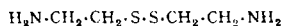


| Verbindung | Dargestellt aus | Formel | Analyse ber. gef. | Eigenschaften |
|--|--|--|---|--|
| Hexamethylen-bis-(α -iminophenyl-essigsäurenitril) | Hexamethylen-diamin und Benzaldehyd | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CN})_2)_2$ $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4$ | C 76,30 76,33 H 7,57 7,53 | Fp. 68° Krist. aus A. Lösl. in Bzl., A., unl. in W. |
| Tetramethylen-bis-(α -imino- α -phenylpropionsäurenitril) | Tetramethylen-diamin u. Acetophenon | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})_2)_2$ $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$ Molgew. 346,46 | | Nicht destillierb. Öl, lösl. in Bzl., A., A. unl. in W. |
| Tetramethylen-bis-(α -imino- α -phenylpropionsäure) | | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Molgew. 402,26 | C 65,7 66,04 H 7,5 7,82 N 6,96 6,93 H_2O 6,96 7,20 4,47 4,60 | Fp. 280° Zers. Rechteckige Krist. aus Sodalsg. u. Fällg. m. Essigsäure. Unl. in W. u. organ. Lösungsmitt. Lösl. in anorg. Säuren u. Alkalien |
| Tetramethylen-bis-(α -imino- β -phenylpropionsäurenitril) | Tetramethylen-diamin und Phenylacetaldehyd | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CN})_2)_2$ $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$ Molgew. 346,46 | C 76,30 76,44 H 7,57 7,56 | Fp. 72° Krist. aus A., lösl. in Bzl., A., unl. in W. |
| Tetramethylen-bis-(α -imino- β -phenylpropionsäure) | | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{COOH})_2)_2$ $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$ Molgew. 384,46 | N 7,3 6,94 | Fp. 236° Zers. Krist. aus Soda-lsg. mit Essigs. gefällt. Unl. in W. u. org. Lösungsmitt. Lösl. in anorg. Säuren u. Alkalien |
| Tetramethylen-bis-(α -imino- β -phenylpropionsäureamid) | zugehörigem Nitril | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CONH}_2)_2)_2$ $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$ Molgew. 382,49 | N 14,65 14,13 | Fp. 108° Nadeln (sublimiert), lösl. in A., unl. in W. und A. |
| Hexamethylen-bis-(α -imino- β -phenylpropionsäurenitril) | Hexamethylen-diamin und Phenylacetaldehyd | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CN})_2)_2$ $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4$ | | Nicht destillierbares Öl, in Bzl., A., u. A. löslich. Unl. in W. Verharzt beim Stehenlassen |
| Hexamethylen-bis-(α -imino- β -phenylpropionsäure) | | $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCHCOOH})_2$ $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$ Molgew. 412,51 | N 6,76 6,86 | Fp. 225° Zers. Krist., unl. in W. u. organ. Lsgmitteln, lösl. in anorg. Säuren u. Alkalien |

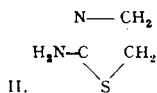
Thiazolinylharnstoff aus Cystamin

Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. M. KAWOHL
Aus dem Chemischen Institut d. Tierärztl. Hochschule Hannover

Decarboxyliertes Cystin, das Cystamin (I), ist im Zusammenhang mit der Struktur des *Lactobacillus bulgaricus*-Faktor¹⁾, zu einer interessanten Substanz geworden. Wie an anderer Stelle mitgeteilt²⁾, läßt sich das Cystamin durch die Cyanid-Aufspaltung zu 50 % in 2-Amino-thiazolin (II) überführen.



I.



II.

Wir haben versucht, analog zur Cyanid-Behandlung von Cystin (Nachweisreaktion mit Nitroprussidnatrium) die Umwandlung in das Thiazolin-Derivat durch Mitverwendung von H_2O_2 möglichst quantitativ zu gestalten³⁾. Dabei wurde eine erweiterungsfähige neue Reaktionsfolge festgestellt.

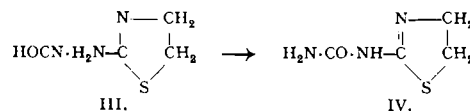
Bei der Behandlung von Cystamin mit KCN in Gegenwart von H_2O_2 fiel nämlich aus den noch alkalischen Lösungen eine schön kristallisierende, schwer lösliche Verbindung aus, die sich als das cyansaure Salz von

¹⁾ E. E. Snell u. Mitarb. J. Amer. Chem. Soc. 72, 5349 [1950]; vgl. diese Ztschr. 63, 176 [1951].

²⁾ Chem. Ber. im Druck.

³⁾ Die ersten Versuche führte mein früherer Mitarbeiter Dr. R. Hamm, jetzt Kuln.bach, Bundesforschungsanst. für Fleischwirtschaft, durch.

2-Amino-thiazolin (III) erwies. H_2O_2 bewirkte mithin in unseren Systemen u. a. Oxydation von Cyanid zu Cyanat und damit war die Möglichkeit der Bildung eines cyansauren Salzes der Base gegeben. Dieses cyansaure Salz, das mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung das Pikrat von 2-Amino-thiazolin lieferte (Fp 235°), schmolz bei 97° und wandelte sich dabei ziemlich quantitativ in den entspr. Harnstoff (IV) um, dessen Schmelzpunkt bei 166–167° lag und der auch aus 2-Amino-thiazolin mit Nitroharnstoff bereitet werden könnte⁴⁾.



III.

IV.

N-Thiazolinylharnstoff (2-Ureido-thiazolin, IV) bildet ein zitronengelbes Pikrat, Fp 186°.

Das 2-Amino-thiazolin (II), erleidet mit heißer Lauge eine Ringsprengung. Dabei entsteht das Thiol N- β -Sulphydryl-äthyl-harnstoff ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$), das als Disulfid (Di- β -ureido-äthyl-disulfid), Fp 163°, identifiziert wurde. Dies ist ein weiteres Beispiel für die Aufspaltbarkeit heterocyclischer, schwefelhaltiger Ringsysteme, worauf wir schon seit einiger Zeit unser Augenmerk gerichtet haben.

Einzelheiten dieser Untersuchungen, deren Erweiterung in mehrfacher Hinsicht geplant ist, werden später mitgeteilt.

Eingeg. am 28. Mai 1951

[A 360]

⁴⁾ Die Umwandlung läßt sich im Schmelzpunktröhrchen beobachten.

iminosäuren beschrieben. Diese wurden aus den Alkylen-bis-iminosäurenitrilen durch Verseifung gewonnen. Die Nitrile erhielt man durch Versetzen einer Mischung eines mit Salzsäure nahezu neutralisierten Diamins vom Typ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$ und Kalium- oder Natriumcyanid in Wasser-Äthanol bzw. Wasser-Methanol mit einer Lösung eines Aldehydes in Äthanol bzw. Methanol¹⁾. Es wurde festgestellt, daß Nebenreaktionen wie Schmierbildung verhältnismäßig zurückgedrängt werden, wenn man von äquivalenten Mengen an Diamin und Aldehyd ausgeht. Auch soll Kaliumcyanid nur in geringem Überschuß zugesetzt werden. Die Reaktionspartner werden zweckmäßig in hohen Konzentrationen angewendet, ohne daß sie zu Beginn der Umsetzung völlig gelöst zu sein brauchen.

Die Nitrile wurden aus dem Reaktionsgemisch mit Benzol extrahiert; bei den aliphatischen Nitrilen wurde vor der Extraktion Pottasche unter Kühlung zugesetzt. Zur Verseifung der Nitrile wurde ein Schwefelsäure-Salzsäure-Gemisch, Salzsäure oder Bariumhydroxyd verwendet.

Die dargestellten Verbindungen mit ihren Analysendaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Tetramethylen-bis-iminoessigsäurenitril und die entspr. Säure wurden zwar bereits in einem Patent beschrieben²⁾, jedoch nur durch Angabe des Fp. 57° (Nitril) charakterisiert. Die übrigen Verbindungen wurden bisher nicht dargestellt.

Bei der näheren Untersuchung der nebenstehend angeführten Verbindungen ergab sich, daß einige von ihnen nicht nur für die zuerst erwähnte Problemstellung von Interesse sind, sondern auch als Zwischenprodukte für Synthesen verschiedener Art. Hierüber sowie über die antibakterielle Wirksamkeit einiger der dargestellten Nitrile wird a. a. O. berichtet.

Eingeg. am 20. April 1951

[A 356]

¹⁾ Vgl. N. Schlesinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1486 [1912]; 47, 2406 [1914]; 58, 1877 [1925].

²⁾ Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Leverkusen, DRP 272 290 vom 13. 11. 1912.