

四氢噻唑-2-硫酮和环氧乙烷間的硫氧交换反应*

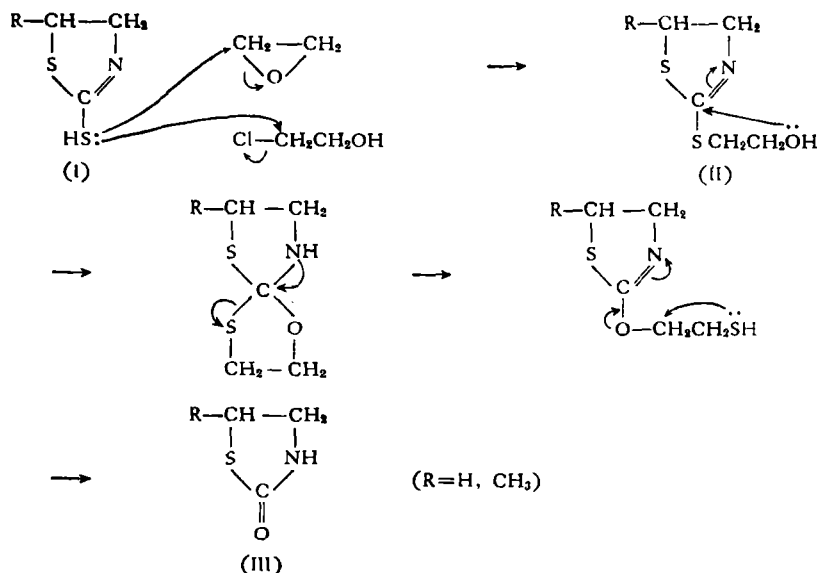
刘 镇 固 戴 昌 世

将 2-巯基- Δ^2 -噻唑啉(I, R = H) (即四氢噻唑-2-硫酮)和环氧乙烷在二氧六环溶液中作用, 希望得到 2- β -羟乙基硫化- Δ^2 -噻唑啉(II, R = H)。但实际生成四氢噻唑-2-酮(III, R = H)和环氧乙烷, 与按 Crawhall 等^[1]方法制得的样品, 各种物理性质完全相同, 混合熔点不降。

改将 2-巯基- Δ^2 -噻唑啉在碱性溶液中与氯乙醇反应, 仍然得到四氢噻唑-2-酮。

在同样条件下, 5-甲基-四氢噻唑-2-硫酮(I, R = CH₃)和环氧乙烷作用, 生成 5-甲基-四氢噻唑-2-酮(III, R = CH₃), 与按 Niederl 等^[2]方法所得相同, 混合熔点不降。

参考有关文献^[3,4]中类似化合物的反应, 我们提出下列反应机理:

实 验 部 份¹⁾

四氢噻唑-2-酮 (III, R = H)

(1) 溶四氢噻唑-2-硫酮 6 克 (0.05 克分子) 于二氧六环 20 毫升中, 加入环氧乙烷 2.64 克 (0.06 克分子), 在封闭管中加热至 65—70° 三小时。冷后, 启封, 蒸去溶剂及低沸点物质, 减压蒸馏, 收集 106—108°/0.1 毫米部分, 冷后, 结成固体。用乙醚重结晶后, 得白色针状结晶, 易溶于水、氯仿、乙醇和甲醇中, 在乙醚和石油醚中溶解度略小。熔点 54°, 得量 4.1 克, 产率 80%, 与按 Crawhall 等^[1]方法制得的产品, 混合熔点不降。

* 一九六四年三月廿三日收到。

1) 元素分析承张兆龄同志代作特此致谢。

分析: C_3H_5NOS

计算值%: N, 13.59; 实验值%: N, 13.41, 13.91

(2) 溶四氢噻唑-2-硫酮 6 克 (0.05 克分子) 于含 3.4 克 (0.05 克分子) 乙醇钠的 95% 乙醇 30 毫升中, 搅拌滴入氯乙醇 4 克 (0.05 克分子), 在水浴中搅拌回流三小时, 蒸去乙醇, 残渣用氯仿提取, 提取液经无水硫酸钠干燥后, 蒸去氯仿, 减压蒸馏, 所得产物与从 (1) 法所得相同, 熔点 54° , 得量 3.1 克, 产率 60%。两法产品混合熔点不降。

5-甲基-四氢噻唑-2-酮 (III, $R = CH_3$)

取 5-甲基-四氢噻唑-2-硫酮 6.65 克 (0.05 克分子), 二氧六环 25 毫升及环氧乙烷 2.64 克 (0.06 克分子), 置封闭管中, 处理如 (1) 法, 所得产品, 沸点 $150^\circ/2$ 毫米, 置冰箱中日久固化, 熔点 39° , 得量 4.7 克, 产率 80%, 与按 Niederl 等^[2]方法所得数值相同, 混合熔点不降。

分析: C_4H_7NOS

计算值%: N, 11.96; 实验值%: N, 11.93

参 考 文 献

- [1] J. C. Crawhall and D. F. Elliott, *J. Chem. Soc.* 3094 (1952).
- [2] J. B. Niederl and Wm. F. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2487 (1942).
- [3] D. G. Doherty, R. Shapira and W. T. Burnett Jr., *ibid.* **79**, 5667 (1957).
- [4] R. C. Clapp, L. Long Jr. and T. Hasselstrom, *J. Org. Chem.* **26**, 1666 (1961).

THE EXCHANGE REACTIONS BETWEEN THE OXYGEN OF AN EPOXIDE AND SULPHUR ATOMS OF THIAZOLIDINE-2-THIONES

LIU CHEN-KU AND TAI CHANG-SHIH

ABSTRACT

The titled reactions were observed when thiazolidine-2-thione and 5-methyl-thiazolidine-2-thione were treated respectively with ethylene oxide. A simple reaction mechanism was proposed.