

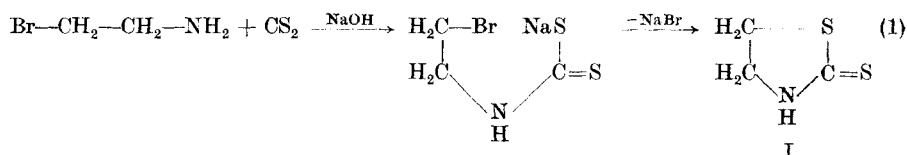
# Über die Reaktion von N.N-Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines kondensierten Thiazolinringsystems

VON WERNER SCHULZE, GERHARD LETSCH UND HORST WILLITZER

## Inhaltsübersicht

N.N-Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 2,3,5,6-Tetrahydro-thiazolo-[2,3-b]-thiazolium-chlorid. Die Struktur der daraus entstehenden Pseudobase wird diskutiert.

$\beta$ -Bromäthylamin<sup>1)</sup> wie auch  $\beta$ -Chloräthylamin<sup>2)</sup> reagieren bekanntlich mit Schwefelkohlenstoff gemäß Gleichung (1) unter Bildung von Thiothiazolidon-(2) (I):



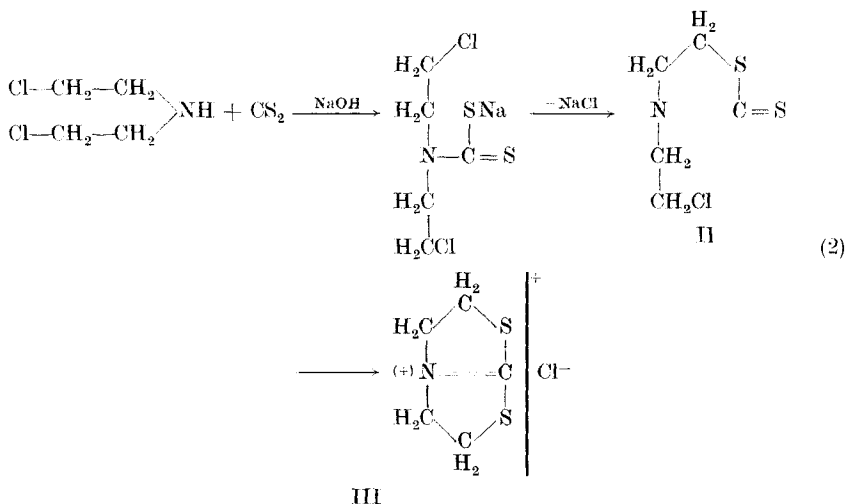
Läßt man N.N-Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge im Molverhältnis 1:1:1 aufeinander einwirken, so erhält man zunächst ein wasserunlösliches Öl, das bei einer analog Gleichung (1) verlaufenden Reaktion die Struktur II besitzen muß.

Nimmt man II in Chloroform oder Äther auf, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle ab. Auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels erstarrt abgetrenntes II nach einiger Zeit kristallin. Die nun entstandene Verbindung ist im Gegensatz zu II wasserlöslich, unlöslich in Chloroform und Äther und besitzt ionogenes Chlor. Im UR-Spektrum findet man eine  $\nu \text{C}=\text{N}$  bei  $1575 \text{ cm}^{-1}$ . Frequenzen, die der Gruppierung  $\text{N}-\text{C}=\text{S}$  zugeordnet werden könnten, treten nicht auf. Diese Tatsachen deuten im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Elementaranalyse darauf, daß dieser Verbindung die Struktur eines 2,3,5,6-Tetrahydrothiazolo-[2,3-b]-thiazolium-chlorids (III) zukommt.

<sup>1)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1152 (1889).

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL u. H. KODDEBUSCH, Chem. Ber. **82**, 393 (1949).

III kristallisiert mit 2 Mol Kristallwasser. Aus intensiv mit Calciumchlorid getrockneter Lösung von II in Chloroform erhält man ein III mit etwa 1/2 Mol Kristallwasser. Beim Stehen an der Luft oder beim Um-

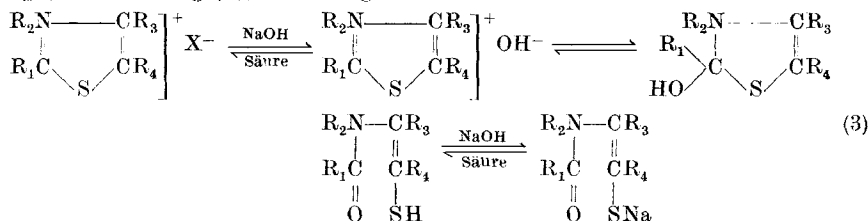


kristallisieren aus Äthanol wird das fehlende Wasser wieder aufgenommen. Im UR-Spektrum findet man eine starke, deutlich strukturierte O—H-Bande, was darauf deutet, daß das Kristallwasser nicht einheitlich gebunden ist.

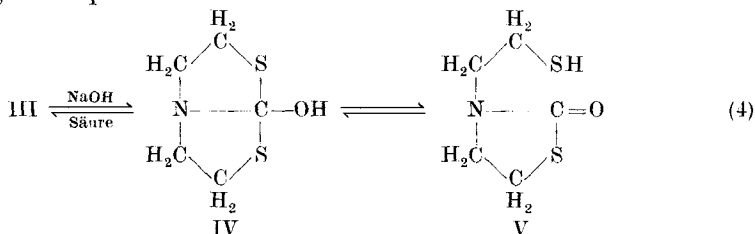
Aus einer wäßrigen Lösung von III fällt beim Zusatz von Natriumperchlorat das III-analoge Perchlorat aus, das in Wasser mäßig löslich ist. Das III-Perchlorat besitzt kein Kristallwasser mehr.

Aus der wäßrigen Lösung von III fällt beim Zusatz von Natronlauge eine zunächst ölige, aber bald kristallisierende Base aus. Die Base weist erwartungsgemäß im UR-Spektrum keine  $\nu$  C=N mehr auf, dafür aber eine  $\nu$  C=O bei  $1675 \text{ cm}^{-1}$ . N—H- und S—H-Frequenzen fehlen völlig. Auch die Unlöslichkeit der Base in überschüssiger starker Natronlauge spricht gegen das Vorhandensein einer S—H-Gruppe. Trotzdem ist beim Versetzen der III-Lösung mit Lauge bei Zugabe von Natriumnitroprussid eine starke Rotviolett-färbung zu beobachten. Das Molekulargewicht ist doppelt so groß wie das der aus III zu erwartenden einfachen Pseudobase. Die Elementaranalyse deutet auf eine Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}_4$ . Trotzdem läßt sich die Base mit der stöchiometrischen Menge äthanolischer HCl wieder in III zurückverwandeln. Analog erhält man bei Zugabe von  $\text{HClO}_4$  zur äthanolischen Lösung der Base das III-Perchlorat zurück. Die Ausbeuten betragen etwas weniger als 50%.

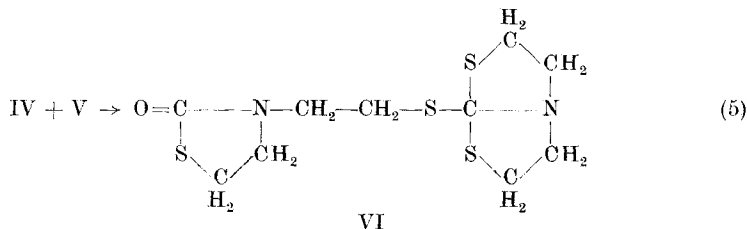
Bei Thiazoliumsalsen fanden SCHÖBERL und STOCK<sup>3)</sup>, daß die mit Lauge entstehenden Carbinolbasen einer Ringspaltung an der C-S-Bindung (s. Gleichung (3)) unterliegen.



Auf III übertragen würde das bedeuten, daß die Carbinolbase IV zur Verbindung V aufspaltet.



Zu einer Verbindung VI, die allen vorhin beschriebenen Eigenschaften entspricht, würde man gelangen, wenn man V mit restlichem IV unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O (bzw. OH<sup>-</sup>, wenn V in der Na-Salz-Form vorliegt) reagieren läßt. Diese Reaktion wäre möglich, wenn die Aufspaltung von IV zu V langsamer verläuft als die Kondensation von IV mit V.



Die Struktur VI steht in Einklang mit dem UR-Spektrum, der Elementaranalyse und dem Molekulargewicht. Auch müßte sich VI mit Säure wieder in III zurückverwandeln lassen, wenn beim Ansäuern die neugeknüpfte C-S-Bindung wieder gespalten wird (s. Gleichung (6)), was zumindest teilweise zu erwarten ist.



<sup>3)</sup> A. SCHÖBERL u. M. STOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1240 (1940).

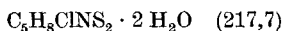
Das Auftreten der Nitroprussidfärbung beim Alkalisieren von III wäre durch die Bildung von V als Zwischenprodukt erklärt. Für die Pseudobase aus III erscheint uns deshalb die Struktur VI als sehr wahrscheinlich, wenn auch nicht völlig sicher.

Herrn Dipl.-Chem. H. FRITZSCHE sind wir für die Aufnahme und Diskussion der UR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet. Der Abteilung Organische Analyse unseres Instituts danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

#### 2,3,5,6-Tetrahydro-thiazolo-[2,3-b]-thiazolium-chlorid (III)

Zu einer Lösung von 17,8 g (0,1 Mol) N.N-Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin-hydrochlorid in 100 ml Wasser werden bei 0–5° innerhalb 20 Minuten 7,6 g (0,1 Mol) Schwefelkohlenstoff und eine Lösung von 8 g (0,2 Mol) Natriumhydroxyd in 25 ml Wasser gleichzeitig unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 20 Minuten Rühren wird das abgeschiedene gelbliche Öl in 150 ml Chloroform aufgenommen. Aus der mit Natriumsulfat kurz getrockneten Chloroformlösung scheidet sich III nach mehrstündigem Stehen vollständig in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute 17,5 g (80% d. Th.). Aus Äthanol farblose Kristalle (Dihydrat), die sich bei etwa 80° allmählich umlagern (Wasserverlust?) und dann bei 91–92° schmelzen.



ber.: C 27,59; H 5,56; Cl 16,28; N 6,44; S 29,46;

gef.: C 27,64; H 5,59; Cl 16,26; N 6,59; S 29,43;

ber.:  $\text{H}_2\text{O}$  16,55;

gef.:  $\text{H}_2\text{O}$  16,65 (KARL-FISCHER-Titration).

UR:  $\nu$  C=N bei 1575  $\text{cm}^{-1}$ , strukturierte breite O–H-Bande bei etwa 3200–3550  $\text{cm}^{-1}$  (KBr-Preßling).

Perchlorat: Aus III und Natriumperchlorat in wäßriger Lösung. Aus Äthanol farblose, in Wasser mäßig lösliche Kristalle vom Schmp. 162–164°.



ber.: C 24,44; H 3,28; Cl 14,43; N 5,70; S 26,10;

gef.: C 24,69; H 3,32; Cl 14,12; N 5,63; S 26,07.

#### Dimere Pseudobase aus III (Struktur VI ?)

21,8 g III (0,1 Mol) werden in etwa 150 ml Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuß 2n Natronlauge versetzt. Die zunächst ölig ausfallende Base kristallisiert beim Reiben allmählich. Ausbeute 11,6 g (75% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 110–111°.



ber.: C 38,93; H 5,23; N 9,09; S 41,58;

gef.: C 39,04; H 5,19; N 9,13; S 40,90.

Mol-Gew.: 288 (kryoskopisch in Dioxan).

UR:  $\nu$  C=O bei 1675  $\text{cm}^{-1}$  (KBr-Preßling).

### Rückverwandlung von VI in III

a) Zu einer Lösung von VI in Äthanol gibt man vorsichtig die stöchiometrische Menge (2 Mol) äthanolische Salzsäure und engt im Vakuum zur Trockne ein. Aus dem teils festen, teils öligen Rückstand wird durch Umfällen aus Äthanol/Äther reines III (Beweis durch identische Schmelzpunkte und UR-Spektren) zurückerhalten.

b) Zu einer äthanolischen Lösung von VI gibt man vorsichtig 70proz. Perchlorsäure in geringem Überschuß, wobei das III-analoge Perchlorat (nach Mischschmelzpunkt identisch mit dem Perchlorat aus III und  $\text{NaClO}_4$ ) in einer Ausbeute von etwa 40–45% ausfällt.

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1962.