

## Untersuchungen über Phenthiazinderivate. 10. Mitteilung

Basisch substituierte Derivate des  
4,10-Trimethylen-phenthiazins

Von

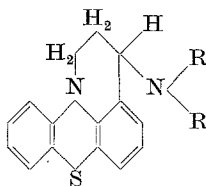
**O. Hromatka, E. Preininger und F. Sauter**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. November 1958)

Es wurde ein allgemein anwendbarer Weg zur Herstellung von in  $\alpha$ -Stellung basisch substituierten 4,10-Trimethylen-phenthiazinen durch Umsetzung der aus den  $\alpha$ -Hydroxyverbindungen erhaltenen  $\alpha$ -Bromverbindungen mit sekundären Aminen angegeben. Für das in der Literatur bekannte  $\alpha$ -Amino-4,10-Trimethylen-phenthiazin wurden neue Darstellungen beschrieben.

Wie schon in der neunten Mitteilung dieser Reihe<sup>1</sup> erwähnt, ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, basisch substituierte Derivate der allgemeinen Formel I herzustellen.



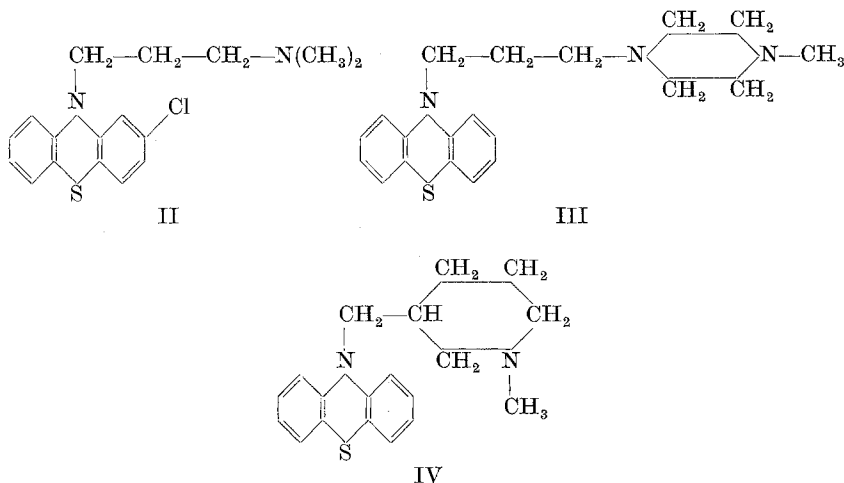
I

In dieser Formel bedeuten die Reste R niedrige Alkylgruppen. Es kann aber  $\text{—NR}_2$  auch einen stickstoffhaltigen Heterocyclus — wie beispielsweise den Morpholylrest — oder einen 4-Alkylpiperazinyrest symbolisieren.

Es war von Interesse, eine Anzahl von Verbindungen dieser Reihe

<sup>1</sup> O. Hromatka, E. Preininger und F. Sauter, Mh. Chem. **89**, 790 (1958).

für die pharmakologische Untersuchung herzustellen. *K. Fujii*<sup>2</sup> hatte bereits auf die Analogie zwischen der Verbindung der Formel I mit  $R = \text{CH}_3$  und Chlorpromazin (II) hingewiesen. Es sollten aber die pharmakologischen Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Verbindungen der Formel I und dem chemisch näher stehenden Taxilan (III) und Pacatal (IV) ermöglicht werden.



Abgesehen von einer von *Mackie* und *Cutler*<sup>3</sup> hergestellten Verbindung, dem 4,10-( $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -benzyliden-trimethylen)-phentiazin, waren alle in den seinerzeit zitierten Arbeiten beschriebenen Verbindungen funktionelle Derivate des Ketons. Erst *Godefroi* und *Wittle*<sup>4</sup> und *Kano* u. Mitarb.<sup>5</sup> wandelten die Carbonylgruppe in anderer Weise ab. In beiden Arbeiten wird die Reduktion des Ketons zur entsprechenden Hydroxyverbindung sowie die Darstellung des Oxims und dessen anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  beschrieben. Das Amin wurde von *Fujii*<sup>2</sup> auf einem neuen Weg, nämlich durch Umsetzung des Ketons mit Formamid und Abspaltung der Formylgruppe, erhalten. Darüber hinaus wurden durch Formylierung und Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  das Monomethyl- und schließlich das Dimethylderivat hergestellt. Letzteres wurde von uns außer auf dem unten angegebenen allgemeinen Wege auch durch Methylierung nach *Eschweiler* erhalten. Das Amin haben wir dabei durch Reduktion des Oxims mit Natriumamalgam in Äthanol und Eisessig in glatter Reaktion mit guter Ausbeute dargestellt. Bei Verwendung

<sup>2</sup> *K. Fujii*, J. Pharm. Soc. Japan **77**, 1068 (1957).

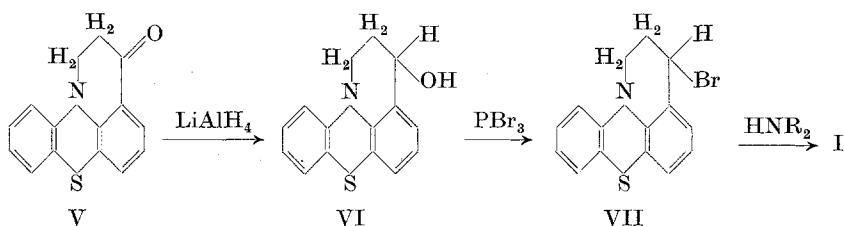
<sup>3</sup> *A. Mackie* und *A. A. Cutler*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2577.

<sup>4</sup> *E. F. Godefroi* und *E. L. Wittle*, J. Org. Chem. **21**, 1163 (1956).

<sup>5</sup> *H. Kano*, *Y. Makizumi* und *K. Ogata*, Ann. Rept. Shionogi Res. Lab. **6**, 15 (1956); Chem. Abstr. **51**, 6644 f. (1957).

von Na und Alkohol als Reduktionsmittel wurde das Amin nur in wesentlich niedrigerer Ausbeute erhalten. Auch durch Reduktion des Phenylhydrazons<sup>6</sup>, Semicarbazons<sup>3</sup> und des Azins<sup>7</sup> mit Zink und Salzsäure in Eisessig konnte das Amin in wechselnder Ausbeute erhalten werden. Bei der Darstellung des Oxims gelang es, die Reaktion durch Zusatz von wenig Pyridin gegenüber den in der Literatur beschriebenen Methoden ohne basischen Zusatz oder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu vereinfachen.

Sämtliche von uns dargestellte Verbindungen der Formel I wurden auf folgendem Wege erhalten:



Die Hydroxylverbindung im obigen Reaktionsschema (Formel VI) wurde nach *Godefroi* und *Wittle*<sup>5</sup> durch Reduktion von V mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt.

Die Bromierung mit  $\text{PBr}_3$  wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform und — am günstigsten — Äther, durchgeführt. Das Bromid (Formel VII; Verb. 1) war sehr reaktionsfähig und im unreinen Zustand überaus temperatur- und lichtempfindlich. Beim Umkri-

Tabelle

| Nr. | $\text{NR}_2$  | Schmp. °C | Derivat   | Schmp. (u. Zers.) °C |
|-----|--|-----------|---|----------------------|
| 2   | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$   | —         | Maleinat  | 206—207              |
| 3   | $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  | —         | Hydrochlorid                                    | 195—196              |
| 4   | $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  | —         | Maleinat  | 167—168              |
| 5   |  | 104—107   | Maleinat  | 197—198              |
| 6   |  | 153—154   |   |                      |
| 7   | $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$          | 141—142   | Hydrochlorid                                    | 207—209              |
| 8   | $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ | 114—115   | Hydrochlorid · $\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ | 196                  |
| 9   | $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ | 105       | Hydrochlorid                                    | 205—207              |

<sup>6</sup> N. L. Smith, J. Org. Chem. **15**, 1125 (1950).

<sup>7</sup> A. Mackie und A. L. Misra, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 4025.

stallisieren aus feuchtem Aceton wurde bereits Brom gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht. Eine Reinigung gelang durch Fällung der Benzollösung mit Petroläther.

Die Umsetzung mit sekundären Aminen und Piperazinderivaten erfolgte durch Kochen oder längeres Stehen bei Raumtemperatur in Benzollösung, eventuell in Gegenwart von geglühtem Kaliumcarbonat zum Binden der freiwerdenden Säure. Die Umsetzung mit Dimethylamin wurde im Einschmelzrohr in Toluol bei Raumtemperatur erreicht.

Die nach diesem Reaktionsweg gewonnenen Endbasen der Formel I sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengefaßt.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweils eingesetzte Phenthiazinkomponente.

#### 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin; (1), Formel VII

14,2 g 4,10-( $\alpha$ -Hydroxy-trimethylen)-phenthiazin (VI) wurden in 600 ml trockenem Äther durch Kochen gelöst, filtriert und unter Eiskühlung innerhalb von 30 Min. mit einer Lösung von 13,0 g  $\text{PBr}_3$  in 70 ml Äther versetzt. Die in einer weiteren halben Stunde auf Raumtemperatur gebrachte Reaktionsmischung wurde anschließend mit Aceton-Trockeneis auf  $-60^\circ$  gekühlt, um die schon bei Raumtemp. beginnende Kristallisation des Reaktionsproduktes zu vervollständigen. Die Ätherlösung wurde abdekantiert, die Kristalle mit Wasser auf eine Nutsche gebracht und mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gewaschen (7,0 g). Die Ätherlsg. wurde zur Zersetzung von überschüssigem  $\text{PBr}_3$  mehrmals mit Wasser geschüttelt und mit stark verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers behandelt. Die mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete und filtrierte Lösung wurde im Vak. bei Temperaturen unter  $30^\circ$  eingedampft, wodurch weitere 9,0 g des Bromids erhalten wurden. Gesamtausbeute 16,0 g (90,2% d. Th.). Während sich eine Probe des Rohproduktes (Schmp.  $98-100^\circ$ ) im verschlossenen Glasgefäß bei Raumtemp. innerhalb einer Woche zu einem roten Öl zersetzt hatte, zeigte die gegen Licht geschützte und im Eisschrank aufbewahrte Substanz auch nach 5 Monaten nur leichte Dunkelfärbung und einen unveränderten Schmp.

Zur Reinigung wurden 3,0 g des Rohproduktes in 15 ml Benzol unter leichtem Erwärmen gelöst, filtriert und mit 15 ml Petroläther versetzt. Sie gaben 2,4 g hell gelbgrüner Kristalle.

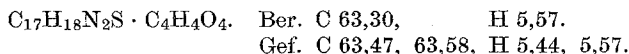
Für die weitere Umsetzung genügte immer das Rohprodukt.

#### 4,10-( $\alpha$ -Dimethylamino-trimethylen)-phenthiazin; (2)

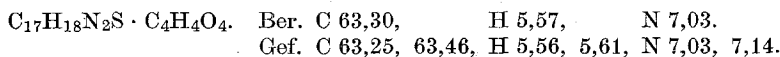
1. *Reaktion*: 2,5 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin wurden durch leichtes Erwärmen in 20 ml Toluol gelöst, filtriert und in ein Einschmelzrohr gefüllt. Zur tiefgekühlten Lösung wurden 3 ml wasserfreien Dimethylamins zugefügt, das Rohr zugeschmolzen und langsam auf  $20^\circ$  erwärmen gelassen. Nach 12 Stdn. hatte sich eine größere Menge Dimethylammoniumbromid abgeschieden, das nach dem Öffnen des wieder gekühlten Rohres durch Absaugen entfernt wurde. Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft, der ölige Rückstand wieder in 40 ml Benzol gelöst und mit insgesamt 150 ml 20-proz.

Essigsäure in mehreren Portionen extrahiert. Die saure Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit 60 ml 20-proz. NaOH stark alkalisch gemacht. Die Base wurde nun durch Extraktion mit Äther und Eindampfen der mit  $K_2CO_3$  getrockneten Lösung als helles grüngelbes Öl isoliert. Ausb. 1,4 g (63,1% d. Th.).

Zur Charakterisierung wurde das Maleinat in folgender Weise hergestellt: 1,4 g Base wurden in 20 ml absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 5,0 g Maleinsäure in 20 ml absol. Äthanol versetzt. Die Kristallisation wurde durch Zusatz von 40 ml Äther vervollständigt. Ausb. 1,5 g gelblicher Kristalle vom Schmp. 200—202° (u. Zers.). Für die Analyse wurde mehrmals aus Wasser, das eine Spur freier Maleinsäure enthielt, und schließlich aus Methanol umkristallisiert. Getrocknet wurde 4 Stdn. über  $P_2O_5$  bei 56° und 10 Torr. Schmp. 206—207° (u. Zers.).



2. *Reaktion:* 2,9 g 4,10-( $\alpha$ -Amino-trimethylen)-phenthiazin wurden unter Eiskühlung mit 2,7 g 98-proz. Ameisensäure und 8,8 g 35-proz. Formaldehyd versetzt und 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit 0,5 ml konz. HCl versetzt und im Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit 2 n NaOH stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Ausb. 0,2 g (7,8% d. Th.) eines gelblichen Öles. Aus der alkohol. Lösung der Base wurde durch Zusatz einer gesättigten alkohol. Maleinsäurelösung das Maleinat gefällt. Dieses zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser, dem eine Spur freier Maleinsäure zugesetzt worden war, einen Schmp. von 205—207°. Für die Analyse wurde 3 Stdn. über  $P_2O_5$  bei 78° und 11 Torr getrocknet.



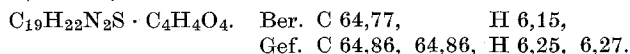
#### 4,10-( $\alpha$ -Diäthylamino-trimethylen)-phenthiazin; (3)

3,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin, 1,0 g  $K_2CO_3$  und 2,5 g Diäthylamin wurden in 50 ml Benzol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die filtrierte Lösung mehrmals mit Wasser extrahiert, anschließend 7mal mit je 30 ml 10-proz. Essigsäure. Der saure Extrakt wurde mit Äther geklärt, mit  $NH_3$  alkalisch gemacht und die ausgefallene Base mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen der mit  $Na_2SO_4$  getrockneten Ätherlösung verblieben 2,1 g (74,3% d. Th.) der Base, die bei 0,001 Torr und einer Badtemperatur von 150—160° als gelbliches Öl destillierte. Für die Analyse wurde die Destillation wiederholt.



Das Hydrochlorid wurde in der üblichen Weise aus äthanol. Lösung mit äthanol. HCl und Fällung mit absol. Äther erhalten und zeigte nach einer Umkristallisation aus absol. Äthanol den Schmp. 195—196° (u. Zers.).

Das in der oben beschriebenen Art erhaltene Maleinat wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert, das eine geringe Menge Maleinsäure enthielt, und für die Analyse 4 Stdn. über  $P_2O_5$  bei 78° und 10 Torr getrocknet. Schmp. 167—168° (u. Zers.).



4,10-( $\alpha$ -Dipropylamino-trimethylen)-phenthiazin; (4)

1,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin, 1,0 g Dipropylamin und 1,0 g Kaliumcarbonat wurden in 40 ml Benzol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde mehrmals mit Wasser extrahiert und 6mal mit je 30 ml 10-proz. Essigsäure geschüttelt. Auftretende Emulsionen konnten durch Zusatz von NaCl getrennt werden. Aus dem mit Äther geschüttelten sauren Extrakt wurde die Base mit  $\text{NH}_3$  in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch Eindampfen als braunes Öl isoliert. Ausbeute 0,4 g (37,6% d. Th.). Die Rohbase wurde durch mehrmaliges Überführen in das Hydrochlorid und nachfolgende Fällung mittels Ammoniak gereinigt und für die Analyse zweimal bei 150—160 Badtemp. und 0,001 Torr als hellgelbes Öl destilliert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 74,52, H 7,74.  
Gef. C 74,01, 74,06, H 7,69, 7,51.

4,10-( $\alpha$ -N-Piperidino-trimethylen)-phenthiazin; (5)

4,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin und 3,0 g Piperidin wurden in 80 ml Benzol gelöst und eine Woche bei 20° im Dunklen stehengelassen. Nach dieser Zeit hatte sich aus der Lösung eine größere Menge Piperidinhydrobromid abgeschieden, das durch Filtration entfernt wurde. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Verb. 3 und 4 beschrieben. Ausb. 2,9 g (71,5% d. Th.) an öligem Rohprodukt, aus dem durch Lösen in Benzol und Fällen mit Benzol und durch Umkristallisieren aus Äthanol eine kristalline Base vom Schmp. 104—107° erhalten wurde. Für die Analyse wurde zweimal im Hochvak. sublimiert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 74,48, H 6,88, N 8,69.  
Gef. C 74,49, H 6,86, N 8,64, 8,78.

Das in der üblichen Weise hergestellte und gereinigte Maleinat zeigte nach 4stdg. Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 78° und 11 Torr den Schmp. 197—198° (u. Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Ber. C 65,74, H 5,98, N 6,38.  
Gef. C 65,74, H 5,97, N 6,32.

4,10-( $\alpha$ -Morpholino-trimethylen)-phenthiazin; (6)

1,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin, 1,0 g Morpholin und 1,0 g Kaliumcarbonat wurden in 50 ml Benzol 96 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Verb. 3. Ausb. 0,4 g (39,2% d. Th.) Rohbase, die durch Umkristallisation aus Äthanol und zweimalige Hochvakuum-Sublimation analysenrein erhalten wurde. Schmp. 153—154°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ . Ber. C 70,40, H 6,23, N 8,64.  
Gef. C 70,66, H 6,35, N 8,63.

4,10-( $\alpha$ -Methylpiperazino-trimethylen)-phenthiazin; (7)

1,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin, 1,0 g Methylpiperazin und 2,0 g Kaliumcarbonat wurden in 30 ml Benzol 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die filtrierte Lösung zuerst mit Wasser, dann mit 10-proz. Essigsäure extrahiert. Die saure Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit 20-proz. NaOH stark alkalisch gemacht. Die Base wurde nun mit Äther extrahiert, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und im Vak. eingedampft. Ausbeute 0,4 g (37,7% d. Th.) Öl, das nach Anreiben mit Äthanol

zu Kristallen vom Schmp. 138—140° erstarrte. Durch mehrmaliges Lösen in Äthanol und Fällen mit Wasser stieg der Schmp. auf 141—142°.

Die Darstellung des Hydrochlorids erfolgte in der üblichen Weise mit äthanol. HCl und Fällung mit absol. Äther. Für die Analyse wurde 1 g Hydrochlorid in ca. 50 ml Äthanol gelöst, mit Äther gefällt und der Vorgang nochmals wiederholt. Über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde bei 10 Torr getrocknet. Schmp. 207—209° (u. Zers.).

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S · 2 HCl. Ber. C 58,53, H 6,14, Cl 17,28.  
Gef. C 58,54, 58,61, H 6,12, 6,27, Cl 17,29, 17,30.

#### 4,10-( $\alpha$ -Äthylpiperazino-trimethylen)-phenthiazin; (8)

3,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin, 2,0 g Äthylpiperazin und 5,0 g Kaliumcarbonat wurden in 50 ml Benzol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei analoger Aufarbeitung wie bei Verb. 7 wurden 1,8 g (54,4% d. Th.) der gelben, öligen Base erhalten, die rasch zu Kristallen vom Schmp. 113—114° erstarrte. Für die Analyse wurde mehrmals aus Benzin (Kp. 90—105°) umkristallisiert und über CaCl<sub>2</sub> bei 10 Torr getrocknet. Schmp. 114—115°.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 71,75, H 7,17, N 11,95.  
Gef. C 72,00, 72,22, H 7,12, 7,28, N 11,94, 12,00.

Zur Darstellung des Hydrochlorides wurde 1,0 g der Base in 15 ml absol. Äthanol durch Erwärmen gelöst, mit äthanol. HCl angesäuert und mit 20 ml absol. Äther versetzt. Für die Analyse wurde aus Äthanol unter Zusatz von Äther umkristallisiert und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 10 Torr und 20° getrocknet. Schmp. 178—180° im zugeschmolzenen Röhrchen (u. Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>S · 2 HCl ·  $\frac{3}{4}$  H<sub>2</sub>O. Ber. C 57,59, H 6,56, Cl 16,19.  
Gef. C 57,83, 57,97, H 6,61, 6,63, Cl 15,97.

#### 4,10-( $\alpha$ -Propylpiperazino-trimethylen)-phenthiazin; (9)

3,0 g 4,10-( $\alpha$ -Brom-trimethylen)-phenthiazin, 1,5 g n-Propylpiperazin und 2,0 g Natriumcarbonat wurden eine Woche im Dunkeln bei 20° stehen gelassen. Die von den anorganischen Salzen abdekantierte und mit Benzol nachgespülte Lösung wurde wie bei Verb. 7 weiter aufgearbeitet. Ausb. 0,7 g (20,2% d. Th.) eines hellgelben Öles, das nach 3 Tagen zu Kristallen vom Schmp. 101—105° erstarrte. Für die Analyse wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und 3 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 57° und 1 Torr getrocknet. Schmp. 105—106°.

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 72,29, H 7,45, N 11,50.  
Gef. C 72,17, 72,26, H 7,47, 7,64, N 11,40, 11,43.

Das in der üblichen Weise dargestellte Hydrochlorid zeigte einen Schmp. 205—207° (u. Zers.).

#### Herstellung von

##### 4,10-( $\alpha$ -Hydroximino-trimethylen)-phenthiazin

15,0 g 4,10-( $\alpha$ -Oxo-trimethylen)-phenthiazin wurden in 100 ml Äthanol gelöst und mit 10 ml Pyridin und einer Lösung von 6,0 g NH<sub>2</sub>OH · HCl in 6 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 3 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Oxim abgesaugt und aus der Mutterlauge durch 500 ml Wasser eine 2. Fällung erhalten. Das Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 228°. Ausb. 13,0 g (81,8% d. Th.).

Reduktion zum 4,10-( $\alpha$ -Amino-trimethylen)-phenthiazin

1,0 g des Oxims wurde in 50 ml siedendem Äthanol gelöst und nach dem Abkühlen auf 50° 30,0 g 2,5-proz. Natriumamalgam zugesetzt. Innerhalb 30 Min. wurden 20 ml Eisessig zugetropft und anschließend weitere 30 Min. am Wasserbad erhitzt, wobei sich kristall. Natriumacetat abschied. Die erkaltete Lösung wurde in 500 ml Wasser gegossen, die aus Amin und nicht umgesetzten Oxim bestehende Fällung mit Äther extrahiert und aus der Ätherlösung das Amin mit n-HCl ausgezogen. Die saure Lösung wurde mit NH<sub>3</sub> versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Ätherlösung eingedampft. Ausb. 0,8 g (84,4% d. Th.) eines gelben Öles, das nach Anreiben mit Äthanol zu Kristallen vom Schmp. 90° erstarrte. Dieses Rohprodukt gab mit 2 n HCl das in Wasser schwer lösliche Hydrochlorid, das für die Analyse aus Wasser umkristallisiert und 3 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° und 10 Torr getrocknet wurde. Schmp. 250—255° (u. Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S · HCl. Ber. C 61,95, H 5,20, Cl 12,19.  
Gef. C 61,95, 61,77, H 5,28, 5,32, Cl 12,24, 12,25.

Darstellung von 4,10-( $\alpha$ -Amino-trimethylen)-phenthiazin

a) *Durch Reduktion des Phenylhydrazons*: Zu 0,6 g des Phenylhydrazons in 5 ml Eisessig und 5 ml äthanol. HCl wurden 2,0 g Zinkstaub in mehreren Portionen zugesetzt. Nach 2stdg. Kochen wurde aus der filtrierten Lösung mit 50 ml n/2 HCl nicht umgesetztes Phenylhydrazon gefällt und mit Äther extrahiert. Zusatz von 50 ml 30-proz. KOH zur sauren Lösung, Extrahieren mit Äther und Eindampfen des Extraktes lieferte die Base, deren Hydrochlorid mit äthanol. HCl hergestellt wurde. Ausbeute 0,1 g (22,5% d. Th.). Schmp. 249° (u. Zers.).

Ber. Cl 12,19. Gef. Cl 12,24, 12,25.

b) *Durch Reduktion des Azins*: 1,5 g des Azins wurden in 30 ml Eisessig und 10 ml äthanol. HCl unter Rühren gelöst, unter Rückfluß erhitzt und innerhalb von 30 Min. mit 3,0 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Anschließend wurde noch 1 ½ Stdn. weiter erhitzt und wie bei der Reduktion des Phenylhydrazons beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 0,2 g der Base (12,9% d. Th.).

c) *Durch Reduktion des Semicarbazons*: 0,75 g des Semicarbazons wurden in 20 ml Eisessig gelöst, 5 ml äthanol. HCl zugesetzt und im Laufe von 30 Min. 2,0 g Zinkstaub zugegeben. Bei analoger Aufarbeitung wie oben ergab sich eine Ausbeute von 0,15 g der Base (24,4% d. Th.).

Sämtliche Analysen wurden von Herrn J. Zak im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstituts ausgeführt.

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