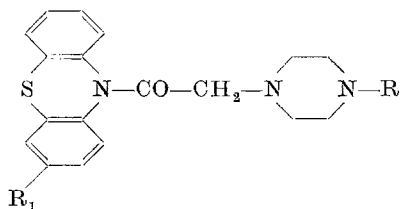
Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. November 1956)

Um weitere Beiträge zur Untersuchung der pharmakologischen Eigenschaften von Phenthiazinen, die als basischen Substituenten in Stellung 10 den Piperazinsring enthalten, zu ermöglichen, wurden Verbindungen hergestellt, bei denen die Verknüpfung der beiden Ringsysteme durch die  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  Gruppe erfolgt.

In Fortsetzung unserer Arbeitsrichtung, welche die Herstellung von piperazinsubstituierten Phenthiazinderivaten zum Ziele hat<sup>1, 2</sup>, wurden im Rahmen dieser Arbeit 8 Verbindungen hergestellt, bei welchen die Verknüpfung der beiden Heterocyclen über die Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  erfolgt.

Die dargestellten Verbindungen haben demnach die allgemeine Formel



wobei R einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- bzw. einen Aryl- oder Aralkylrest darstellt, während es sich bei  $\text{R}_1$  um H oder  $\text{CH}_3$  handelt. Die Variation von R und  $\text{R}_1$  gab die in Tabelle I angeführten Verbindungen.

<sup>1</sup> O. Hromatka, I. Grass und F. Sauter, Mh. Chem. 87, 701 (1956).

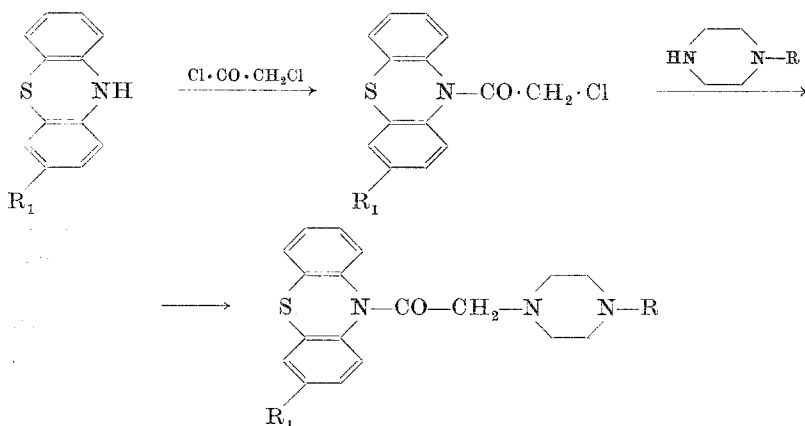
<sup>2</sup> O. Hromatka, F. Sauter und I. Grass, Mh. Chem. 88, 56 (1957).

dungen, von denen die freien Basen und die Hydrochloride hergestellt wurden.

Tabelle 1

| Nr.  | R  | R <sub>1</sub>  |
|------|--|-----------------|
| I    | CH <sub>3</sub>                                | H               |
| II   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | H               |
| III  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  | H               |
| IV   | iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>              | H               |
| V    | iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>              | H               |
| VI   | iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>              | CH <sub>3</sub> |
| VII  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | H               |
| VIII | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> | H               |

Die 10-(Piperazinoacetyl)-phenthiazine (I bis VIII) wurden auf folgendem Reaktionsweg gewonnen:



Die gesamte Synthese gliedert sich daher in die Darstellung der beiden 10-(Chloracetyl)-phenthiazine (mit R<sub>1</sub> = H und R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>) und deren Umsetzung mit den entsprechenden N-monosubstituierten Piperazinbasen.

#### Darstellung der 10-(Chloracetyl)-phenthiazine

Das als Ausgangsmaterial verwendete Chloracetylchlorid wurde nach *Brown*<sup>3</sup> durch Umsetzung von Monochloressigsäure mit Benzoylchlorid unter fortlaufender Entfernung der leichtflüchtigen Komponente hergestellt. Das am Phenthiazinkern unsubstituierte 10-(Chloracetyl)-phenthiazin ist bereits in einer Arbeit von *Ekstrand*<sup>4</sup> beschrieben.

<sup>3</sup> H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1325 (1938).

<sup>4</sup> T. Ekstrand, Acta Chem. Scand. **3**, 302 (1949); Schwed. P. 127566 (14. März 1950); Chem. Abstr. **1951**, 188.

In ähnlicher Weise wurde im Rahmen dieser Arbeit das kernsubstituierte 10-(Chloracetyl)-3-methyl-phenthiazin durch Umsetzung von 3-Methylphenthiazin mit Chloracetylchlorid gewonnen.

Die Darstellung des dafür als Ausgangsmaterial verwendeten 3-Methylphenthiazins erfolgte nach einer Angabe von *Gilman* und *Shirley*<sup>5</sup>, die allerdings im vorliegenden Fall dahingehend modifiziert wurde, daß die Erhitzung von 4-Methyl-diphenylamin mit Schwefel und Jod nicht 20 Min. lang auf 280° erfolgte, sondern unter Zusatz von Ferrichlorid 3 Stdn. bei einer Maximaltemperatur von 180°.

Da das 10-(Chloracetyl)-3-methyl-phenthiazin Schwierigkeiten bei der Umkristallisation bereitete, bei der Hochvakuumdestillation aber zum Teil Zersetzung eintrat, wurde auf die weitere Reinigung verzichtet und das Rohprodukt zur Umsetzung mit der Piperazinbase verwendet.

Das tatsächliche Vorliegen des gewünschten 10-(Chloracetyl)-3-methyl-phenthiazins ergibt sich aus den Analysenwerten der nachfolgenden Endstufe (Verb. VI).

### Darstellung der Monoalkylpiperazine

Die N-monoalkylierten Piperazinbasen wurden stets auf dem Wege über das Monocarbäthoxypiperazin<sup>6</sup> gewonnen. Dieses wurde in verschiedener Weise in die alkylierten Basen übergeführt:

1. Methylierung nach *Eschweiler* führte zum N-Methyl-N'-carbäthoxy-piperazin, welches nach Abspaltung der Carbäthoxygruppe mit konzentrierter Salzsäure das Monomethylpiperazin lieferte<sup>6</sup>.

2. Durch Umsetzung mit Alkylhalogenid in alkoholischer Lösung bildeten sich nach *Stewart*<sup>7</sup> unter dem Einfluß von NaHCO<sub>3</sub> die N-Alkyl-N'-carbäthoxypiperazine, von welchen nachher der Carbäthoxyrest wieder mit konzentrierter Salzsäure abgespalten wurde.

3. An Stelle des Alkylhalogenids wurde die Monoalkylierung auch mit dem entsprechenden p-Toluolsulfosäureester erreicht<sup>6</sup>.

Es wurden nach den genannten Methoden folgende Alkylpiperazine hergestellt: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-. Phenylpiperazin wurde nach der Vorschrift von *Pollard* und *MacDowell*<sup>8</sup> synthetisiert und Benzylpiperazin wurde nach<sup>9</sup> durch direktes Benzylieren von Piperazin erhalten.

<sup>5</sup> *H. Gilman* und *D. A. Shirley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 888 (1944).

<sup>6</sup> *T. S. Moore*, *M. Boyle* und *V. M. Thorn*, *J. Chem. Soc. London* **1929**, 39.

<sup>7</sup> *H. W. Stewart*, *R. J. Turner* und *J. J. Denton*, *J. Org. Chem.* **13**, 134 (1948).

<sup>8</sup> *C. B. Pollard* und *L. G. MacDowell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2199 (1934).

<sup>9</sup> *R. Baltzly*, *J. S. Buck*, *E. Lorz* und *W. Schön*, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 263 (1944).

## Darstellung der 10-(Piperazinoacetyl)-phenthiazine

*Dahlbom* und *Ekstrand*<sup>10, 11, 12</sup> sowie *Cusic*<sup>13</sup> stellten bereits durch Kondensation von 10-(Chloracetyl)-phenthiazin mit basischen Komponenten Substanzen her, welche histaminantagonistische und andere pharmakologisch interessante Wirkungen zeigten. Die Verwendung eines Piperazinderivats als basische Komponente zur Umsetzung mit 10-(Chloracetyl)-phenthiazin wurde allerdings noch nicht beschrieben.

Die Darstellung der 10-(Piperazinoacetyl)-phenthiazine (I bis VIII) erfolgte in allen Fällen prinzipiell gleichartig so, daß die 10-(Chloracetyl)-phenthiazine mit einer monoalkylierten Piperazinbase in einem siedenden, absoluten, aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel zur Umsetzung gelangten. Dabei wurden aber auch die Einflüsse der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, des Molverhältnisses Basenkomponente: Chloracetylprodukt sowie der Anwesenheit von  $\text{NaHCO}_3$  als  $\text{HCl}$ -abspaltendes Mittel auf die Ausbeute und Reinheit der erhaltenen Produkte untersucht:

1. *Reaktionstemperatur*: Diese war durch die Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels vorgegeben. Von den 3 verwendeten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol) gab das Toluol die besten Ausbeuten und die reinsten Produkte.

2. *Reaktionsdauer*: Die Reaktionsdauer wurde zwischen 7 und 40 Stdn. variiert. Bei Verwendung von Toluol und einem 20%igen Überschuß an Piperazinbase ist eine Reaktionsdauer von 12 Stdn. ausreichend.

3. *Molverhältnis Basenkomponente: 10-(Chloracetyl)-phenthiazin*: Je größer dieses Verhältnis angesetzt wird, desto schonender können die anderen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit) gewählt werden. Ein 20%iger Überschuß an Base gestattete noch Reaktionsbedingungen, die ein verhältnismäßig reines Rohprodukt in guter Ausbeute liefern.

4.  *$\text{NaHCO}_3$  als chlorwasserstoffabspaltender Zusatz*: In einem Fall erfolgte die Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$ . Es zeigte sich aber, daß ein solcher Zusatz entbehrlich ist.

Nachdem diese 4 Varianten der Reaktionsbedingungen nicht an derselben Substanz erprobt wurden, können die Ergebnisse (Tabelle 2) nur orientierenden Wert haben.

<sup>10</sup> *R. Dahlbom* und *T. Ekstrand*, Acta Chem. Scand. 5, 102 (1951).

<sup>11</sup> *R. Dahlbom* und *T. Ekstrand*, Acta Chem. Scand. 6, 1285 (1952).

<sup>12</sup> *R. Dahlbom* und *T. Ekstrand*, US. Pat. 2615886 (28. Oktober 1952); Chem. Abstr. 1954, 1445. — Brit. Pat. 662903 (12. Dezember 1951); Chem. Abstr. 1952, 11250.

<sup>13</sup> *J. W. Cusic*, US. Pat. 2576106 (27. November 1951); Chem. Abstr. 1952, 6152. — US. Pat. 2591679 (8. April 1952); Chem. Abstr. 1953, 4378.

Tabelle 2

| Verbindung<br>Nr. | Solvens   | Reaktionsdauer<br>in Stunden | Molverhältnis<br>Base : Cl-<br>Komponente | Zusatz             | Ausbeute<br>% d. Th. |
|-------------------|-----------|------------------------------|---|--------------------|----------------------|
| I                 | 1. Xylol  | 8                            | 1   | NaHCO <sub>3</sub> | 73,5                 |
|                   | 2. Benzol | 13                           | 1,5                                       | —                  | 67,6                 |
| II                | Toluol    | 7,75                         | 1,1                                       | —                  | 82,1                 |
| III               | Toluol    | 7,5                          | 1,1                                       | —                  | 84,5                 |
| IV                | Toluol    | 12                           | 1,2                                       | —                  | 90,7                 |
| V                 | 1. Toluol | 40                           | 1,2                                       | —                  | 91,6                 |
|                   | 2. Toluol | 12                           | 1,2                                       | —                  | 89,0                 |
| VI                | Toluol    | 12                           | 2   | —                  | 85,3                 |
| VII               | Toluol    | 7                            | 1,3                                       | —                  | 68,6                 |
| VIII              | Toluol    | 12                           | 1,2                                       | —                  | 75,6                 |

### Experimenteller Teil

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der Monoalkylpiperazine mit einem 10-(Chloracetyl)-phenthiazin erfolgte in jedem Falle so, daß von vornherein eine Trennung der basischen Anteile von den nichtbasischen (Ausgangsprodukt, Nebenprodukte) gewährleistet war. In der Basenfraktion wurde durch Waschen mit Wasser eine Trennung des unlöslichen Hauptproduktes von nicht umgesetzten Resten der wasserlöslichen Piperazinbase erreicht.

Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit dem halben Volumen Äther verdünnt und dann jeweils zuerst mit 0,1 n Essigsäure, hierauf mit 0,1 n HCl mehrmals extrahiert. Durch Eindampfen der organischen Phase konnte nicht umgesetztes Chloracetylprodukt rückgewonnen werden. Die sauren Extrakte wurden filtriert, durch Ausschütteln mit Äther geklärt und schließlich mit 1 n KOH alkalisch gemacht, wobei die Base zuerst eine milchige Suspension bildete, die entweder sofort ausgeäthert wurde oder sich nach mehrstündigem Stehen — meist kristallin, gelegentlich aber auch in öligor Form — absetzte. Eine anschließende Hochvakuumdestillation der getrockneten Base lieferte diese fast stets analysenrein. Die Reinigung der anfallenden Rohbasen konnte auch durch Umkristallisieren aus Petroläther oder Gemischen von Petroläther-Alkohol erreicht werden; es empfiehlt sich jedoch nicht, die solcherart gereinigten Basen zur Analyse zu verwenden, da sie selbst bei sorgfältiger Evakuierung in der Trockenpistole sehr hartnäckig Lösungsmittelsuren zurückhalten.

Bei manchen Ansätzen war während der Reaktion ein Teil des gebildeten Produktes als Hydrochlorid ausgefallen. Dieser Umstand erforderte nur in jenen Fällen keine Änderung der beschriebenen Aufarbeitung, in denen die Hydrochloride sehr leicht wasserlöslich waren. War dies jedoch — wie bei Verbindung VIII — nicht der Fall, mußte die Aufarbeitung wie folgt vorgenommen werden: das ausgefallene Hydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat in bekannter Weise sauer extrahiert und bis zur äther. Basenlösung weiterverarbeitet. Zu dieser wurde das unlösliche Hydrochlorid und überschüssiges K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gegeben und bis zur völligen Verwandlung in die ätherlösliche Base geschüttelt. Hierauf wurde das Gemisch zur Auflösung der anorganischen Salze mit Wasser ausgeschüttelt, die äther. Basenlösung abgetrennt und nach dem Trocknen (über wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) eingedampft.

*10-(Methylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (I)*

*Base.* 1. Versuch: 5,52 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 2,0 g Methylpiperazin, 1,68 g NaHCO<sub>3</sub>, 50 ml absol. Reinxytol, 8 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Hellrot, kristallisiert. Ausbeute 5,0 g (73% d. Th.).

2. Versuch: 5,52 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 3,0 g Methylpiperazin, 50 ml absol. Benzol, 13 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Hellrot, kristallisiert. Ausbeute 4,6 g (67,6% d. Th.).

Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 60 bis 90°) farblose Plättchen, Schmp. 127 bis 129° (korr.). Zur Analyse bei 58° und 12 Torr über KOH getrocknet.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 67,23, H 6,24, N 12,38.  
Gef. C 67,45, 67,52, H 5,92, 5,93, N 12,32, 12,47.

*Hydrochlorid:* Aus Alkohol-Äther 3mal umkristallisiert. Farbloses Pulver, Zersp. 219 bis 221° (korr.). Die Analysensubstanz wurde bei 78° und 12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>S · 2 HCl. Ber. C 55,34, H 5,62, N 10,19.  
Gef. C 55,29, 55,30, H 5,74, 5,65, N 9,96, 9,88.

*10-(Äthylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (II)*

*Base:* 6,0 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 2,7 g N-Äthylpiperazin, 50 ml absol. Toluol, 7<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Weißes Pulver, Schmp. 133 bis 134° (Kofler, korr.). Ausbeute 6,3 g (82,1% d. Th.). Zur Analyse über KOH bei 11 Torr getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 67,96, H 6,56, N 11,89.  
Gef. C 68,03, 68,18, H 6,50, 6,53, N 11,85, 11,91.

Hochvakuumdest. bei 160 bis 180° (Luftbadtemp.) und 10<sup>-3</sup> Torr gab ein viskoses gelbliches Öl, das nach einiger Zeit erstarrte. Schmp. 121 bis 125° (Kofler, korr.).

*Hydrochlorid:* Aus Äthanol umkristallisiert. Zur Analyse über CaCl<sub>2</sub> bei 11 Torr getrocknet. Farblose Kristalle, Zersp. 237 bis 240°.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>S · 2 HCl. Ber. C 56,34, H 5,91, Cl 16,63.  
Gef. C 56,21, 56,22, H 6,00, 6,01, Cl 16,59, 16,60.

*10-(Propylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (III)*

*Base:* 4,0 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 2,0 g N-n-Propylpiperazin, 50 ml absol. Toluol, 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Weißes Pulver, Schmp. 135 bis 137°. Ausbeute 4,5 g (84,5% d. Th.). Die Rohbase war schon ohne Umkrist. sehr rein und wurde zur Analyse über KOH bei 11 Torr getrocknet.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 68,63, H 6,86, N 11,44.  
Gef. C 68,78, 68,95, H 6,86, 6,87, N 11,34, 11,39.

*Hydrochlorid:* Aus Äthanol umkrist. farblose Kristalle. Zur Analyse über CaCl<sub>2</sub> bei 11 Torr getrocknet. Zersp. 217 bis 219°.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>S · 2 HCl · <sup>1</sup>/<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O.

Ber. C 56,69, H 6,23, Cl 15,94, O 4,50.  
Gef. C 56,36, 56,37, H 6,18, 6,19, Cl 15,52, 15,58, O 4,56, 4,61.

*10-(Isopropylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (IV)*

*Base:* 8,27 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 4,62 g Isopropylpiperazin, 50 ml absol. Toluol, 12 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Gelbliches Pulver. Ausbeute 10,0 g (90,7% d. Th.).

Zur Analyse wurde die Base destilliert: bei 155 bis 165° (Luftbadtemp.) und 0,003 Torr. Gelbes Öl, das beim Erkalten glasig erstarrt.

$C_{21}H_{25}ON_3S$ . Ber. C 68,63, H 6,86, N 11,44.  
Gef. C 68,87, 68,86, H 6,92, 7,13, N 11,46, 11,59.

*Hydrochlorid:* 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Farbloses Pulver, Zersp. 211 bis 212° (korr.).

*10-(Isobutylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (V)*

*Base:* 1. Versuch: 5,52 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 3,42 g Isobutylpiperazin, 50 ml absol. Toluol, 40 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Gelbliches Pulver. Ausbeute 7,0 g (91,6% d. Th.).

2. Versuch: Ansatz und Lösungsmittel wie beim 1. Versuch. 12 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Gelblich, kristallisiert. Ausbeute 6,8 g (89,0% d. Th.).

Nach 3maligem Umkristallisieren aus Benzin-absol. Alkohol (5 : 1) farbloses Pulver, Schmp. 140 bis 142° (korr.). Die Analysensubstanz wurde bei 78° und 12 Torr über KOH getrocknet.

$C_{22}H_{27}ON_3S$ . Ber. C 69,25, H 7,13, N 11,02.  
Gef. C 69,63, 69,73, H 7,11, 7,26, N 10,98, 11,06.

*Hydrochlorid:* 2mal aus absol. Alkohol-absol. Äther umkristallisiert. Farbloses Pulver, Zersp. 215 bis 217° (korr.).

*10-(Isobutylpiperazino-acetyl)-3-methyl-phenthiazin (VI)*

Zu einer kochenden Lösung von 3,3 g 3-Methylphenthiazin in 30 ml absol. Benzol wurden im Verlauf von 10 Min. 2,62 g Chloracetylchlorid zugesetzt. Nach 2 Stdn. Kochen unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß wurden Benzol und überschüssiges Säurechlorid im Vak. am Wasserbad abdestilliert. Der zurückbleibende dunkelgrüne Sirup konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde daher im Hochvak. destilliert. Bei einer Luftbadtemp. von 175 bis 185° und 0,06 Torr wurden 0,3 g (6,7% d. Th.) 10-(Chloracetyl)-3-methyl-phenthiazin als hellgrünes Öl erhalten, während sich die Hauptmenge zu schwarzen Krusten zersetzte.

*Base:* 0,3 g 10-(Chloracetyl)-3-methyl-phenthiazin, 0,295 g Isobutylpiperazin, 15 ml absol. Toluol, 12 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Hellgelb, kristallisiert. Ausbeute 0,35 g (86% d. Th.). Zur Analyse wurde die Base destilliert: bei 170 bis 180° (Luftbadtemp.) und 0,001 Torr.

$C_{23}H_{29}ON_3S$ . Ber. C 69,83, H 7,39, N 10,62.  
Gef. C 69,82, 69,69, H 7,33, 7,47, N 10,63, 10,68.

*Hydrochlorid:* Nach 3maligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol farbloses Pulver. Zersp. 222 bis 225° (korr.).

*10-(Phenylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (VII)*

*Base:* 4,0 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 3,0 g N-Phenylpiperazin, 50 ml absol. Toluol, 7 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Weißes Pulver, Schmp. 195

bis 197° (*Kofler*, korr.). Ausbeute 4,0 g (68,6% d. Th.). Nach Hochvakuum-sublim. bei 200 bis 210° (Luftbadtemp.) und  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr weiße Kristalle, Schmp. 200 bis 202° (*Kofler*, korr.).

$C_{24}H_{23}ON_3S$ . Ber. C 71,79, H 5,77, N 10,47.  
Gef. C 71,91, 71,94, H 5,88, 6,04, N 10,36, 10,54.

*Hydrochlorid*: 2mal aus Äthanol umkristallisiert, farblose Kristalle. Zur Analyse über  $CaCl_2$  bei 11 Torr getrocknet. Zersp. 209 bis 210° (*Kofler*, korr.).

$C_{24}H_{23}ON_3S \cdot 2 HCl \cdot 1\frac{1}{4} H_2O$ . Ber. C 58,00, H 5,58, Cl 14,27.  
Gef. C 58,17, H 5,63, Cl 14,08, 14,09.

#### 10-(Benzylpiperazino-acetyl)-phenthiazin (VIII)

*Base*: 5,52 g 10-(Chloracetyl)-phenthiazin, 4,23 g Benzylpiperazin, 50 ml absol. Toluol, 12 Stdn. bei Siedehitze. Rohbase: Hellgelbe Kristalle. Ausbeute 6,29 g (75,6% d. Th.).

Destillation: Bei 250 bis 258° (Luftbadtemp.) und 0,005 Torr. Ein durch Zersetzungsprodukte hellrotbraun gefärbtes Öl, das schon im Kugelrohr kristallisiert.

Die destillierte Base ergab nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther-Alkohol (5 : 1) gelbliche Plättchen, Schmp. 139 bis 141° (korr.).

*Hydrochlorid*: Zur Analyse 3mal aus Alkohol umkristallisiert und bei 78° und 12 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet. Farblose Plättchen, Zersp. 217 bis 219° (korr.).

$C_{25}H_{25}ON_3S \cdot 2 HCl$ . Ber. C 61,47, H 5,57, Cl 14,52,  
Gef. C 61,45, 61,50, H 5,57, 5,72, Cl 14,45, 14,63.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. *W. Padowetz* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstituts ausgeführt.

Wir danken der Chemischen Fabrik *Promonta* G. m. b. H., Hamburg, für die Förderung dieser Untersuchung.