

## Untersuchungen über Phenthiazinderivate, 18. Mitt.

Neue Derivate des  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazins

Von

**O. Hromatka, M. Knollmüller und F. Sauter**

Aus der Abtlg. für Technische Chemie am Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Wien

(Eingegangen am 13. April 1962)

Aus der durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenthiazin-9-oxyd-10-propionsäure gebildeten 2-Chlor-phenthiazin-10-propionsäure entsteht durch Ringschluß ein Gemisch zweier Chlor- $\alpha$ -oxo-4,10-trimethylen-phenthiazine. Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd mit Salzsäure entstand nicht, wie erwartet, ein Chlorderivat, sondern ein dehydriertes  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin, dessen Konstitution bewiesen wurde.

In früheren Arbeiten haben wir uns mit der Herstellung von basisch substituierten Derivaten des 4,10-Trimethylenphenthiazins<sup>1, 2</sup> und der davon abgeleiteten 9-Dioxyde<sup>3</sup> beschäftigt. Die von uns verwendete Nomenklatur dieser Substanzklasse wurde schon früher<sup>4</sup> begründet.

Da die Wirkung von als Tranquilizer verwendeten Verbindungen oft durch Einführung von Chlor in die Benzolkerne des Phenthiazins verstärkt wird, war es zweckmäßig, auch bei den hier vorliegenden tetracyclischen Basen zu Chlorderivaten überzugehen.

Zu diesem Zwecke wäre es naheliegend gewesen, vom 3-Chlorphenthiazin auszugehen und in bekannter Weise über die 3-Chlorphenthiazin-10-propionsäure das tetracyclische Ringsystem zu synthetisieren.

Wir hatten demgegenüber die Absicht, die Reaktion der Sulfoxyde mit HCl sowohl im Falle der Phenthiazin-10-propionsäure, als auch des

<sup>1</sup> 17. Mitt. dieser Reihe: O. Hromatka, H. Jirku und F. Sauter, Mh. Chem. **91**, 682 (1960).

<sup>2</sup> O. Hromatka, E. Preininger und F. Sauter, Mh. Chem. **89**, 806 (1958).

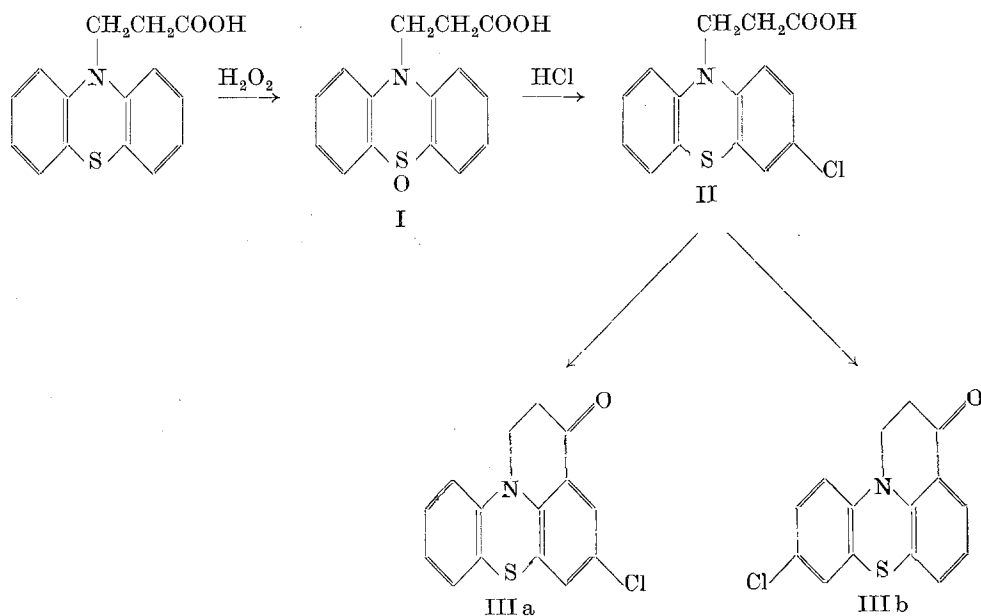
<sup>3</sup> O. Hromatka, E. Preininger und F. Sauter, Mh. Chem. **89**, 817 (1958).

<sup>4</sup> O. Hromatka, E. Preininger und F. Sauter, Mh. Chem. **89**, 790 (1958).

$\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazins zu untersuchen mit dem Ziele der Einführung von Chlor in andere Stellungen.

Die Umsetzung von Phenthiazin-9-oxyd mit Salzsäure zu Chlorphenthiazinen wurde schon von *Page* und *Smiles*<sup>5</sup> beobachtet. Während bei dieser Reaktion ein isomorphes Gemisch von Mono- und Dichlorphenthiazin im Verhältnis 5:2 gebildet wurde — ein Ergebnis, das von uns mehrfach reproduziert wurde —, konnten spätere Autoren bei Verwendung von 10-Alkylphenthiazin-9-oxiden definierte Monochlorderivate erhalten. So stellten z. B. *Schmalz* und *Burger*<sup>6</sup> 2-Chlor-10-methylphenthiazin, *Gilman* und Mitarb.<sup>7</sup> 2-Chlor-10-äthylphenthiazin in guter Ausbeute her. Ähnliche Ergebnisse wurden von *Antonov*<sup>8</sup> erhalten.

Wir versuchten daher zunächst, ausgehend von Phenthiazin-10-propionsäure, das Reaktionsschema 1 zu verwirklichen.



Reaktionsschema 1

Die Oxydation zu I erfolgte mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Äthanol, die Umwandlung zu II durch Erhitzen in konz. Salzsäure und der anschließende Ringschluß zu III mit  $\text{ZnCl}_2$  in Eisessig und Essigsäureanhydrid, wobei sich einige

<sup>5</sup> *H. J. Page* und *S. Smiles*, *J. Chem. Soc. [London]* **97**, 1112 (1910).

<sup>6</sup> *A. C. Schmalz* und *A. Burger*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5455 (1954).

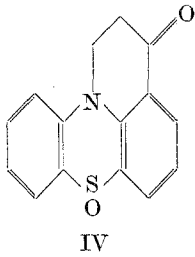
<sup>7</sup> *H. Gilman*, *R. K. Ingham*, *J. F. Champaigne*, *J. W. Diehl* und *R. O. Ranck*, *J. Org. Chem.* **19**, 560 (1954).

<sup>8</sup> *D. S. Antonov*, *Izvest. Chim. Inst. Bulgar. Akad. Nauk* **5**, 51 (1957); *Chem. Abstr.* **55**, 16556 d (1961).

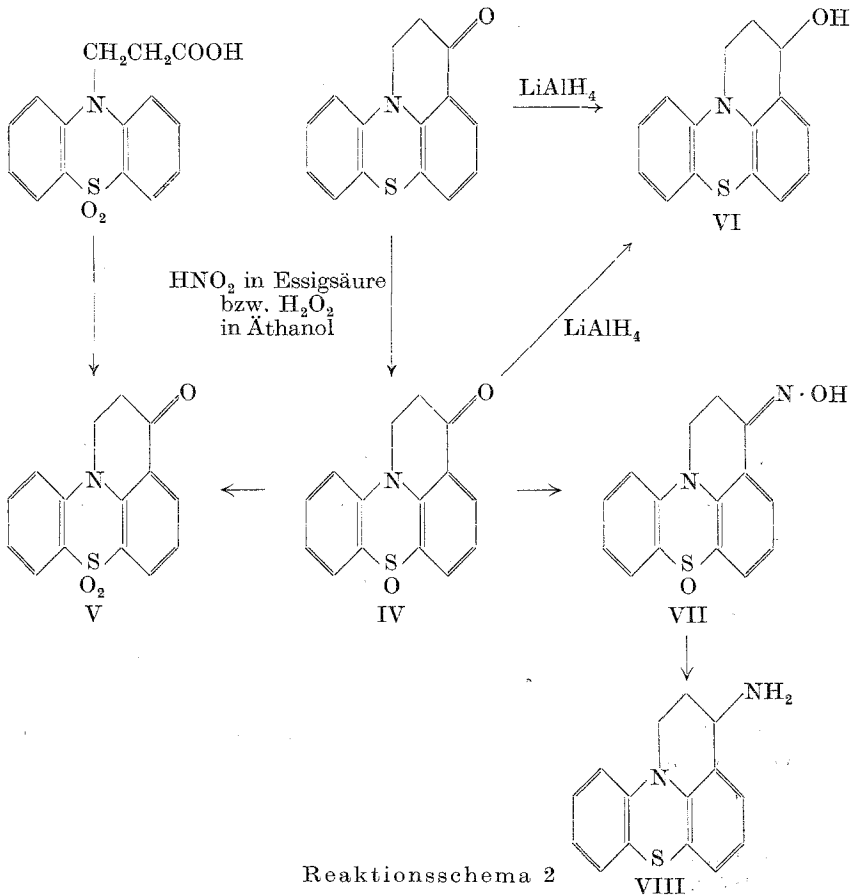
methodische Veränderungen gegenüber der früher beschriebenen<sup>4</sup> Darstellung des  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylenphenthiazins als günstig erwiesen.

Wie zu befürchten war, ergab die Ringschlußreaktion ein nur schwer trennbares Gemisch der zwei möglichen Isomeren III a und III b.

Dagegen bestand begründeter Anlaß zur Annahme, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (IV)



das Chlor bevorzugt in die eine der beiden möglichen Substitutionsstellen eintreten würde. Bei der Ausführung dieser Reaktion in Äthanol als Lösungsmittel entstand aber keine der beiden Verbindungen III a oder III b: Die isolierte Verbindung war ein chlorfreies und uns unbekanntes Produkt A. Um jeden Zweifel an der Struktur des als Ausgangsmaterial verwendeten Ketons IV auszuschließen, wurden entsprechend Reaktionsschema 2 folgende Reaktionen ausgeführt:



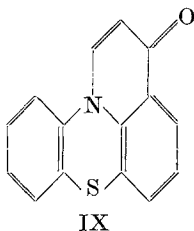
1. Die Darstellung des Ketons IV wurde auch unter solchen Bedingungen ausgeführt, welche bei 10-Alkyl-phenthiazinen ebenfalls zu Sulfoxyden geführt hatten<sup>8</sup>.

2. Die Oxydation von IV mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig lieferte das uns schon bekannte Sulfon V, welches mit dem durch Ringschluß aus Phenthiazin-9-dioxyd-10-propionsäure gewonnenen identisch war.

3. Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Dioxan führte zu  $\alpha$ -Hydroxy-4,10-trimethylen-phenthiazin (VI), das identisch war mit dem Reduktionsprodukt von  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin.

4. Der Nachweis der Oxogruppe erfolgte zusätzlich durch Bildung des Oxims VII und dessen Reduktion mittels Natriumamalgam zu dem schon länger bekannten<sup>2, 9</sup>  $\alpha$ -Amino-4,10-trimethylen-phenthiazin (VIII). Somit kann die Struktur von IV als sichergestellt betrachtet werden.

Auf Grund der nachstehend angeführten Versuche schreiben wir der chlorfreien Verbindung A die folgende Struktur (IX) zu:



1. Durch Mikroanalyse ergab sich die Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NOS}$ . IX unterscheidet sich somit von IV formal durch den Mindergehalt von  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Die Oxo-Gruppe wurde durch Bildung eines Oxims (X) bewiesen.

3. Die Stellung der Oxo-Gruppe ergibt sich durch Reduktion von IX zu VI.

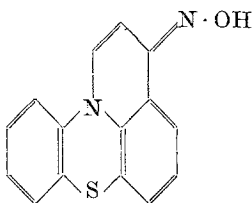
4. IX konnte auch durch Behandeln des Oxims VII mit Salzsäure in Äthanol erhalten werden.

5. Die Umwandlung von IV in IX erfolgt auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid statt Salzsäure.

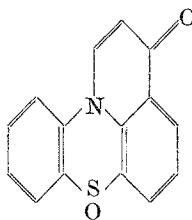
6. Durch Behandeln von IX mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Äthanol wird eine um ein O-Atom reichere Verbindung erhalten, der wir die Formel XI zuschreiben.

<sup>9</sup> K. Fujii, *Yakugaku Zasshi* **77**, 1065—68 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 5417 f (1958).

Es bestehen also keine Bedenken, der neuen chlorfreien Verbindung die Strukturformel IX zuzuordnen. Unter Verwendung der Nomenklaturregeln des IUPAC-Kongresses 1957<sup>10</sup> (und damit selbstverständlich der Bezifferung des Phenthiazins nach dem Ringindex) müßte IX als 3-Oxo-

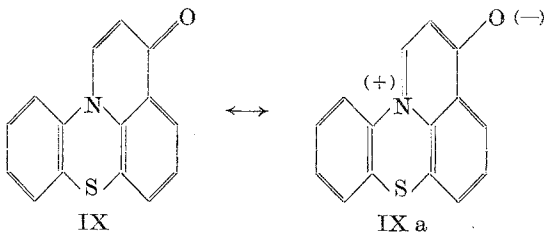


X



XI

1 *H*-pyrido[3,2,1-*kl*]-phenothiazin bezeichnet werden. Ähnlich wie von verschiedenen Autoren<sup>11, 12</sup> die Möglichkeit einer Aromatisierung bei den strukturell verwandten *N*-substituierten 4-Chinolonen nachgewiesen wurde, kann auch bei Verbindung IX eine derartige Mesomerie diskutiert werden.



IX

IX a

Die aus diesen Grenzstrukturen sich ergebende Resonanzstabilisierung des Systems könnte eine Erklärung für den unerwarteten Reaktionsverlauf darstellen. Für das Auftreten der zwitterionischen Form IX a sprechen auch einige experimentelle Befunde, so z. B. die Schwerlöslichkeit der Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln, die Salzbildung mit HCl oder Pikrinsäure sowie die Tatsache der Erschwerung der Oximbildung sowie der Oxydation zum entsprechenden 9-Oxyd (XI).

Hingegen geht die Beteiligung der Grenzstruktur IX aus dem Auftreten der C=O-Bande im IR-Spektrum zweifelsfrei hervor.

Wenn somit auch die ursprüngliche Absicht der Einführung von Chloratomen nicht verwirklicht werden konnte, scheint uns die Bildung der Verbindung IX eine interessante Bereicherung der Chemie des tetracyclischen Ringsystems zu sein.

<sup>10</sup> J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5545 (1960).

<sup>11</sup> C. W. Ewing und E. A. Steck, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2181 (1946).

<sup>12</sup> G. F. Tucker, jr. und J. L. Irvin, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1923 (1950).

### Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte sind nach *Kofler* bestimmt und korrigiert.

#### *Phenthiazin-9-oxyl-10-propionsäure (I)*

25,0 g Phenthiazin-10-propionsäure wurden in 200 ml Äthanol und 75 ml 30proz.  $H_2O_2$  30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen entstanden 24,7 g Kristalle vom Zersp. 230—234°. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Zersp. 232—237°.

$C_{15}H_{13}NO_3S$ . Ber. C 62,70, H 4,56, O 16,70.  
Gef. C 62,62, H 4,55, O 16,44.

#### *2-Chlor-phenthiazin-10-propionsäure (II)*

3,0 g I wurden in 50 ml konz. HCl 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen und dann 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein dunkles Öl abschied. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Nach Schütteln der vereinigten Ätherextrakte mit verd. NaOH wurden die beiden Phasen getrennt aufgearbeitet:

1. Die alkalische Lösung wurde mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des getrockneten Äthers blieben 2,5 g eines langsam kristallisierenden Rückstandes. Nach Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther Nadeln vom Schmp. 130—134°.

$C_{15}H_{13}ClNO_2S$ . Ber. C 58,92, H 3,96, Cl 11,60.  
Gef. C 59,28, H 3,86, Cl 11,67.

2. Durch Eindampfen der getrockneten Ätherlösung wurden 0,4 g kristalliner Rückstand erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther (3:2) gelbliche Plättchen vom Schmp. 213—218° unter teilw. Zers. nach einer Kristallumwandlung oberhalb 160°.

Die berechneten Werte entsprechen einem Gemisch von Mono- und Dichlor-phenthiazin (2:1).

Ber. C 59,03, H 3,18, Cl 18,93. Gef. C 58,93, H 3,27, Cl 18,42.

#### *2- bzw. 7-Chlor-4,10-( $\alpha$ -oxo-trimethylen)-phenthiazin (III a bzw. III b):*

2,0 g II und 2,0 g  $ZnCl_2$  wurden in 60 ml Eisessig und 12 ml  $Ac_2O$  2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen mit 600 ml Wasser wurde 2 Tage stehen gelassen, das ausgeschiedene Produkt zerrieben und mit verd. NaOH digeriert: 1,87 g orangerotes Pulver.

Nach Umkristallisieren aus Äthanol Kristalle, die von 95—150° schmolzen.

$C_{15}H_{10}ClNOS$ . Ber. C 62,61, H 3,50, Cl 12,32.  
Gef. C 62,45, H 3,45, Cl 12,17.

Dünnschichtchromatogramme dieser Fraktion zeigten beim Entwickeln mit Äther bzw. Äther—Benzol (1:1) keine Auftrennung.

Umkristallisation dieses Gemisches aus Benzol gab eine höher schmelzende (137—188°) Fraktion.

Ber. Cl 12,32. Gef. Cl 12,46.

Aus der Mutterlauge der ersten Fraktion wurden Kristalle erhalten, die zwischen 118 und 148° schmolzen.

Gef. Cl 12,10.

*$\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (IV)*

1. Oxydation mit  $H_2O_2$  in Äthanol:

Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 23,0 g  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin in 450 ml Äthanol wurden 100 ml 30proz.  $H_2O_2$  portionenweise im Verlauf von 30 Min. zugesetzt. Nach 1 Stde. Erhitzen unter Rückfluß wurde in einen Überschuß Wasser gegossen. Nach kurzem Stehen kristallisierten 20,5 g IV, Schmp.: 197—204°. Umkristallisieren aus Äthanol gab blaßgelbe Nadeln, Schmp.: 203—205°.

$C_{15}H_{11}NO_2S$ . Ber. C 66,89, H 4,12, O 11,88, S 11,91.  
Gef. C 67,30, 67,12, H 4,16, 4,17, O 11,78, S 11,68.

2. Oxydation mit  $HNO_2$ :

Zu einer Lösung von 6,0 g  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin in 120 ml Eisessig wurden 2,2 g  $NaNO_2$  in 5 ml Wasser im Verlauf von 1 Stde. bei Raumtemp. portionenweise unter Rühren zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemp. wurde unter vermindertem Druck eingengt. Der erstarrte Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen: 4,7 g, Schmp.: 193—202°. Nach Umkristallisieren aus Methanol gelbliche Plättchen, Schmp.: 204—206°.

$C_{15}H_{11}NO_2S$ . Ber. C 66,89, H 4,12, N 5,20.  
Gef. C 66,85, 66,82, H 4,32, 4,19, N 5,24, 5,10.

Der Mischschmp. mit dem nach 1) gewonnenen Produkt gab keine Depression.

*Oxydation von  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (IV) zu  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-dioxyd (V)*

Eine Lösung von 0,5 g IV in 25 ml Eisessig wurde im Verlauf von 5 Min. bei Rückflußtemp. mit 7 ml 30proz.  $H_2O_2$  versetzt und darnach in einen Überschuß Wasser gegossen. Nach kurzem Stehen wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 203—204,5° (nach Veränderung der Kristallstruktur bei ca. 185°).

$C_{15}H_{11}NO_3S$ . Ber. C 63,14, H 3,89, O 16,82.  
Gef. C 63,55, H 3,93, O 16,81.

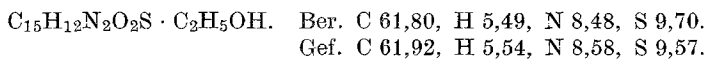
Der Mischschmp. mit einem durch Ringschluß der Phenthiazin-9-dioxyd-10-propionsäure gewonnenen Produkt von gleichem Schmp. gab keine Depression.

*Reduktion von  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (IV) zu  $\alpha$ -Hydroxy-4,10-trimethylen-phenthiazin (VI)*

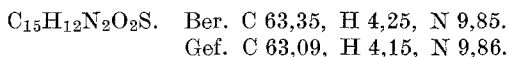
2,4 g IV und 1,5 g  $LiAlH_4$  in 100 ml Dioxan wurden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung des  $LiAlH_4$ -Überschusses mit NaOH wurde mit Wasser stark verdünnt und der hellgelbe Niederschlag (VI) abgesaugt. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol 0,5 g gelbe Nadeln, Schmp.: 124,5—126°. Der Mischschmp. mit VI, welches durch Reduktion von  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin erhalten worden war, gab keine Depression.

*$\alpha$ -Hydroximino-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (VII)*

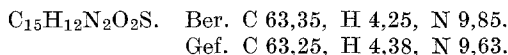
Zu einer Lösung von 4,5 g IV in 400 ml Äthanol wurden 4,5 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 15 ml Wasser sowie 2 ml Pyridin zugesetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 4,9 g fast farblose Nadeln aus, die für die Analyse 3 Stdn. im Ölpumpenvak. bei  $78^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet wurden.



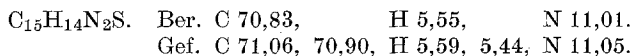
Zersp.  $265\text{--}270^\circ$  nach Abgabe des Kristall-Äthanol oberhalb  $105^\circ$  und Umwandlung in kleine Plättchen ab  $205^\circ$ . Nach 4stdg. Erhitzen im Ölpumpenvak. bei  $110^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  Zersp.  $276\text{--}278^\circ$ .



Aus Methanol wurden Plättchen vom Zersp.  $274\text{--}277^\circ$  erhalten.

*Reduktion von  $\alpha$ -Hydroximino-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (VII) zu  $\alpha$ -Amino-4,10-trimethylen-phenthiazin (VIII)*

In eine Lösung von 4,0 g kristallalkoholfreiem VII in 600 ml Äthanol wurden 250 g 2,5proz. Na-Amalgam eingetragen und im Verlauf von 2 Stdn. 25 ml Eisessig portionenweise unter Schütteln und allmählichem Erwärmen auf  $80^\circ$  zugesetzt. Nach Einengen auf ein kleines Volumen wurde mit Wasser verdünnt und das Amin durch Zusatz von 20proz. NaOH gefällt und filtriert: 3,3 g Kristalle, Schmp.:  $121\text{--}123^\circ$ .

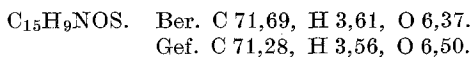


Der Mischschmp. mit VIII, welches durch Reduktion von  $\alpha$ -Hydroximino-4,10-trimethylen-phenthiazin erhalten worden war, zeigte keine Depression.

*Herstellung von IX aus  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (IV)*

## 1. Mit Salzsäure in Äthanol:

10,0 g IV wurden in 300 ml Äthanol und 30 ml konz. HCl 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser wurden 7,8 g gelbe Kristalle vom Schmp.  $201\text{--}205^\circ$  erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol und Hochvak.-sublimation gelbe Plättchen, Schmp.:  $207\text{--}209^\circ$  (nach Kristallumwandlung bei ca.  $175^\circ$ ).



## 2. Mit Essigsäureanhydrid:

1,0 g IV wurde in 20 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  7 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Hydrolyse mit 100 ml Wasser wurde stark verdünnt und das ausgefällte IX mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Orangegelbe Kristalle, Schmp.:  $209\text{--}211^\circ$  (nach Kristallumwandlung bei ca.  $180^\circ$ ). Der Mischschmp. mit dem durch Salzsäurebehandlung erhaltenen Produkt gab keine Depression.



*Herstellung von IX aus  $\alpha$ -Hydroximino-4,10-trimethylen-phenthiazin-9-oxyd (VII)*

1,1 g kristallalkoholhaltiges VII, gelöst in 100 ml Äthanol, wurde 3 Stdn. unter Zusatz von 10 ml konz. HCl erhitzt. Nach Ausfällen mit Wasser und Waschen mit NaOH und H<sub>2</sub>O 0,6 g gelbe Kristalle, Schmp.: 197—205°. Nach Umkristallisieren aus Methanol und Benzol Plättchen, Schmp.: 207—209° (nach Umwandlung bei ca. 180°).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NOS. Ber. C 71,69, H 3,61, N 5,57, O 6,37.  
Gef. C 71,75, H 3,63, N 5,48, O 6,29.

Der Mischschmp. mit dem aus Verbindung IV gewonnenen Produkt gab keine Depression.

Lösungen von IX in Äthanol zeigen eine blaugrüne, in Benzol eine bläuliche Fluoreszenz. Die Löslichkeit in H<sub>2</sub>O beträgt bei Raumtemp. 0,34 mg/ml.

*Hydrochlorid der Verbindung IX*

Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine äthanol. Lösung von IX wurden gelbe Kristallplättchen erhalten; Schmp.: 209—210° (nach HCl-Abspaltung oberhalb von 140°).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NOS · HCl. Ber. C 62,61, H 3,50, Cl 12,32.  
Gef. C 62,72, H 3,55, Cl 12,41.

*Pikrat der Verbindung IX*

Durch Versetzen einer alkohol. Lösung von IX mit Pikrinsäure; feine orangegelbe Nadeln; Schmp.: 198—200° (nach Entstehen von Tröpfchen bei 160°).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NOS · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 52,50, H 2,52, N 11,66.  
Gef. C 52,65, H 2,54, N 11,48.

*Reduktion von IX zu  $\alpha$ -Hydroxy-4,10-trimethylen-phenthiazin (VI)*

2,5 g IX und 1,5 g LiAlH<sub>4</sub> wurden in 50 ml Dioxan 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Vak. wurde mit Benzol aufgenommen, überschüss. LiAlH<sub>4</sub> mit Wasser zersetzt und die abgetrennte Benzollösung eingedampft. Durch Lösen in Äthanol und Verdünnen mit Wasser wurden 1,1 g feine Nadeln vom Schmp. 121—124° erhalten. Nach Umkristallisation aus Äthanol: Schmp. 125,5—127,5°. Die Mischschmelzpunkte mit den Reduktionsprodukten von  $\alpha$ -Oxo-4,10-trimethylen-phenthiazin sowie dessen 9-Oxyd zeigten keine Depression.

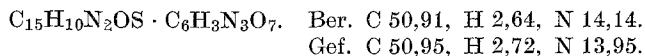
*Oxim der Verbindung IX*

1,0 g IX und 2,0 g NH<sub>2</sub>OH · HCl wurden in 50 ml Pyridin 23 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Stehen über Nacht wurden 0,85 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 215—221° isoliert. Durch Umkristallisieren aus Äthanol kristallisierte X in Nadeln vom Zersp. 225—237° (nach Kristallumwandlung bei ca. 190°).

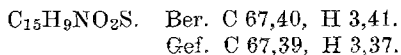
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 76,65, H 3,78, N 10,52.  
Gef. C 67,61, H 3,82, N 10,37.

*Pikrat der Verbindung X*

Durch Zusatz von überschüss. alkohol. Pikrinsäure zur Lösung von X in Äthanol wurden feine, gelbe Nadeln vom Zersp. 218—221° erhalten.

*Oxydation von IX zum Sulfoxyd XI*

Eine Lösung von 4,0 g IX in 250 ml Äthanol und 50 ml 50proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde 5 Stdn. und nach Zugabe von weiteren 50 ml Perhydrol noch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wurde mit Wasser verdünnt und nach längerem Stehen abgesaugt: 3,7 g hellgelbe Plättchen vom Schmp. 239°. Durch Umkristallisieren aus Aceton—Benzol (5:3) fast farblose Nadeln vom Schmp. 240—241°.



Sämtliche Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium von Herrn Dr. J. Zak ausgeführt.

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