

Title	Thiazole誘導体の紫外可視吸収スペクトル(予報)
Sub Title	Studies on the ultraviolet and visible absorption spectra of some thiazole derivatives.
Author	石原, 政雄(Ishihara, Masao) 山本, 有一(Yamamoto, Yuichi) 多田, 敬三(Tada, Keizo) 大森, 明子(Ōmori, Akiko) 池田, 貴美子(Ikeda, Kimiko) 喜多, 登代子(Kita, Toyoko) 中村, 春美(Nakamura, Harumi)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1960
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.5 (1960.) ,p.1- 5
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000005-0001

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.

Thiazole 誘導体の紫外可視吸収スペクトル (予報)

石原政雄, 山本有一, 多田敬三, 大森明子
池田貴美子, 喜多登代子, 中村春美

Masao Ishihara, Yuichi Yamamoto, Keizo Tada

Akiko Ōmori, Kimiko Ikeda, Toyoko Kita, Harumi Nakamura : Studies on the ultraviolet and visible absorption spectra of some thiazole derivatives.

thiazole 誘導体の吸収スペクトル的研究は現在迄のところ, 意外に少ないようである, 先に石館, 山本は種々の thiazole 誘導体を合成し, その化学構造と抗菌力との関係を論じているが,¹⁾ 今回著者等はそれ等の吸収スペクトルと, 構造との関係を論ずる目的で, 先に山本が合成した化合物を中心として, これに新たに合成を追加し, 自記記録式分光光電光度計を使用して, isopropanol を溶媒として先ずそれ等の紫外, 可視部の吸収スペクトルを測定した. 本研究は現在続行中であるが, 今迄に一部ではあるが若干の知見が得られたのでこれを予報として報告することとした. なお実験を追加してこれを学会誌に発表する予定である.

実験はすべて室温で行ない, 機器は日立 EPS-2 型を使用した. Isopropanol は「小宗」試薬一級を酸化カルシウムで脱水後 Bel-Henniger 精留管を用いて精留し 81~82°C の留分を集め, 吸収スペクトルを取つて, その純度を調べた. Cut off は 210 mμ である. なお A.E.Ruehle は thiazole をエタノール溶媒で吸収スペクトルを測定しているが,²⁾ 著者等は安定性が良いのと精製が容易な点および被検物質に対する溶解性が良い点を考慮して Isopropanol を選んだ.

測定の対象とした thiazole は大別して, 2, 4, 5 位に置換基を有する 2-amino-thiazole と, 5 位に置換基を有する 2-hydroxy-4-methylthiazole である.

(I) 2-amino-thiazole 誘導体

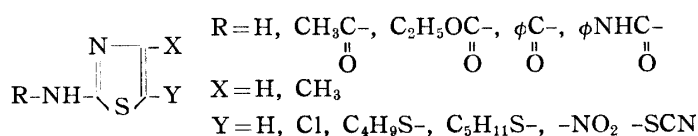


Table 1 にこれ等の物質の吸収スペクトルの λmax と εmax を示す. なお*は一応 210 mμ 付近まで測定したが, 尚曲線が上昇し, その Peak が 210 mμ 以下で測定不能であるもの, **ははっきりとした Peak を示さず, また濃度を増加させても Peak が増大せず, ただ“肩”として見られるものである.

Table 1 から次のようなことがいえると思われる.

- 1) 2位に amino group を導入すると λmax が約 17 mμ 深色移動しかつ濃色効果もかなり大きく現われる.
- 2) 4位に methyl group を導入すると一般的にいつて約 5 mμ 深色移動する. 但し 2-amino

1) 石館守三, 山本有一: 薬誌 72, 1017, 1020, 1124(1952), 73, 9314, 938(1953).

2) J. Am. Chem. Soc., 57, 1887 (1935).

Table I. $\text{RHN}-\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}-\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \\ \text{Y} \end{array}$ 型 thiazole の λ_{max} と ϵ_{max}

	R	X	Y	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}		R	Y	X	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}
A	H	H	H	{ <220 257	{ * 7,000	B	CH ₃ CO	CH ₃	NO ₂	{ 240 344 (420)	{ 7,000 11,100 不明瞭
	H	CH ₃	H	{ <220 258	{ * 4,750		CH ₃ CO	H	ϕ CO	{ 228 284	{ 10,900 14,900
B	CH ₃ CO	H	H	{ <220 266	{ * 7,900	C	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	H	{ <220 263	{ * 7,920
	CH ₃ CO	CH ₃	H	{ <220 273	{ * 8,120		C ₂ H ₅ OCO	H	NO ₂	{ 230 342 422	{ 6,200 9,160 5,120
	CH ₃ CO	H	Cl	{ <220 276	{ * 10,000	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	NO ₂	{ 236 346 422	{ 6,720 11,600 1,200	
	CH ₃ CO	CH ₃	Cl	{ <220 277	{ * 6,880		C ₂ H ₅ O	CH ₃	SCN	{ <220 276	{ * 9,280
	CH ₃ CO	H	SC ₄ H ₉	{ <220 286	{ * 9,650	D	ϕ NHCO	CH ₃	H	{ <220 275	{ * 3,200
	CH ₃ CO	H	SC ₅ H ₁₁	{ <220 286	{ * 9,780		ϕ NHCO	CH ₃	SCN	{ <220 286	{ * 230,400
	CH ₃ CO	H	SCN	{ <220 279	{ * 10,200	E	ϕ CO	CH ₃	SCN	{ <232 295	{ 1,200 14,900
	CH ₃ CO	CH ₃	SCN	{ <220 282	{ * 9,520						
	CH ₃ CO	H	NO ₂	{ 235 340 (420)	{ 6,920 11,560 不明瞭						

Ref. Thiazole²⁾ (Ethanol) 200 4,000

体, 2-acetamido-5-chloro 体ではほとんど深色効果があらわれない. また両者共にかえつて淡色効果を示す. その他のものについては, 僅かながら濃色効果が見られる.

3) 2-amino group を 2-acetamido group (CH₃CONH) に変えると, 4 位に methyl group のないものについては約 9 m μ 深色移動するが吸収の強さにはほとんど変化がない. これに対して, 4 位に methyl group を有するものについては約 15 m μ 深色移動し, かつ濃色効果がいらいじるしい. しかし何れにしてもベンゼン置換体の場合と異なっている. すなわちアニリンをアセトアニライドにすると, 吸収極大は殆んど消失するということと全然異なつた現象である.

4) 2-acetamido 体の 5 位に入れた置換基の効果は, その group 内に N の孤立電子体に共役する二重結合を有するものと有しないものとは多少異なっている.

4-1) 二重結合を有する group

a) benzoyl (R-C-) 17 m μ 深色移動し, かつ濃色効果も著しい. また 220 m μ 以下にあつた

測定不能の極大は 228 m μ のところに深色移動する.

b) nitro group 220 m μ 以下の短波長部の吸収が 235 m μ に移動してまた 266 m μ (4メチル体は 344 m μ) に約 71~73 m μ 深色移動し, 濃色効果もかなり大きい. さらに 420 m μ 付近に不明瞭な Peak があらわれて来る.

4-2) 二重結合を有しないが, 孤立電子体を有するもの

a) chloro group 10 m μ 深色移動する.

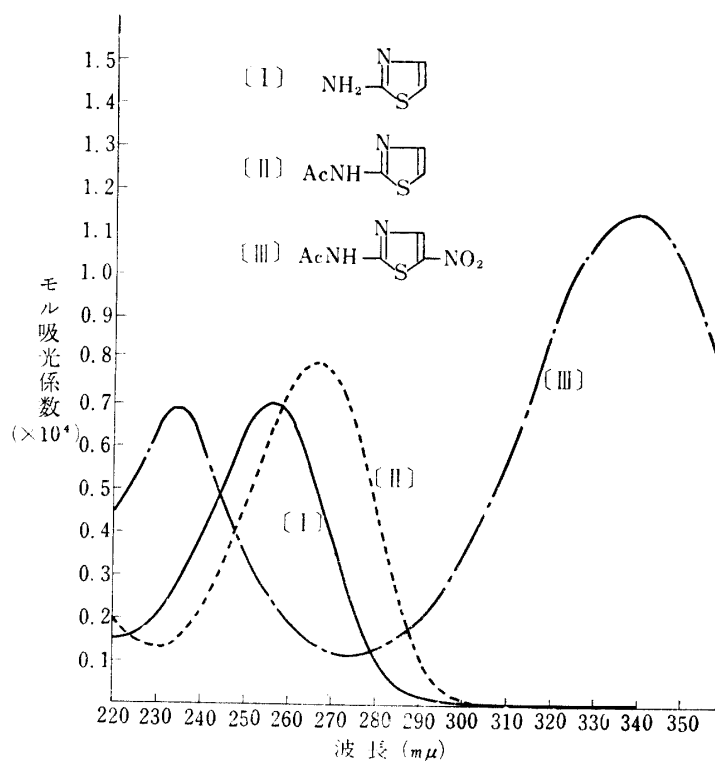


Fig. 1. 4位にメチル基を有しない Thiazole 誘導体の紫外可視吸収曲線

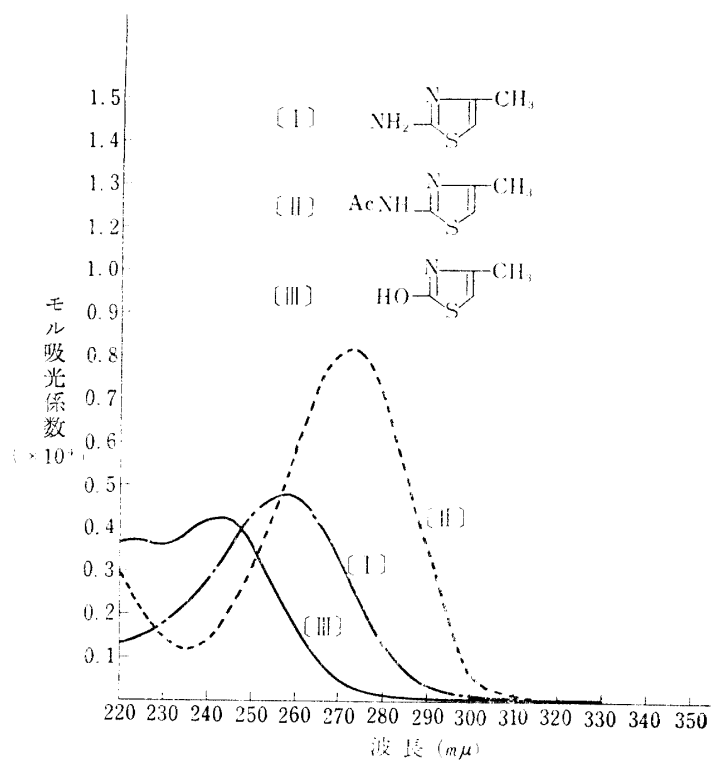


Fig. 2. 4位にメチル基を有する Thiazole 誘導体の紫外可視吸収曲線

- b) thiocyano group 13 m μ 深色移動させ，濃色効果を僅か有する。
- c) alkylthio group 20 m μ 深色移動させ，濃色効果を僅か有する。また alkyl の種類では butyl と pentyl とでは実質的に差が見られない。なお 220 m μ 以下の測定不能の極大は a. b. c の何れの場合も 220 m μ 以上の測定可能域に現われて来るには到らない。
- 5) 2-acetamido group を 2-ethoxycarbonylamino group (C₂H₅OCO-NH-) に代えると約 10 m μ 浅色移動する。(2-amino 体と比較すれば 5 m μ 深色移動している)。
- しかるに 5-nitro 体においては 420 m μ 付近にあつた不明瞭な極大は 422 m μ にかなり強い吸収となつて出現する。また他の 2 個の Peak は 2~4 m μ 浅色移動するだけである。
- 6) 2-acetamido group を 2-(3-phenyl ureido) group (ϕ NHCONH-) に代えても Peak の深色移動は僅かであるが，非常に強い濃色効果をあたえる(約 3 倍となる)。
- 7) 2-acetamido group を 2-benzamido group (ϕ CONH-) に代えると一例だけ(5-thiocyano 体)であるが深色，濃色効果共にかなり著しい。

(II) 2-hydroxy-4-methylthiazole 誘導體

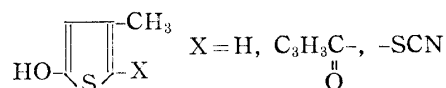


Table 2 に結果をまとめた。未だ実験例が少なくはつきりしたことはいえないが Table II より次のことがいえよう。すなわち何れも 4-methyl 体についてであるが，5 位に thiocyano, butyryl, を導入すると深色および濃色効果があらわれる。

また 4 位の amino group と hydroxy group のチアゾール核に対する効果は，アルコールを溶媒としているという溶媒効果を考慮すべきではあるが，一応，後者の方が深色効果はずつと少ないということがわかつた。この相違はアニリンとフェノールとの関係と同様である。

Table II

X	λ_{max}	ϵ_{max}
H	{ 224 244	4260
C ₃ H ₇ CO	{ <220 301	* 9400
SCN	261	6120

なお最後にこれ等のスペクトルの代表的なものを，4 位に methyl 基のないものと，4 位に methyl 基のあるものについて，それぞれ Fig. 1 と Fig. 2 にかかげた。

Summary

The authors have determined the visible and ultra violet absorption of various derivatives of thiazole with the use of recording spectrophotometer.

These derivatives had amino-, acetamido-, benzamido-, ethoxycarbonylamino-, 3-phenylureido- and hydroxy group at the 2 position, methyl group at the 4 position and nitro-, thiocyano-, alkylthio and chloro group at the 5 position of thiazole respectively. Isopropanol was employed as a solvent. As the result it was found that all derivatives have more or less bathochromic effect or hypochromic effect by introducing the

above substituents. In this paper only results obtained up to date are described and the discussion on the relation of their synthesis, reaction, structure and absorption spectra will be reported later. Further study are now being continued.

アセチルサリチル酸アルミニウムの薬剤学的研究

(第二報)

今岡キク子, 金子明子

A pharmaceutical study of aluminium acetylsalicylate

Kikuko IMAOKA, Akiko KANEKO

前報¹⁾でアセチルサリチル酸アルミニウムとアセチルサリチル酸の重量変化, 純度および安定度試験, 配合変化等を比較検討して報告したが, 今回は人工胃液および人工腸液による溶解, 加水分解試験, また尿中排泄試験について報告する.

I 人工胃液および人工腸液による溶解および加水分解試験

この実験に際して, 人工胃液中のペプシン, 人工腸液中のパンクレアチンが抽出剤としてのクロロホルムと乳化し, 検液の調製が不可能となつたので, この際は液性が主なる要素と考えられるため, 両者を除いて実験を行なつた.

実験 1. 検体各 0.5 g に人工胃液 200 cc 宛を混じ, 37° の恒温槽中でときどき揺動し, 30分, 1時間, 2時間後においてとり出し, その溶解状態をみると, アセチルサリチル酸は約30分で全溶し, アセチルサリチル酸アルミニウムは2時間後においてもなお不溶解物を認めた. これらの液を濾過し, 各濾液 40 cc について定量測定を行なつた. すなわちアセチルサリチル酸は第1報の定量方法 1. により, アセチルサリチル酸アルミニウムは実験方法 2. に準じた. その結果を Table I に示す.

Table I

			30 分 後	1 時間後	2 時間後
人 工 胃 液	アセチルサリチル酸	A	97.48	96.94	95.06
		S	1.50	2.18	2.79
		A + S	98.98	99.12	97.85
液	アセチルサリチル酸アルミニウム	A	43.55	48.96	58.70
		S	1.50	2.39	3.07
		A + S	45.05	51.35	61.77

A : アセチルサリチル酸 S : サリチル酸

実験 2. 検体各 0.5 g に人工腸液 200 cc 宛を混じ, 37° の恒温槽中でときどき揺動し, 30分 1時間, 2時間後においてとり出し, その溶解状態をみると, アセチルサリチル酸は約5分で全溶し, アセチルサリチル酸アルミニウムは2時間後においてもやはり不溶解物を認めた. しかし人工胃液の場合よりも溶解度は大であつた. これらの液を濾過し, 各濾液 40 cc に 1 n-塩酸約 8 cc を加えて中和し (CO₂ の発生をみなくなるまで), そして実験 1. と同様に定量を行ない, その