

Über das Hexahydrophenthiazin, 2. Mitt.

Von

O. Hromatka, J. Augl und W. Grünsteidl

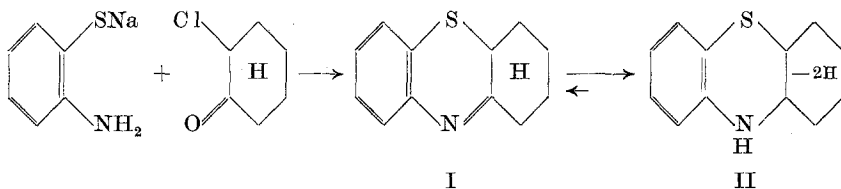
Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1959)

Neben der früher beschriebenen Modifikation des Hexahydrophenthiazins vom Schmp. 101° wurde eine zweite Modifikation vom Schmp. $110\text{--}112^{\circ}$ aufgefunden. Es werden die sterischen Verhältnisse diskutiert. Als zusätzlicher Konstitutionsbeweis wurde die hydrierende Desulfurierung mit Raney-Nickel herangezogen, bei der allerdings in Äthanol als Lösungsmittel N-Alkylierungen eintreten. Für die als Nebenprodukt gefundene Verbindung $C_{18}H_{18}N_2S_2$ wurde eine Konstitutionsformel vorgeschlagen.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde über die Synthese des Hexahydrophenthiazins vom Schmp. 101° berichtet. Diese Verbindung wurde an Stelle des von *Fujii*² beschriebenen öligen Tetrahydrophenthiazins (I) erhalten. Bei der von *Fujii* verwendeten Reaktion, die wir allerdings



nur nach dem Referat in den Chem. Abstr. nacharbeiten konnten, hatte offensichtlich ein mindestens bei Beginn der Reaktion vorliegender

¹ O. Hromatka, J. Augl, M. Vaculvy und H. Petrousek, Mh. Chem. **89**, 517 (1958).

² K. Fujii, Yakugaku Zasshi **77**, 352 (1957); Chem. Abstr. **51**, 12101f. (1957).

Überschuß von o-Aminothiophenol unter Übergang in das Disulfid das Tetrahydrophenthiazin reduziert.

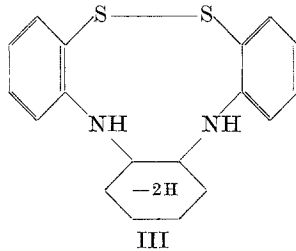
Wir untersuchten die Reaktion genauer und waren zunächst bestrebt, durch langsame Zugabe des o-Aminothiophenols zum 2-Chlorcyclohexanon eine Reduktion des Tetrahydrophenthiazins zu vermeiden. Nach Isolierung durch Destillation im Hochvakuum erhielten wir, wie von *Fujii* angegeben, ein Öl. Es wurde nun versucht, dieses mit LiAlH_4 zum Hexahydrophenthiazin zu reduzieren. Es wurde tatsächlich etwas Hexahydrophenthiazin vom Schmp. 101° erhalten; doch blieb die Ausbeute gering, während der Großteil als unverändertes Öl rückgewonnen wurde. Wir vermuten, daß die Azomethinform (I) des Tetrahydrophenthiazins im Laufe der Reaktion in die Enaminform (II), bei der wir die Lage der Doppelbindung nicht sicher zuordnen können, übergeht. Die Enaminform kann nur nach Maßgabe der Lage des tautomeren Gleichgewichtes mit LiAlH_4 reduziert werden.

Bei weiteren Versuchen zur Verbesserung der Ausbeute an Hexahydrophenthiazin wurde 1 Mol 2-Chloreyclohexanon zu 3 Mol o-Aminothiophenol und 1 Mol Natriumalkoholat in siedendem Alkohol getropft. Wir erhielten bei dieser Versuchsanordnung eine zweite Modifikation des Hexahydrophenthiazins vom Schmp. 112° , die mit der früher gefundenen Modifikation I eine Schmelzpunktsdepression gab. Der Konstitutionsbeweis ergab sich aus der Mikroanalyse, der Molekulargewichtsbestimmung nach *Swietoslawsky* in CCl_4 , dem Vorliegen einer einzigen $\nu\text{-NH}$ -Bande, dem Fehlen einer $\nu\text{-SH}$ -Bande, dem Fehlen der für eine isolierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindung charakteristischen Bande im IR-Spektrum. Das Fehlen der SH-Gruppe wurde durch Ausbleiben der beim o-Amino-thiophenol starken Reaktionen mit salpetriger Säure oder mit 5proz. ammoniakalischer Natriumnitroprussidlösung bestätigt. In diesen Reaktionen unterscheiden sich die Modifikationen I und II des Hexahydrophenthiazins nicht voneinander.

Als weiterer Konstitutionsbeweis wurde noch die Hydrogenolyse mit *Raney*-Nickel herangezogen, bei der beide Modifikationen in gleicher Weise N-Cyclohexyl-anilin gaben, das als Pikrat vom Schmp. $165\text{--}168^\circ$ und stimmender Mikroanalyse identifiziert wurde. Bei der Dehydrierung gibt die Modifikation II mit Schwefel Phenthiazin neben viel Nebenprodukten, während mit Palladium-Kohle und Benzol als H-Akzeptor bei 300° im Bombenrohr kein Phenthiazin gefunden wurde. Die beiden Hexahydrophenthiazine sind unerwartet schwache Basen. Doch war es möglich, Modifikation II durch Einleiten von HCl-Gas in die Benzollösung der Base in das Hydrochlorid zu verwandeln, das in absol. Alkohol löslich ist und mit Äther wieder ausgefällt wird. Das Salz hydrolysiert leicht.

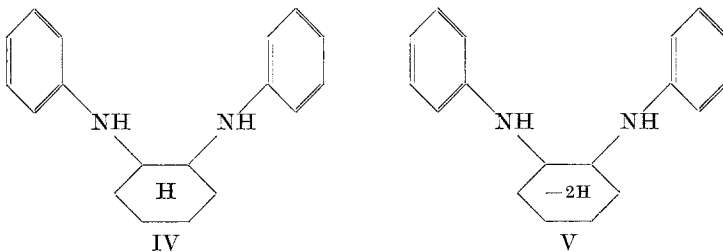
Bei der Herstellung von Modifikation II war eine in Alkohol schwer lös-

liche, kristallisierte Verbindung $C_{18}H_{18}N_2S_2$ entstanden. Deren IR-Spektrum wies eine sehr starke ν -NH-Bande auf, während vergleichsweise die CH-Banden wesentlich schwächer waren. Wir schlagen für diese Verbindung die Formel III



vor. In dieser müssen zwei ν -NH-Banden sich aus Symmetriegründen zu einer starken ν -NH-Bande überlagern. Da bei der Reaktion *o,o'*-Diaminodiphenyldisulfid entsteht, kann dessen Reaktion mit 2-Chlorcyclohexanon zu Verbindung III führen. *o,o'*-Diaminodiphenyldisulfid gibt mit 2-Chlorcyclohexanon tatsächlich Verbindung III, was unsere Vorstellungen stützt.

Nach der hydrierenden Desulfurierung der Verbindung III konnten jedoch nicht die erwarteten Produkte der Formel IV bzw. V isoliert wer-



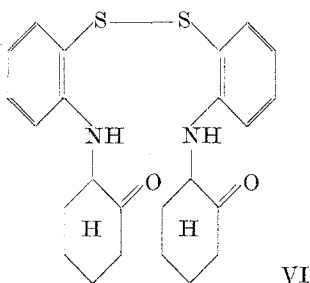
den. Es wurde aber in allen Fällen Anilin (identifiziert durch Mischschmelzpunkte von Anilinpikrat und Benzanilid) und Cyclohexylanilin (identifiziert durch Mischschmp. als Pikrat) gefunden.

Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung III in Methanol wurde die hydrierende Desulfurierung auch in Äthanol als Lösungsmittel vorgenommen. Hierbei verlief die Reaktion aber komplizierter, weil zusätzlich eine Alkylierung der entstandenen Amine beobachtet wurde. Als Reaktionsprodukte wurden daher nach Trennung der primären, sekundären und tertiären Amine neben Anilin und Cyclohexylanilin auch noch Diäthylanilin und in einem Falle Diäthylcyclohexylamin gefunden. Monoäthylanilin jedoch konnte nicht nachgewiesen werden.

Solche Alkylierungen von Aminen in Gegenwart von *Raney-Ni* und

Alkohol wurden in der Literatur ³⁻⁶ bereits beschrieben. *Rice* und *Kohn* führen das Fehlen einer Alkylierung in Methanol darauf zurück, daß unter den experimentellen Bedingungen kein Formaldehyd gebildet wird, der zur Bildung einer *Schiffschen* Base Anlaß geben könnte, welche durch *Raney-Ni* zum entsprechenden Alkylamin hydriert wird. Um eine Alkylierung prinzipiell zu verhindern, verwendeten wir *t*-Butanol als Lösungsmittel und erhielten erwartungsgemäß klare Verhältnisse. Die beiden Bruchstücke waren auch hier Anilin und Cyclohexylanilin. Die erhaltene Anilinemenge stieg mit der Hydrierungszeit an, was auf eine nicht allzu große Beständigkeit des Cyclohexylanilins unter den experimentellen Bedingungen schließen läßt. Es ist daher für Verbindungen der Formeln IV und V noch eine wesentlich größere Unbeständigkeit zu erwarten, so daß es nicht weiter verwunderlich ist, daß diese nicht isoliert werden konnten.

Um bei der Darstellung von Hexahydrophenthiazin überschüssiges *o*-Aminothiophenol zu vermeiden, versuchten wir als Reduktionsmittel auch noch Natriumamalgam oder Traubenzucker. Im ersten Fall erhielten wir ebenfalls Hexahydrophenthiazin der Modifikation II, jedoch in geringerer Ausbeute. Im zweiten Fall konnten wir kein Hexahydrophenthiazin isolieren, sondern lediglich eine Verbindung, für die wir aus den Ergebnissen der IR-Spektren und Analysen Formel VI vorschlagen. Eine eingehendere Untersuchung der Verbindung wurde bis jetzt nicht durchgeführt.



Wenn der Cyclohexanring im Hexahydrophenthiazin in der Sesselform vorliegt, könnte dieses in drei verschiedenen Konformationen vorkommen. Wie in Abb. 1. und auf den Photographien der Stuart-Modelle (Abb. 2) zu sehen ist, gibt es drei Möglichkeiten der Bindung des Cyclohexanringes an Schwefel und Stickstoff:

³ *R. Mazingo, C. Spencer und K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1859 (1944).

⁴ *E. C. Kornfeld, J. Org. Chem.* **16**, 131 (1951).

⁵ *K. H. Shah, B. D. Tilak und K. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci.* **28 A**, 145 (1948).

⁶ *R. G. Rice und E. J. Kohn, J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4052 (1955).

1. e,e ; 2. e,a ; 3. a,e (e = äquatorial, a = axial). Die Existenz einer a,a -Konformation ist auf Grund der zu großen Spannung im Molekül nicht möglich.

Wenn die zum Durchschwingen von der einen Sesselform e,a in die

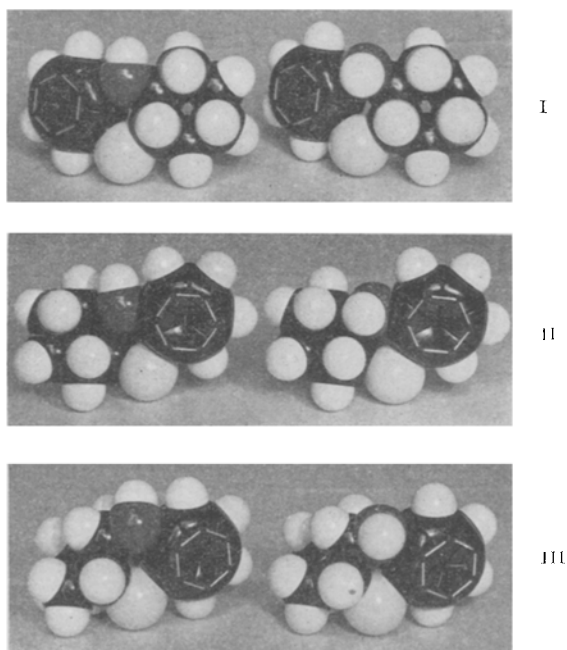
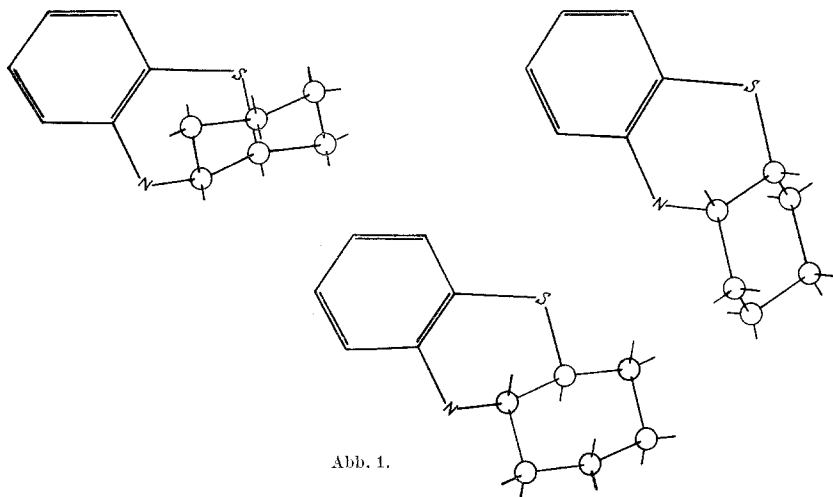


Abb. 2

andere a,e nötige Aktivierungsenergie genügend klein ist, werden sich — wie aus Abb. 3 hervorgeht — wahrscheinlich nur zwei Modifikationen des Hexahydrophenthiazins isolieren lassen (eine e,e -Konformation als Racemat und eine Mischung der Formen e,a und a,e als Racemate).

Die drei oben genannten Konformationen müssen optisch aktiv sein, denn es gibt zu jeder dieser Formen die entsprechend spiegelbildlich gleichen, die sich auch dann nicht miteinander zur Deckung bringen lassen, wenn ein Durchschwingen der Sesselform e,a in a,e möglich sein sollte (Abb. 3).

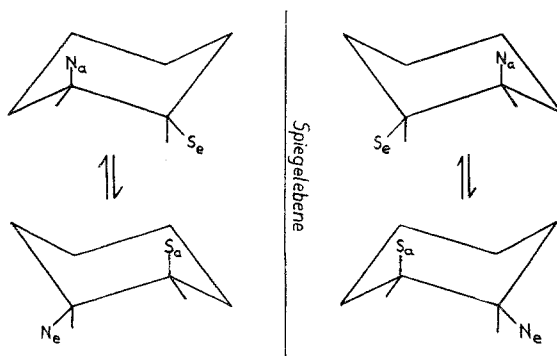


Abb. 3.

Welche von diesen drei Konformationen den beiden isolierten Modifikationen entsprechen, kann noch nicht absolut sicher angegeben werden, jedoch erscheint es auf Grund der im polarisierten Licht aufgenommenen IR-Spektren (verglichen wurde das Verhältnis der ν -CH-Aromaten zu den ν -CH-Aliphaten) als sehr wahrscheinlich, daß der Modifikation I vom Schmp. 100 bis 101° eine e,e -Konformation zuzuschreiben ist, während Modifikation II vom Schmp. 110—112° eine e,a - oder a,e -Konformation hat oder eine Mischung aus beiden darstellt. Andere physikalische Methoden, die zur Klärung beitragen könnten, wurden bisher nicht herangezogen. Auf die Verhältnisse der äußerst unwahrscheinlichen Bootform⁷ wird hier nicht näher eingegangen.

Es wurde versucht, durch eine konstruktive Darstellung der e,e -Modifikation des Hexahydrophenthiazins über die Spannungsverhältnisse Aussagen zu machen. Dabei wurde angenommen, daß das N- und das S-Atom in der Benzolebene liegen und die in der Literatur verzeichneten Atomabstände für den vorliegenden Fall zutreffen. Bei den Valenzwinkeln wurden die Tetraederwinkel des Cyclohexanringes, die Valenzwinkel im Benzolring und der C-S-C-Winkel von 107° 6' festgelegt. Dann kommt man bei der Konstruktion auf einen deformierten C-N-C-Winkel von

⁷ J. Augl, Dissertat. Universität Wien 1959.

118° 26'. Natürlich wird sich in Wirklichkeit die Deformation nicht auf die Bindungen des N-Atoms beschränken, sondern über den mittleren Ring verteilt sein; genauere Informationen müßte die Röntgenstrukturanalyse liefern.

Experimenteller Teil

Hexahydrophenthiazin, Modifikation II

a) Als Apparatur wurde ein 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr verwendet. Als Schutzgas diente mit alkal. Pyrogallolsg. gewaschener und in zwei CaCl₂-Türmen getrockneter Stickstoff. Es wurde auf einem heizbaren Magnetrührer gerührt. 3,76 g Na wurden in 80 ml absol. Äthanol gelöst und mit 30,0 g o-Aminothiophenol in 20 ml absol. Äthanol versetzt. Unter Durchleiten von N₂ und äußerer Kühlung wurden 10,0 g 2-Chloreyclohexanon zugetropft, wobei sich NaCl ausschied. Anschließend wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Lösung heiß filtriert. Es blieben 3,2 g (85% d. Th.) NaCl zurück. Aus dem Filtrat schied sich im Eisschrank Kristalle ab, die nach Waschen mit Wasser 12,55 g Rohprodukt gaben. Das Filtrat wurde in Wasser gegossen und mit HCl angesäuert. Es schied sich ein Öl ab, das nach Abdekantieren der Lösung in Äther aufgenommen und zur Entfernung von o,o'-Diaminodiphenyldisulfid mit ca. 2 n-HCl einmal extrahiert wurde. Ebenso wurden die 12,55 g Rohprodukt in Äther gelöst und einmal mit ca. 2 n-HCl geschüttelt. Die vereinten Ätherlösungen wurden eingedampft und gaben 11,17 g (69 d. Th.) 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydrophenthiazin Modifik. II vom Schmp. 107—110°.

Die Base läßt sich im Säbel-Claisenkolben bei 0,001 bis 0,04 Torr und 100—120° destillieren und aus Äthanol umkristallisieren. Sie gibt mit Hexahydrophenthiazin Modifik. I eine Schmelzpunktsdepression von ca. 30°.

C₁₂H₁₅NS. Ber. C 70,20, H 7,36, N 6,82, S 15,62.
Gef. C 70,11, 70,28, H 7,36, 7,41, N 6,86, 6,80, S 15,55, 15,64.

IR-Spektrum⁸ in CCl₄ (0,1 Mol/l): ν-NH-Bande: 3382 cm⁻¹; keine ν-SH-Bande. Die ebullioskopische Molgewichtsbestimmung in CCl₄ gab MG 200 (Ber. 205).

Nachweise von SH-Gruppen nach H. Rheinboldt⁹ sowie mit ammoniakal. Natriumnitroprussidlösung¹⁰ waren erwartungsgemäß negativ.

b) In der unter a) beschriebenen Apparatur wurde eine Lösung von 2,66 g Na in 150 ml absol. Äthanol mit 15,0 g o-Aminothiophenol versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 16,0 g 2-Chloreyclohexanon in 30 ml absol. Äthanol zugetropft und gleichzeitig 312,0 g 3proz. Natriumamalgam portionsweise eingetragen. Hierauf wurde noch 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, die heiße Lösung vom Quecksilber getrennt und vom NaCl abfiltriert. Nach dem Eindampfen auf die Hälfte wurde in 800 ml

⁸ Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer IR-Spektrographen Modell 12C/112 aufgenommen und wurden in der an der philosophischen Fakultät der Universität Wien 1959 eingereichten Dissertation des Herrn K. Wiltshcke veröffentlicht. Wir danken Herrn Wiltshcke für die Ausführung und Diskussion der Aufnahmen.

⁹ H. Rheinboldt, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 184 (1927). Vgl. G. Hesse und I. Jörder, l. c. **85**, 924 (1952).

¹⁰ Houben-Weyl, Methoden org. Chem. 4. Aufl. Bd. II, 576.

Wasser gegossen. Das ausgeschiedene, zähe Öl wurde nach Abdekantieren der wäbr. Lösung in wenig heißem Äthanol gelöst. Im Eisschrank kristallisierten 3,6 g vom Schmp. 107—110°, deren Mischschmp. mit 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydrophenthiazin Modifik. II keine Depression ergab.

Durch Zusatz von Wasser und etwas verd. HCl zum alkohol. Filtrat wurden weitere Kristalle gewonnen, die durch Destillation im Hochvak. und Umkristallisieren aus Äthanol auf den Schmp. 110—112° gebracht wurden und sich ebenfalls als Hexahydrophenthiazin Modifik. II erwiesen. Die Gesamtausbeute dieser Verbindung betrug 33% d. Th.

1,2,3,4,4a,9a-Hexahydrophenthiazin-hydrochlorid (Modifik. II).

In die Benzollösung der Base wurde trockenes HCl eingeleitet. Es schieden sich farblose, in Äther unlösliche Kristalle ab, die in absol. Äthanol gelöst und mit absol. Äther gefällt wurden. In Wasser hydrolysiert das Salz sofort unter Abscheidung der Base. Wegen der großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wurde von öfterem Umkristallisieren Abstand genommen. Das Rohprodukt schmilzt offen im *Kofler*-Apparat bei 114—126°, im geschlossenen Röhrchen bei 170—171° nach Violettfärbung bei ca. 150°.

$C_{12}H_{16}ClNS$. Ber. Cl 14,67. Gef. Cl 13,25, 13,05.

Herstellung von Verbindung III

a) Beim Eintragen von 26,6 g 2-Chlorcyclohexanon in eine aus 4,7 g Na, 100 ml absol. Äthanol und 75,0 g o-Aminothiophenol hergestellte Lösung, aber nicht in der Kälte, sondern bei Siedehitze, hatten sich neben NaCl auch 10,9 g in Wasser unlösliche Kristalle ausgeschieden. Schmp. 195—197°.

$C_{18}H_{18}N_2S_2$. Ber. C 66,22, H 5,55, N 8,58, S 19,64.

Gef. C 66,03, 66,07, H 5,71, 5,76, N 8,37, 8,28, S 19,23, 19,33.

IR-Spektrum in CCl_4 (0,01 Mol/l): eine starke ν -NH-Bande: 3368 cm^{-1} .

b) Zu einer Lösung von 5,4 g o,o'-Diaminodiphenyldisulfid in 80 ml Äthanol wurde eine Lösung von 0,6 g Na in 20 ml Äthanol zugefügt und hierauf unter Rückfluß tropfenweise mit 3,3 g 2-Chlorcyclohexanon in 5 ml Äthanol versetzt. Anschließend wurde weitere 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde abgesaugt, der Rückstand mit Wasser behandelt. 2,6 g Kristalle wurden in CCl_4 gelöst und mit Äthanol gefällt. Schmp. 189—194°. Mischschmp. der nach a) und b) erhaltenen Substanzen gab keine Depression.

Herstellung von Verbindung VI

In dem für die Herstellung von Hexahydrophenthiazin Modifik. II verwendeten Apparat wurden unter Durchleiten von N_2 zu einer Lösung von 18,0 g Traubenzucker und 22,4 g KOH in 100 ml Äthanol und 30 ml Wasser 19,0 g o-Aminothiophenol zugesetzt. Anschließend wurde auf Rückflußtemp. gebracht und 12,9 g 2-Chlorcyclohexanon langsam zugetropft, noch $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt und im Eisschrank gekühlt. Es schieden sich nur wasserlösliche Produkte ab. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit Äther behandelt und die Ätherlsg. mit ca. 2 n-HCl ausgeschüttelt. Die getrocknete Ätherlsg. wurde eingedampft und der Rückstand bei 0,02 Torr und 120—130° destilliert. Das zähe, orangefarbene Destillat wurde mit etwas Äthanol versetzt und gab 1,5 g Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 122—123° schmolzen.

$C_{24}H_{28}N_2O_2S_2$. Ber. C 65,42, H 6,40, N 6,36, S 14,53.

Gef. C 65,76, 65,87, H 5,90, 6,08, N 6,19, 6,25, S 14,85, 14,73.

Molgewichtsbestimmung nach *Rast* in der 10fachen Menge Campher gab 510 (Ber. 441).

IR-Spektrum in CCl_4 (10 mg/5 ml): eine starke $\nu\text{-NH}$ -Bande bei 3408 cm^{-1} .

Dehydrierung von Hexahydrophenthiazin mit Schwefel

0,08 g Hexahydrophenthiazin (Modifik. II) und 0,08 g Schwefel wurden unter Stickstoff 15 Min. auf $130\text{--}170^\circ$ erhitzt. Die orangerote, mit Kristallen durchsetzte Masse wurde mit Alkohol und Benzol ausgekocht und vom harzigen Rückstand filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vak. eingeeengt. Beim Abkühlen schieden sich unreine Kristalle vom Schmp. $115\text{--}120^\circ$ ab, die in sehr wenig Aceton gelöst wurden. Nach Filtrieren wurde auf eine mit Petroläther (Sdp. $60\text{--}70^\circ$) befeuchtete Säule von Al_2O_3 (stand. n. *Brockmann*) aufgebracht und mit Petroläther (Sdp. $60\text{--}70^\circ$) entwickelt. Dabei wanderte vor einer orange gefärbten Zone eine solche, die im UV-Licht fluoreszierte. Letztere wurde durchgewaschen, eingedampft und hinterließ farblose Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 183 bis 184° zeigten und durch Mischschmp. als Phenthiazin identifiziert wurden.

Hydrierende Desulfurierung des Hexahydrophenthiazins, Modifik. II

1,0 g Hexahydrophenthiazin (Schmp. 112°) und ca. 15,0 g *Raney*-Nickel wurden in 50 ml Methanol $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemp. und dann 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Das *Raney*-Ni wurde für alle Versuche bei Temp. unter 50° hergestellt. Nach Abzentrifugieren und Waschen des Katalysators mit Methanol wurde im Vak. eingedampft. Die Ätherlsg. des Rückstandes wurde zweimal mit je 20 ml 2 n-HCl extrahiert. Die salzsaure Lsg. wurde mit 2 n-NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherlsg. wurde abgedampft und hinterließ 0,7 g eines leicht bräunlichen Öles.

Cyclohexylanilin-chlorhydrat: 0,2 g Öl wurden in 1 ml Petroläther gelöst und mit 1 ml 2 n-HCl versetzt. Die abgeschiedenen weißen Kristalle hatten einen Schmp. von $198\text{--}204^\circ$ (Lit.: Schmp. $201\text{--}205^\circ$).

Cyclohexylanilinpikrat: Eine Probe des Hydrochlorids wurde in wenig Wasser gelöst und mit kalt gesättigter wäßr. Pikrinsäurelsg. versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden in Äthanol gelöst und mit Wasser gefällt. Schmp. $165\text{--}168^\circ$ (entsprechend den Literatur-Angaben für Cyclohexylanilinpikrat).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 53,50, H 4,98, N 13,85.
Gef. C 53,54, 53,75, H 5,06, 5,22, N 13,81, 13,84.

Benzoyl-cyclohexylanilin: 0,4 g Base wurden in 2 ml Pyridin und 10 ml absol. Benzol gelöst, tropfenweise mit 0,5 ml Benzoylchlorid versetzt und 2 Stdn. auf $60\text{--}70^\circ$ gehalten. Anschließend wurde in 100 ml Wasser gegossen. Die abgetrennte Benzolphase wurde mit Sodalsg. und Wasser gewaschen. Die Benzollsg. wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisierte im Eisschrank und gab nach Umkristallisation aus Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. $100\text{--}102^\circ$ (entspricht den Literaturangaben).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}$. Ber. C 81,69, H 7,54.
Gef. C 82,10, 82,01, H 7,53, 7,45.

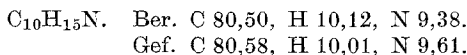
Hydrierende Desulfurierung des Hexahydrophenthiazins, Modifik. I

0,03 g Hexahydrophenthiazin vom Schmp. 100—101° wurden mit 0,8 g *Raney-Ni* in 20 ml Methanol 1 Stde. bei Zimmertemp. und 2 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Der Katalysator wurde abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Methanol ausgekocht. Nach Abdampfen des Methanols im Vak. wurde der Rückstand in 5 ml Petroläther gelöst und mit 3 Tropfen 2 n-HCl versetzt. Aus dem ausgefallenen Hydrochlorid vom Schmp. 199—202° wurde wie oben angegeben das Pikrat gebildet. Schmp. 163—169°. Mischschmp. mit dem aus Modifik. II gewonnenen Pikrat gab keine Depression.

Hydrierende Desulfurierung von Verbindung III

a) In Äthanol: 5,0 g der Verbindung III, 75,0 g *Raney-Ni* und 150 ml Äthanol wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des Katalysators wurde mit 2 ml 2 n-HCl angesäuert und im Vak. bis auf einige ml eingengt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Alkalis machen wurden die Basen mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand mittels einer kleinen Kolonne destilliert. Die 1. Fraktion ging bei 65—93°/12 Torr, die 2. bei 130 bis 140°/12 Torr über.

Eine Probe der 1. Fraktion wurde benzyliert. Die erhaltenen Kristalle vom Schmp. 158—161° wurden durch Mischschmp. als *Benzanilid* identifiziert. Mit einer 2. Probe der 1. Fraktion konnte nach Abtrennung der primären und sekundären Amine mit Benzolsulfochlorid nach *Hinsberg Diäthylanilin* erhalten werden.



Das daraus gewonnene *Pikrat* vom Schmp. 135—140° wurde durch Mischschmp. identifiziert.

In einem anderen Versuch wurde nach Abtrennung der primären und sekundären Amine auch noch *Diäthylcyclohexylamin* als *Pikrat* vom Schmp. 85—86°¹¹ erhalten.

Aus der 2. Fraktion (von 130—140°/12 Torr) wurde ein *Pikrat* vom Schmp. 160—165° isoliert und durch Mischschmp. als *Cyclohexylanilin-pikrat* identifiziert.

b) In *t*-Butanol: 1,0 g der Verbindung III und 20,0 g *Raney-Ni* wurden in 100 ml *t*-Butanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a). Die leichtflüchtige Base war *Anilin* (identifiziert als *Pikrat* vom Zersp. 170°). Aus dem Destillationsrückstand wurde *Cyclohexylanilin* als *Pikrat* vom Schmp. 160—165° isoliert und durch Mischschmp. identifiziert.

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

Der chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹¹ *P. Sabatier* und *J. Senderens*, C. r. acad. sci. Paris **138**, 1258 (1904).
H. G. Darzens, C. r. acad. sci. Paris **149**, 1003 (1909).