

Horst Böhme und Georg Dähler

Über α -halogenierte Amine, XXVI¹⁾

Zur Umsetzung α -chlorierter Amine mit Thiiranen

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. Juni 1970)

Durch Umsetzung α -chlorierter Amine (**2**) mit Äthylensulfid (**1**) oder β -Chlor-äthylmercaptan (**3**) werden 3,3-Dialkyl-thiazolidiniumsalze **7** erhalten, die mit Peressigsäure zu den Sulfonen **8** oxydiert werden können. 3,3-Dimethyl-4-phenyl-thiazolidiniumchlorid (**14**) entsteht analog aus Dimethyl-chlormethyl-amin (**2a**) und Styrolsulfid (**11**). **14** kann auch aus **2a** und 2-Hydroxy-2-phenyl-äthylmercaptan (**9**) oder 2-Hydroxy-1-phenyl-äthylmercaptan (**10**) gewonnen werden; intermediär entsteht **12** bzw. **13**, beide liefern mit Thionylchlorid **16**, dessen Konstitution durch Abbau zu **19** gesichert ist, und das den Ring zu **14** schließt. 3,3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumjodid (**23**) ist durch Kondensation von 2-Amino-1-phenyl-äthylmercaptan (**21a**) mit Formaldehyd und anschließende Methylierung des gebildeten 5-Phenylthiazolidins (**22a**) zugänglich.

α -Halogenated Amines, XXVI¹⁾

Reactions of α -Chloroamines with Thiiranes

The reaction of α -chloroamines (**2**) with ethylene sulfide (**1**) or β -chloroethanthiol (**3**) yields 3,3-dialkylthiazolidinium salts **7**, which can be oxidized with peracetic acid to sulfones **8**. Similarly, chloromethyl-dimethylamine (**2a**) reacts with styrene sulfide (**11**) to form 3,3-dimethyl-4-phenylthiazolidinium chloride (**14**). **14** can also be prepared by reaction of **2a** with 2-hydroxy-2-phenylethanthiol (**9**) or 2-hydroxy-1-phenylethanthiol (**10**), which involves the formation of intermediates **12** and **13**, respectively. Treatment of both **12** and **13** with thionyl chloride gives **16**, the structure of which has been confirmed by degradation to compound **19**. **16** undergoes ring closure to **14**. 3,3-dimethyl-5-phenylthiazolidinium iodide (**23**) has been prepared by condensation of 2-amino-1-phenylethanthiol (**21a**) with formaldehyde and subsequent methylation of the 5-phenylthiazolidine (**22a**).

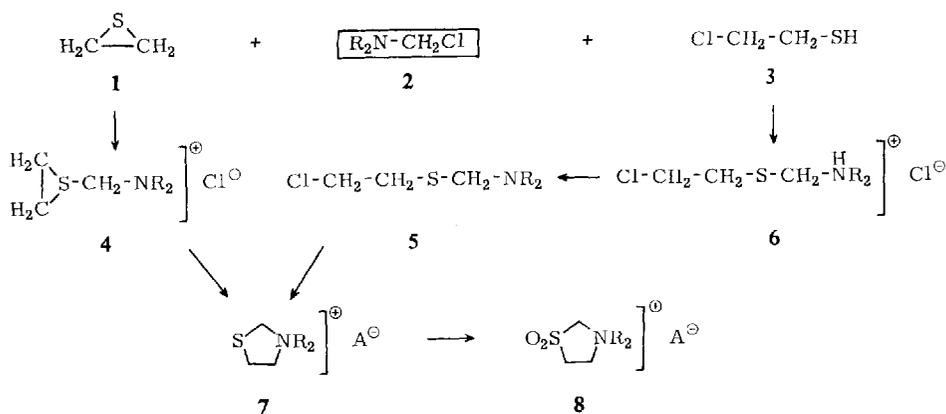
Oxirane reagieren mit α -halogenierten Aminen unter Ringöffnung und Bildung von Oxazolidiniumsalzen²⁾. Ähnlich verhalten sich Thiirane. In Acetonitril suspendiertes Dimethyl-chlormethyl-amin (**2a**) und Äthylensulfid (**1**) reagierten beispielsweise über das intermediär anzunehmende Episulfoniumsalz **4** zu dem hygroskopischen *N,N*-Dimethyl-thiazolidiniumchlorid (**7a**), dessen äthanol. Lösung auf Zugabe von 70proz. Perchlorsäure das luftbeständige Perchlorat **7b** lieferte. Salze dieses Typs haben *Cossar* und *Reynolds*³⁾ bereits durch Umsetzung von α -Dialkylamino-methyläthern

¹⁾ XXV. Mittel.: *H. Böhme* und *U. Bomke*, *Arch. Pharmaz.* **303**, (1970).

²⁾ *H. Böhme* und *P. Wagner*, *Chem. Ber.* **102**, 2651 (1969).

³⁾ *B. C. Cossar* und *D. D. Reynolds*, *J. heterocycl. Chem.* **2**, 430 (1965).

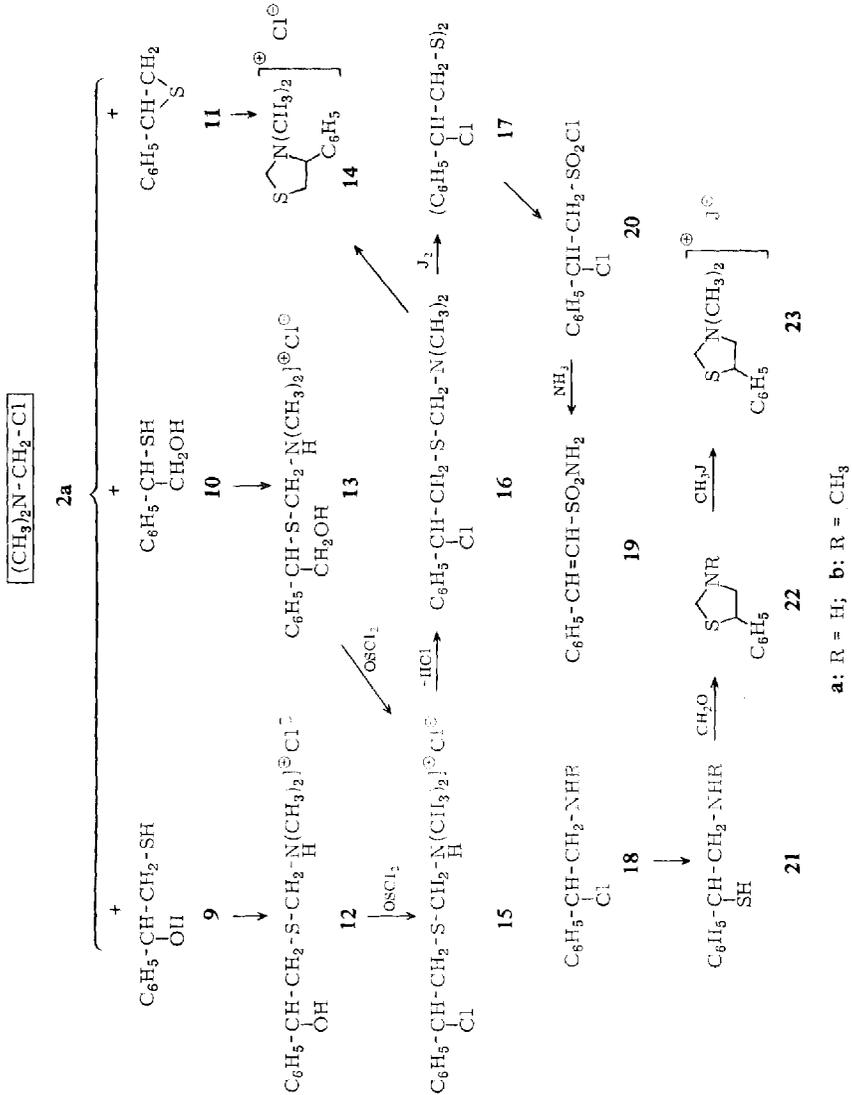
mit β -Halogen-mercaptanen gewonnen, wobei intermediär Dialkyl- $[\beta$ -halogen-alkyl-mercaptomethyl]-amine (**5**) entstehen dürften. Wir konnten das Hydrochlorid **6a** durch Umsetzung von Dimethyl-chlormethyl-amin (**2a**) und β -Chlor-äthylmercaptan (**3**) in Acetonitril darstellen; die daraus in Freiheit gesetzte Base **5a** schloß dann bei Raumtemp. in Methylenechlorid-Lösung den Ring zum Thiazolidiniumsalz **7a**, das sich schwerlöslich ausschied. Sein NMR-Spektrum in Deuterodimethylsulfoxid wies die Methylenprotonen zwischen den Heteroatomen als Singulett bei τ 5.10 aus, die Protonen der Äthylengruppe als Triplets bei τ 5.95 und 6.60 und die der beiden Methylgruppen am Stickstoff als Singulett bei τ 6.50. Aus *N*-Chlormethyl-piperidin bzw. -morpholin (**2c** bzw. **2d**) ließen sich auf analogen Wegen **6c** und **6d** bzw. die Azoniaspiroverbindungen **7c** und **7d** gewinnen. Mit Peressigsäure konnten die so leicht zugänglichen Thiazolidiniumsalze **7** in die zugehörigen, recht beständigen Sulfo- übergeführt werden, z. B. **8a**, **8c** und **8d**.



	NR ₂	A
a	N(CH ₃) ₂	Cl
b	N(CH ₃) ₂	ClO ₄
c		Cl
d		Cl

Die Reaktion von Styrolsulfid (**11**) und Dimethyl-chlormethyl-amin (**2a**) in Acetonitril führte ebenfalls zu einem nach Schmelzverhalten und NMR-Spektrum einheitlichen Thiazolidiniumchlorid, dem in Analogie zum entsprechenden Umsetzungsprodukt des Styroloxids²⁾ die Konstitution des 3.3-Dimethyl-4-phenyl-thiazolidiniumchlorids (**14**) zukommen sollte. Hierauf deutete auch das NMR-Spektrum in Deuterioacetonitril. Dem Signal der Phenylprotonen um τ 2.3 folgte bei τ 4.95 ein Triplett für das Proton der phenylsubstituierten Methingruppe, sodann ein ganz gering aufgespaltenes Singulett bei τ 5.25 für die Methylengruppe zwischen den Heteroatomen, ein Dublett bei τ 6.28 für die dem Schwefel benachbarte Methylengruppe und schließ-

lich je ein Singulett bei τ 6.80 und 7.00 für die beiden *N*-Methylgruppen. Aus dem Chlorid **14** ließ sich in methanol. Lösung mit Perchlorsäure das nicht hygroskopische Perchlorat darstellen; die NMR-Spektren der beiden Salze waren praktisch identisch.



Ein zweiter Weg zu **14** war die Umsetzung von Dimethyl-chlormethyl-amin (**2a**) mit 2-Hydroxy-2-phenyl-äthylmercaptan (**9**) zum Hydrochlorid **12**. Mittels Thionylchlorid konnte man die Hydroxylgruppe durch Chlor substituieren und erhielt das Hydrochlorid **15**; die daraus in Freiheit gesetzte Base **16** schloß schnell den Ring zu **14**. Versuche, auf analogem Wege ausgehend von 2-Hydroxy-1-phenyl-äthylmercaptan

(10) das isomere 3.3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumsalz **23** zu gewinnen, scheiterten. Bei der Chlorierung des Zwischenproduktes **13** mit Thionylchlorid bildete sich nämlich ein Hydrochlorid, das nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und NMR-Spektrum identisch mit **15** war; bei der Cyclisierung der Base entstand dementsprechend auch **14**. Derartige Isomerisierungen von β -Halogensulfiden wurden bereits mehrfach beobachtet⁴⁾ und dürften über intermediär gebildete Episulfonium-Ionen verlaufen. Die Konstitution von **16** wurde dadurch bestätigt, daß es gelang, die *N,S*-Acetal-Gruppierung mittels Jod zu spalten⁵⁾; das gebildete Disulfid **17** lieferte bei der Oxydation mit Chlor in verd. Essigsäure das Sulfochlorid **20**, aus dem mit Ammoniak das bereits beschriebene⁶⁾, strukturell gesicherte 2-Phenyl-äthensulfonamid (**19**) entstand.

Zur Gewinnung des zu **14** isomeren 3.3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumsalzes **23** mußte deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden. Aus 2-Chlor-2-phenyl-äthylamin (**18a**) gewannen wir über das Bunte-Salz und dessen Hydrolyse 2-Amino-1-phenyl-äthylmercaptan (**21a**). Sein Hydrochlorid reagierte mit Formaldehyd in wäßr. Lösung unter Ringschluß zum Hydrochlorid des 5-Phenyl-thiazolidins (**22a**); die Base bildete mit Methyljodid in Methanol 3.3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumjodid (**23**), das in methanol. Lösung durch Zugabe von Perchlorsäure ins Perchlorat umgewandelt wurde. Man konnte auch von Methyl-[2-chlor-2-phenyl-äthyl]-amin (**18b**) ausgehen und gelangte entsprechend zu 3-Methyl-5-phenyl-thiazolidin (**22b**), das mit Methyljodid ebenfalls **23** lieferte.

Das NMR-Spektrum des 3.3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumperchlorates in Deuteroacetonitril ist dadurch gekennzeichnet, daß die beiden *N*-Methylgruppen nur 2 Hz auseinanderliegende Singulets bei τ 6.58 geben. Die Protonen der Methylengruppe zwischen den Heteroatomen sind als AB-Quartett bei τ 5.18 ($J = 6$ Hz) ausgewiesen. Die Protonen der phenylsubstituierten Methingruppe und der benachbarten Methylengruppe bilden ein ABX-System, das zum Teil von dem Signal der Methylgruppen überdeckt wird. Die Phenylprotonen schließlich erscheinen als Multiplett um τ 2.5.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, den *Chemischen Werken Hüls AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Herstellung und Umsetzungen der α -halogenierten Amine wurden in einer sorgfältig getrockneten Schliffapparatur ausgeführt, die das Absaugen, Reinigen und Trocknen der Reaktionsprodukte unter trockenem Stickstoff erlaubte und Filtrate sowie Niederschläge ohne Zutritt der Außenluft in andere Gefäße zu überführen gestattete. Ausgangsstoffe und Lösungsmittel wurden stets sorgfältig gereinigt und, wenn angängig, direkt in das Reaktionsgefäß hineindestilliert.

Sehr hygroskopische Halogenide wurden zur Analyse in Wasser eingewogen und Chlorid-Ionen argentometrisch titriert; ihre Überführung in die luftbeständigen Perchlorate erfolgt durch Versetzen der äthanol. Lösungen mit 70proz. Perchlorsäure. Perchlorat-Ionen wurden gravimetrisch mit Nitron bestimmt.

4) z. B. R. C. Fuson und J. H. Koehneke, J. org. Chemistry **14**, 706 (1949).

5) H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **96**, 604 (1963).

6) J. M. Stewart, J. org. Chemistry **28**, 596 (1963).

3.3-Dimethyl-thiazolidiniumchlorid (7a)

1. Zur Suspension von 9.3 g *Dimethyl-chlormethyl-amin* (2a)⁷⁾ in 40 ccm Acetonitril tropfte man unter Rühren 6.0 g *Äthylensulfid*, wobei in exothermer Reaktion zunächst eine klare Lösung entstand, aus der sich beim Abkühlen in nahezu theoretischer Ausbeute farblose, hygroskopische, kubische Kristalle von 7a abschieden. Zers.-P. 220—221°.

C₅H₁₂NS]Cl (153.7) Ber. Cl 23.07 S 20.86 Gef. Cl 22.73 S 20.44

Perchlorat: Luftbeständige Blättchen vom Zers.-P. 276—278° (aus Äthanol/Acetonitril).

C₅H₁₂NS]ClO₄ (217.7) Ber. C 27.59 H 5.55 N 6.44 S 14.73 ClO₄ 45.69
Gef. C 27.72 H 5.68 N 6.88 S 14.68 ClO₄ 45.77

2. Zur Suspension von 11.0 g 2a in 125 ccm Acetonitril tropfte man unter Rühren 11.5 g *β-Chlor-äthylmercaptan* (3) in 10 ccm Acetonitril. Aus der unter Erwärmung entstandenen Lösung schieden sich beim Abkühlen 16.5 g (73%) farbloser Blättchen von *Dimethyl-[2-chlor-äthylmercaptomethyl]-ammoniumchlorid* (6a) ab, Schmp. 105—107° (aus Acetonitril).

C₅H₁₃CINS]Cl (190.1) Ber. Cl (gesamt) 37.36 S 16.84 Gef. Cl (gesamt) 37.70 S 16.54

Unter Eiskühlung wurde 0.95 g 6a mit *Natriumcarbonatlösung* versetzt, mit Methylenechlorid ausgeschüttelt, dieser Auszug nach dem Abtrennen kurz über P₂O₅ getrocknet. Beim Erwärmen auf Raumtemp. schieden sich 0.27 g (35%) 7a vom Zers.-P. 221—222° ab, gef. Cl 23.32, S 20.64. *Perchlorat*, Zers.-P. 278°, gef. ClO₄ 45.96%.

Analog 6a bzw. 7a wurden dargestellt:

N-[2-Chlor-äthylmercaptomethyl]-piperidin-hydrochlorid (6c): Zers.-P. 132—133°, Ausb. 62%.

C₈H₁₇CINS]Cl (230.2) Ber. Cl (gesamt) 30.80 S 13.93 Gef. Cl (gesamt) 31.31 S 13.90

2-Thia-5-azonia-spiro[4.5]decan-chlorid (7c): Zers.-P. 243—244°, Ausb. 40%.

C₈H₁₆NS]Cl (193.7) Ber. C 49.60 H 8.32 Cl 18.30 N 7.23 S 16.55
Gef. C 49.71 H 8.26 Cl 18.05 N 7.32 S 16.16

N-[2-Chlor-äthylmercaptomethyl]-morpholin-hydrochlorid (6d): Zers.-P. 128—129°, Ausb. 76%.

C₇H₁₅CINOS]Cl (232.2) Ber. Cl (gesamt) 30.53 S 13.81 Gef. Cl (gesamt) 30.94 S 13.72

8-Oxa-2-thia-5-azonia-spiro[4.5]decan-chlorid (7d): Zers.-P. 215—216°, Ausb. 55%.

C₇H₁₄NOS]Cl (195.7) Ber. C 42.96 H 7.21 Cl 18.12 N 7.16 S 16.38
Gef. C 42.11 H 7.14 Cl 17.77 N 6.95 S 15.76

3.3-Dimethyl-thiazolidiniumchlorid-S,S-dioxid (8a): 1.5 g 7a in 10 ccm Eisessig wurden mit 30proz. *Wasserstoffperoxid* versetzt. Nach 48 Stdn. wurde wiederholt mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad weitgehend, sowie schließlich zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde über P₂O₅ getrocknet, in Methanol/Methylenechlorid gelöst und durch Zugabe von Äther wieder abgeschieden. Farblose Kristalle, Zers.-P. 170—171°, Ausb. 0.95 g (50%).

C₅H₁₂NO₂S]Cl (185.7) Ber. C 32.34 H 6.51 Cl 19.09 N 7.54 S 17.26
Gef. C 31.77 H 6.68 Cl 18.62 N 7.39 S 16.97

Analog wurde aus 7c *2-Thia-5-azonia-spiro[4.5]decan-chlorid-S,S-dioxid* (8c) gewonnen, Zers.-P. 183°, Ausb. 63%.

C₈H₁₆NO₂S]Cl (225.7) Ber. C 42.56 H 7.15 Cl 15.71 N 6.21 S 14.21
Gef. C 42.97 H 7.32 Cl 15.54 N 6.26 S 14.49

⁷⁾ H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).

sowie aus **7d** 8-Oxa-2-thia-5-azonia-spiro[4.5]decan-chlorid-S,S-dioxid (**8d**), Zers.-P. 192°, Ausb. 67%.

$C_7H_4NO_3S]Cl$ (227.7) Ber. C 36.92 H 6.20 Cl 15.57 N 6.15 S 14.08
Gef. C 36.61 H 6.53 Cl 14.94 N 5.93 S 14.22

3.3-Dimethyl-4-phenyl-thiazolidiniumchlorid (**14**)

1. Aus 9.3 g **2a** und 13.6 g Styrolsulfid (**11**) wie bei **7a** beschrieben, Ausb. 19.3 g (85%) hygroskopischer Kristalle vom Zers.-P. 174°.

$C_{11}H_{16}NS]Cl$ (229.8) Ber. C 57.51 H 7.02 Cl 15.42 N 6.10 S 13.95
Gef. C 56.85 H 7.08 Cl 15.22 N 6.15 S 13.78

14 wurde, in Propanol-(2) gelöst, durch Zugabe von 70proz. Perchlorsäure ins Perchlorat übergeführt. Schmp. 119–120° (aus Methanol), Ausb. 77%.

$C_{11}H_{16}NS]ClO_4$ (293.8) Ber. C 44.97 H 5.49 N 4.76 ClO₄ 33.85
Gef. C 44.58 H 5.89 N 4.67 ClO₄ 34.24

2. Die Suspension von 6.9 g **2a** in 50 ccm Acetonitril wurde unter Rühren zu 11.5 g 2-Hydroxy-2-phenyl-äthylmercaptan (**9**) in 30 ccm Acetonitril gegossen, wobei unter Erwärmen eine klare Lösung entstand. Beim Einengen i. Vak. schieden sich 17 g (93%) Dimethyl-[2-hydroxy-2-phenyl-äthylmercaptomethyl]-ammoniumchlorid (**12**) aus, Schmp. 125–126° (aus Acetonitril).

$C_{11}H_{18}NOS]Cl$ (247.8) Ber. C 53.32 H 7.33 Cl 14.31 N 5.65 S 12.94
Gef. C 53.25 H 7.38 Cl 14.57 N 5.38 S 13.30

Zu 4.9 g **12**, unter Erwärmen und Rühren in 60 ccm Acetonitril gelöst, wurden 2.5 g Thionylchlorid in 10 ccm Acetonitril getropft. Es wurde noch mehrere Std. auf 65–70° erhitzt, bis kein SO₂ mehr entbunden wurde, sodann i. Vak. eingengt, wobei sich 3.0 g (56%) Dimethyl-[2-chlor-2-phenyl-äthylmercaptomethyl]-ammoniumchlorid (**15**) vom Schmp. 152° (aus Acetonitril) abschieden.

$C_{11}H_{17}ClNS]Cl$ (266.2) Ber. C 49.63 H 6.44 Cl 26.64 N 5.27 S 12.03
Gef. C 50.09 H 6.63 Cl 26.69 N 5.27 S 11.77

Wurde aus **15**, wie bei **6a** beschrieben, unter Eiskühlung mit Natriumcarbonatlösung die Base **16** in Freiheit gesetzt, so cyclisierte diese in einem Kohlenstofftetrachlorid-Äther-Gemisch zu **14** vom Zers.-P. 174°, Ausb. 40%; gef. Cl 16.00, S 13.74.

3. Aus 6.9 g **2a** und 11.5 g 2-Hydroxy-1-phenyl-äthylmercaptan (**10**) wurden, wie unter 2. beschrieben, 16.5 g (90%) Dimethyl-[2-hydroxy-1-phenyl-äthylmercaptomethyl]-ammoniumchlorid (**13**) vom Schmp. 139–141° (aus Acetonitril) erhalten.

$C_{11}H_{18}NOS]Cl$ (247.8) Ber. C 53.32 H 7.33 Cl 14.31 N 5.65 S 12.94
Gef. C 53.20 H 7.33 Cl 14.35 N 5.77 S 13.54

Wurde **13**, wie unter 2. beschrieben, mit Thionylchlorid behandelt, so entstand **15**; die Identität wurde durch Schmp. und Misch-Schmp., durch das NMR-Spektrum sowie durch Cyclisierung zu **14** bewiesen.

2-Phenyl-äthensulfonamid (**19**)

Aus 5.3 g **15** wurde unter Eiskühlung mit Natriumcarbonatlösung die Base **16** in Freiheit gesetzt, in Kohlenstofftetrachlorid aufgenommen und über P₂O₅ getrocknet. Sodann wurde äther. Jodlösung bis zur bleibenden Braunfärbung zugetropft, das ausgefallene Dimethyljodmethylamin über eine Fritte abgetrennt und die Lösung eingengt. Hinterbleibendes

rohes, gelbes 2,2'-Dichlor-2,2'-diphenyl-diäthylsulfid (**17**) wurde abfiltriert und bei 10^{-2} Torr von flüchtigen Anteilen befreit. Ausb. 1.8 g (53%).

$C_{16}H_{16}Cl_2S_2$ (343.3) Ber. C 55.99 H 4.70 S 18.68 Gef. C 56.37 H 4.73 S 19.12

1.8 g **17** wurden in 30 ccm mit HCl gesätt., 80proz. Essigsäure gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wurde Chlor bis zur anhaltenden Gelbfärbung eingeleitet. Das auf Zusatz von Eiswasser sich abscheidende 2-Chlor-2-phenyl-äthansulfchlorid (**20**) wurde in Chloroform aufgenommen und über Calciumchlorid getrocknet. Sdp._{0.2} 104–106°, n_D^{20} 1.5610, Ausb. 1.7 g (68%).

$C_8H_8Cl_2O_2S$ (239.0) Ber. C 40.20 H 3.37 Cl 29.67 S 13.42
Gef. C 40.49 H 3.46 Cl 29.87 S 13.41

1.0 g **20** wurden mit 10 ccm wäbr. Ammoniak geschüttelt und die sich abscheidenden Kristalle von **19** aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 140–141°, entspr. Literaturangabe⁶⁾.

$C_8H_9NO_2S$ (183.2) Ber. C 52.45 H 4.95 N 7.64 Gef. C 52.53 H 5.23 N 7.34

3.3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumjodid (**23**)

1. Unter Rühren tropfte man zu 11.5 g 2-Chlor-2-phenyl-äthylammoniumchlorid⁸⁾ in 15 ccm Wasser 16.8 g Natriumthiosulfat in 15 ccm Wasser und erhitze noch 1 Stde. auf 70°. Die nach dem Abkühlen ausgefallene 2-Amino-1-phenyl-S-äthyl-thioschwefelsäure wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 203°, Ausb. 12.0 g (86%).

$C_8H_{11}NO_3S_2$ (233.3) Ber. C 41.20 H 4.72 N 6.00 S 27.47
Gef. C 40.92 H 4.51 N 6.20 S 26.91

4.0 g der Säure wurden mit 20 ccm 10proz. Salzsäure 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die klare Lösung wurde bei 0° mit Kaliumcarbonat alkalisiert, ausgeäthert und die Ätherphase über Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach dem Einengen hinterbleibende Rückstand wurde bei 10^{-2} Torr/Luftbad 80° sublimiert. Ausb. 0.7 g (27%) 2-Amino-1-phenyl-äthylmercaptan (**21a**), farblose hygroskopische Kristalle vom Schmp. 88–90°.

$C_8H_{11}NS$ (153.2) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.14 S 20.93
Gef. C 62.81 H 7.09 N 8.65 S 20.75

21a wurde in äther. Lösung mit HCl ins Hydrochlorid übergeführt. Hygroskopische Kristalle vom Schmp. 147–150°.

$C_8H_{12}NSJCl$ (189.7) Ber. C 50.65 H 6.39 N 7.38 S 16.90
Gef. C 50.39 H 6.21 N 7.18 S 16.34

Zu 3.8 g des Hydrochlorids von **21a** in 30 ccm Wasser wurden unter Rühren und Eiskühlung 1.7 g 36proz. Formaldehydlösung getropft. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wurde eingengt, der Rückstand über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 3.0 g (75%) Hydrochlorid des 5-Phenylthiazolidins (**22a**). Schmp. 151–153° (aus Äthanol).

$C_9H_{12}NSJCl$ (201.7) Ber. C 53.59 H 6.00 Cl 17.58 N 6.93 S 15.89
Gef. C 53.45 H 6.26 Cl 17.71 N 6.60 S 15.81

Aus 2.4 g Hydrochlorid mit Kaliumcarbonat in Wasser freigesetztes **22a** wurde in Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die nach dem Einengen hinterbleibende Base wurde in wenig Methanol gelöst und 7.0 g Methyljodid zugefügt. Nach 1 Stde. hatten sich 1.1 g (30%) 3.3-Dimethyl-5-phenyl-thiazolidiniumjodid (**23**) als farblose Blättchen vom Zers.-P. 220° (aus Methanol) abgeschieden.

$C_{11}H_{16}NSJ$ (321.2) Ber. C 41.13 H 5.02 J 39.51 N 4.36
Gef. C 41.44 H 4.80 J 39.55 N 4.55

⁸⁾ Dargestellt durch Chlorieren von 2-Amino-1-phenyl-äthanol mit Thionylchlorid in Chloroform.

23 wurde in Methanollösung durch Zugabe von 70proz. *Perchlorsäure* ins *Perchlorat* übergeführt. Schmp. 187—188° (aus Methanol), Ausb. 83%.

$C_{11}H_{16}NSClO_4$ (293.8) Ber. C 44.97 H 5.49 N 4.76 ClO_4 33.85
Gef. C 45.28 H 5.48 N 4.77 ClO_4 34.18

2. Durch Spaltung von *Styroloxid* mit *Methylamin* gewonnenes 2-Methylamino-1-phenyl-äthanol⁹⁾ wurde mit *Thionylchlorid* in Chloroform in *Methyl-[2-chlor-2-phenyl-äthyl]-amin* (**18b**) übergeführt und hieraus 2-Methylamino-1-phenyl-S-äthyl-thioschwefelsäure dargestellt. Schmp. 181°, Ausb. 92%.

$C_9H_{13}NO_3S_2$ (247.3) Ber. C 43.72 H 5.30 N 5.66 S 25.93
Gef. C 43.63 H 5.40 N 5.47 S 25.93

Durch Hydrolyse der Säure wurde 2-Methylamino-1-phenyl-äthylmercaptan (**21b**) erhalten. Schmp. 62—64°, Ausb. 21%.

$C_9H_{13}NS$ (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38 S 19.18
Gef. C 64.12 H 7.78 N 7.95 S 19.04

Hydrochlorid von **21b**: Schmp. 121—123°.

$C_9H_{14}NSCl$ (203.7) Ber. C 53.07 H 6.93 N 6.88 S 15.74
Gef. C 53.05 H 7.00 N 6.49 S 14.89

Aus dem *Hydrochlorid* von **21b** und *Formaldehydlösung* erhielt man das *Hydrochlorid* von 3-Methyl-5-phenyl-thiazolidin (**22b**), Schmp. 188—190° (aus Äthanol), Ausb. 50%.

$C_{10}H_{14}NSCl$ (215.7) Ber. C 55.66 H 6.54 Cl 16.43 N 6.49 S 14.86
Gef. C 55.50 H 6.54 Cl 16.68 N 6.66 S 15.77

Die Methylierung von **22b** mit *Methyljodid* in Methanol führte zu **23**, Zers.-P. 220° (aus Methanol), Ausb. 75%. Gef. C 40.77, H 5.45, N 4.36.

⁹⁾ N. B. Chapman und D. J. Triggler, J. chem. Soc. [London] 1963, 1385.