

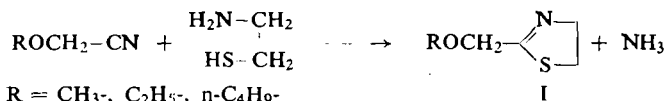
HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

Notiz über 2-Alkoxyethyl- Δ^2 -thiazoline

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

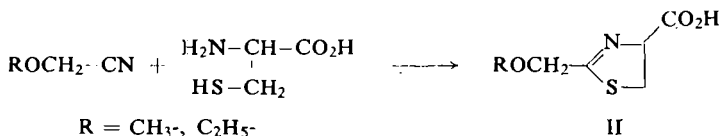
(Eingegangen am 27. Januar 1962)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen auf dem Gebiet der 2-substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen mit zwei Heteroatomen mit Äther-, Acetal- und Orthoestergruppierungen, insbesondere in der Reihe der 1,3-Dioxolane und 1,3-Dioxane¹⁾, Δ^2 -Imidazoline und Δ^2 -Tetrahydropyrimidine²⁾ haben wir durch Umsetzung einer Anzahl von Alkoxyacetonitrilen mit Cysteamin entsprechend substituierte 2-Alkoxyethyl- Δ^2 -thiazoline (I) erhalten³⁾.



Entsprechend liefert Diäthoxyacetonitril mit Cysteamin das 2-Diäthoxyethyl- Δ^2 -thiazolin (Δ^2 -Thiazolin-aldehyd-(2)-diäthylacetal).

L-Cystein liefert in methanol. Lösung dementsprechend die 2-Alkoxyethyl- Δ^2 -thiazolin-carbonsäuren-(4) (II) zunächst als Ammoniumsalze.



Mittels eines Ionenaustauschers erhält man in wäbr.-alkohol. Lösung die freien Säuren als Monohydrate. Auch die 2-Amino- Δ^2 -thiazolin-carbonsäure-(4)⁴⁾ bildet in der durch Synthese vom L-Cystein sich ableitenden Form bezeichnenderweise ein Monohydrat.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methoxyethyl- Δ^2 -thiazolin

15.4 g (0.2 Mol) Cysteamin wurden, in 100 ccm Methanol in der Wärme gelöst, mit einer Lösung von 14.2 g (0.2 Mol) Methoxyacetonitril in 50 ccm Methanol tropfenweise versetzt. Anschließend wurde 12 Std. zum Sieden erhitzt, wobei sich Ammoniak entwickelte. Das Methanol wurde über eine kurze Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand ergab bei

¹⁾ H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 91, 650, 653 [1958].

²⁾ H. BAGANZ, L. DOMASCHKE, J. FOCK und S. RABE, Chem. Ber. 95, 1832 [1962].

³⁾ Zum Prinzip der Synthese von 2-substituierten Thiazolinen aus Nitrilen und Cysteamin vgl. R. KUHN und F. DRAWERT, Liebigs Ann. Chem. 590, 55 [1954].

⁴⁾ A. SCHÖBERL und R. HAMM, Chem. Ber. 81, 210 [1948].

der Destillation 23 g (88% d. Th.) 2-Methoxymethyl- Δ^2 -thiazolin, Sdp.₁₂ 86–89°. Nach nochmaliger Rektifikation Sdp.₁₂ 86.5°; n_D^{25} 1.5122; $\chi_{C=N}$ -Bande bei 1635/cm.

C₅H₉NOS (131.2) Ber. C 45.80 H 6.92 N 10.69 S 24.45
Gef. C 45.78 H 7.30 N 10.87 S 24.61

Hydrochlorid: Durch Zusatz von alkohol. HCl und Äther; Schmp. 106–108°.

2-Äthoxymethyl- Δ^2 -thiazolin: Aus Äthoxyacetonitril und Cysteamin in Äthanol. Ausb. 60% d. Th.; Sdp._{0.5} 71°; n_D^{25} 1.5000; $\chi_{C=N}$ -Bande bei 1636/cm.

C₆H₁₁NOS (145.2) Ber. C 49.63 H 7.64 N 9.65 S 22.08
Gef. C 49.64 H 7.72 N 8.96 S 21.78

2-n-Butyloxymethyl- Δ^2 -thiazolin: Aus n-Butyloxyacetonitril und Cysteamin in Äthanol. Ausb. 65.5% d. Th. Sdp._{0.7} 106°; n_D^{25} 1.4902; $\chi_{C=N}$ -Bande bei 1640/cm.

C₈H₁₅NOS (173.3) Ber. C 55.45 H 8.73 N 8.08 S 18.50
Gef. C 55.73 H 8.71 N 7.98 S 18.81

n-Butyloxy-acetonitril: 65.5 g (0.5 Mol) n-Butyloxyacetamid⁵⁾ wurden mit 70 g P₂O₅ gut vermischt und 1/2 Stde. erhitzt. Anschließend wurde das Nitril i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt über etwas P₂O₅ rektifiziert. Ausb. 26 g (46% d. Th.). Sdp.₁₈ 71–72°; n_D^{25} 1.4052.

C₆H₁₁NO (113.2) Ber. N 12.38 Gef. N 12.10

2-Diäthoxymethyl- Δ^2 -thiazolin: 20 g (0.155 Mol) Diäthoxyacetonitril⁶⁾ wurden mit 12 g (0.155 Mol) Cysteamin in 200 ccm Äthanol 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Ausb. 12 g (41% d. Th.). Sdp._{0.7} 108°; n_D^{25} 1.4880; $\chi_{C=N}$ -Bande bei 1635/cm.

C₈H₁₅NO₂S (189.3) Ber. N 7.40 S 16.94 Gef. N 7.81 S 17.03

2-Methoxymethyl- Δ^2 -thiazolin-carbonsäure-(4): 12.1 g (0.1 Mol) Cystein wurden in 50 ccm Methanol angeschlämmt und tropfenweise mit einer Lösung von 7.1 g (0.1 Mol) Methoxyacetonitril in 10 ccm Methanol versetzt. Dann wurde unter Stickstoff 12 Stdn. erhitzt, danach filtriert, das Methanol i. Vak. abgezogen, das verbleibende neutrale hellgelbe Öl in 150 ccm Wasser und 50 ccm Äthanol aufgenommen und mit dem Kationenaustauscher Lewatit S 100 geschüttelt. Die nunmehr saure Lösung wurde auf dem Wasserbad i. Vak. bis zur Kristallisation eingengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (27% d. Th.). Schmp. 128–129°; $\chi_{C=N}$ -Bande bei 1630/cm.

C₆H₉NO₃·H₂O (193.2) Ber. C 37.29 H 5.74 N 7.25 S 16.59
Gef. C 37.30 H 5.85 N 6.82 S 16.83

2-Äthoxymethyl- Δ^2 -thiazolin-carbonsäure-(4): Aus Cystein und Äthoxyacetonitril wie vorstehend beschrieben. Ausb. 30% d. Th. Schmp. 88°; $\chi_{C=N}$ -Bande bei 1630/cm.

C₇H₁₁NO₃·H₂O (207.2) Ber. C 40.57 H 6.32 N 6.76 S 15.47
Gef. C 40.51 H 6.23 N 6.51 S 15.38

⁵⁾ H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und G. SCHNEIDER, Chem. Ber. 91, 1755 [1958].

⁶⁾ S. M. McELVAIN und R. L. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. 69, 2662 [1947].