慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	脂環チアゾールに関する研究 : 2-Hydroxycyclohexenothiazoleの合成
Sub Title	Study on cyclohcxenothiazole, synthesis of 2-hydroxycyclohexenothiazole
Author	長田,正(Osada, Masashi)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1958
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.4 (1958.) ,p.19- 21
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000004-0019

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

実　験　の　部

試料検体　みそはいずれも百貨店食料品売場で購入した市販品である.

試料の採取　80°C で約 15 時間，乾燥器に入れて乾燥せしめ，恒量となし，精確に 10 g 宛採取した.

検体の調製　採取した試料をキルダールフラスコに移し，濃硝酸，濃硫酸で分解し，水浴上で蒸発乾固し，25 cc の水にとかし，過ヨウ素酸カリウムを酸化剤として発色せしめた．この方法はいずれも前報に等しく，操作方法は第 1 報[2] に準ずる.

吸光度定量　検体液は日立製作所製 EPU-2 型光電分光光度計を使つて測定し，波長は 525 mμ を選んだ．検量線は硫酸マンガンを使用して発色せしめた標準液によつている.

Summary

Manganese contained in miso was determined quantitively. As the result it was found that there is a remarkable difference in quantity of manganese between Akamiso and Shiromiso. This fact will require further study.

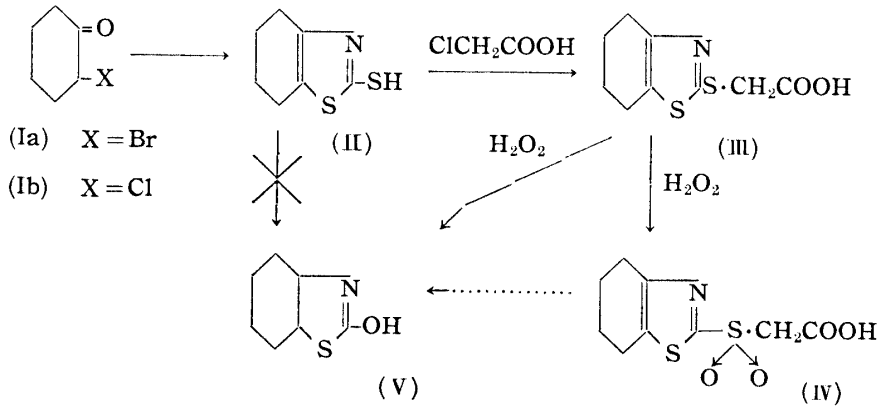
前報　中村，長田：本報 **No. 4**, (1958).
2)　中村他：本報 **No. 2**, 33 (1954).

脂環チアゾールに関する研究
2-Hydroxycyclohexenothiazole の合成

長　田　　正

Masashi OSADA : Study on cyclohcxenothiazole, Synthesis of 2-Hydroxycyclohexenothiazole

チアゾール誘導体で鎮痛作用のある化合物の一つとして 2-hydroxycyclohexenothiazol (V) および 3-メチル置換体の合成が最近なされている[1]. (V) の合成法は 2-chlorocyclohexanone に ethylxanthamidate を反応させる方法，2-thiocyanocyclohexanone に 塩酸を反応させる方法，2-chlorocyclohexenothiazol を塩酸およびエタノールによつて処理する方法が行なわれ



1) G. de Stevens et al. : J. Am. Chem. Soc., **79**, 5263 (1057).

ている．これらの方法を検討した結果，ammonium dithiocarbamate と 2-halogenocyclohexanone との反応によるチアゾール核の生成法が行われていないことに着眼し，その反応生成物である 2-mercapto-cyclohexenothiazole の脱硫酸化によつて (V) を得たものである．

cyclohexanone のハロゲン化によつて得られる 2-halogenocyclohexanone[2] に二硫化炭素とアンモニヤから生成した ammonium dithiocarbamate をアルコール液溶中で反応させると，常温で 2-mercaptocyclohexenothiazol (II) を生成する．2-置換メルカプト基はモノクロル酢酸と長時間煮沸すると脱硫酸化して水酸基となる可能性が考えられた[3] が，実験の結果短時間で脱塩酸が起つて，2-carboxymethylmercaptocyclohexenothliazole (III) を生成することが判つた．また更に長時間の脱硫酸化が起らず (III) を得るのみであつた．次に (III) をアルカリ水溶液で水酸基置換を行おうと試み，煮沸したが目的とする反応物は得られず (III) のナトリウム塩を得るに過ぎなかつた．このナトリウム塩を水にとかし，30% 過酸化水素水を反応させたところスルフォン体 (IV) が得られた．次に (III) を氷酢酸にとかし，30% 過酸化水素水を加えて加温し反応したところ (V) が得られた．これは常温で長時間放置しておいても生成することが判つた．

終りに本研究に終始御指導を賜わつた東工大大田正樹教授及び元素分析を担当された近藤朝士氏に厚く感謝申し上げると共に研究の機会を与えられた本学学長服部安蔵博士ならびに私学研修福祉会にお礼申し上げます．

実　験　の　部

2-Bromocyclohexanone (Ia)　cyclohexanone 30 g を大理石の粉末 15 g，水 20 g を入れた三頸フラスコに加え，日光の照射下に 48 g の臭素ガスを導入する．反応温度を 25～30° に保ち，90 分で反応を完了する．二層のうち，褐色に着色した部分を分液後，無水芒硝を加え乾燥する．減圧下に蒸留し bp_{25-26} 109～115° の部分を分留する．着色し易い無色油状物質である．

2-Chlorocyclohexanone (Ib)　cyclohexanone 49 g にこまかく粉末にした塩素酸カリウム 24 g，水 40 cc を入れ，水浴上で 40° に加温し，攪拌する．反応温度を 50° 以下に保ちながら 30% 塩酸 75 g を 1 時間で滴下する．滴下後 60° で 30 分攪拌し，冷却後水層と油層を分液する．水層とエーテルで抽出し，その抽出液を油層と合わせ塩化カルシウムで乾燥後，蒸留し bp 118～122° の部分を分留する．

2-mercaptocyclohexenothiazole (II)　2-chlorocyclohexanone 25.6 g をエタノールにとかし，ammoniun dithiocārbamate にエタノールを加えたものを 21.5 g 加え攪拌する．数分後，微かに液が温くなり反応する．発熱が激しい時は氷で冷却しながら攪拌を続ける．反応生成物が出来てから 2 時間後，攪拌を止めて半日放置し，沈殿を沪別する．沪液を減圧下に濃縮し水酸化ナトリウム水溶液を加え反応生成物をとかす．ベンゼンを加えて振り，夾雑物を除く．ベンゼンを分液除去して，塩酸を加えると沈殿を生ずる．これを沪取する．得量 23 g．エタノールから再結晶する．mp 176°

$C_7H_9NS_2$　計算値 N 8.18，実験値 N 7.98.

2-Carboxymethylmercaptocyclohexenothiazole (III)　2-mercaptocyclohexenothiazole 10 g とモノクロル酢酸 8.3 g を水 100 cc に溶解し，直火アスベスト上で 55 分加熱する．反応液は乳濁し，油状物を析出する．冷却後析出した結晶を沪取する．得量 12.4 g mp 123～124° 25% エタノールから再結晶する．

$C_9H_{11}O_2NS_2$　計算値 N 6.11，実験値 N 6.32.

2-Carboxymethylsulfonylcyclohexenothiazole (IV)　2-carboxymethylmercaptocyclohexenothia-

2) H. Erlenmeyer, M. Simon : Helu. Chim Acta **25**, 362 (1942).
3) W. J. Croxall et al. : J. Am Chem. Soc., **75**, 5419 (1953).

zole 1 g を 10% の水酸化ナトリウム水溶液 10 cc にとかし，放置すると間もなく糊状となる．このものは水によくとけ．1：1 塩酸を加えると析出物を得るが mp 124° を示す．この結果から糊状の生成物は (III) のナトリウム塩であると認めた．このものの 1 g を水 7 cc にとかし，30% 過酸化水素水 3 cc を加え，55～60° で 3 時間水浴上に加温する．減圧下に蒸発し，放置すれば結晶を析出する．このものはエタノール，アセトンに可溶，ベンゼンに不溶である．5% 酸性炭酸ナトリウム水溶液で発泡する．mp 155°

$C_9H_7O_2NS_2$ 計算値 N 5.49, 実験値 N 5.45.

2-Hydroxycyclohexenothiazole (V) (A) 2-carboxymethylmercaptocyclohexenothiazole 5 g を氷酢酸 40 cc にとかし，30% 過酸化水素水 4 cc 加え，60° で 2 時間加温する．冷却後，硫化水素を通じ余剰の過酸化水素を分解する．これを減圧下に濃縮し，更に水を加え再び減圧下に約 2～3 cc までに濃縮する．これを冷却放置すると，結晶を析出する．希エタノールから再結晶する．mp 136～137°

C_7H_9ONS 計算値 N 9.03, 実験値 N 8.78.

(B) 2-caroboxymethylmercaptocyclohexenothiazole 1 g を氷酢酸 10 cc にとかし 30% 過酸化水素水 1 g 加え，常温で 1 週間放置する．硫化水素を通じてから減圧下に濃縮し，冷却放置すると，結晶を析出する mp 137。(A) と混融の結果融点降下を示さない．

Summary

Although it has been reported that the synthesis of 2-Hydroxycyclohexenothiazole was made recently, there is no report on the synthesis of the Compound from its 2-mercaptosubstituent. The authors then synthesized the 2-mercapto substituent and could obtain 2-Hydroxycyclohexenothiazole by oxidation and desulfuration.

各種"石松子"の形態

桜井久一，野村恒子，岩本昌子

Kyuichi SAKURAI, Tsuneko NOMURA, Masako IWAMOTO: Morphologie der japanischen, sogenannten "Lycopodium" Arten mit 2 Tafeln

石松子の形態は凡て四面体で底面は稍球形をなし，その上に立てる三面体は各面扁平で且つ網眼を具えている．この網眼は隆起した線であるがこの網眼の模様を 2 つに分けることが出来る．即ち 1 つは孔紋 (Tuepfeln) を有するものであり，他は網紋 (Netz) を示すものである．

現在の日本領土内に於ける Lycopodium 属の植物は 15 種でこれを子嚢穂を生ずるものと然らざるものとに分けると次の如くになる．

I. 子嚢穂を生ずるもの．

1.	ヒカゲノカツラ	L. clavatum L.
2.	ミヤマヒカゲノカツラ	L. alpinum L.
3.	タカネヒカゲノカツラ	L. nikoense F. S.
4.	アスヒカツラ	L. complanatum L.
5.	スギカツラ	L. annotinum L.