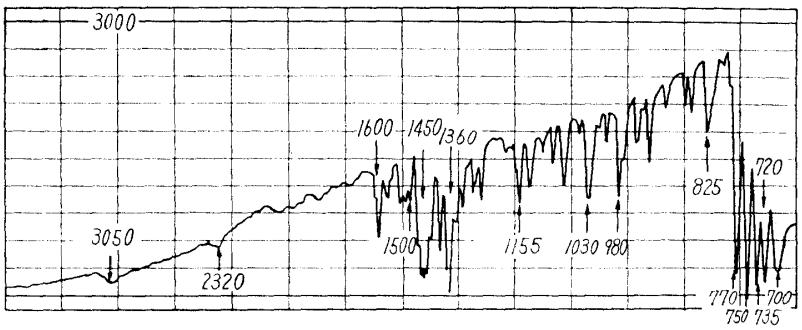
慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	Thiazole誘導体の研究(II) : 2-Phenylthioureido-4-methylthiazoleの無水酢酸による分解反応等について
Sub Title	Studies on thiazole derivatives (part II) : decomposition of 2-phenylthioureido-4-methyl-thiazole with glacial acetic acid and others.
Author	中村, 春美(Nakamura, Harumi) 与田, 玲子(Yoda, Reiko) 磯野, 真知子(Isono, Machiko) 山本, 有一(Yamamoto, Yuichi)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1964
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.8(1963)/9(1964) ,p.44- 46
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000008-0044

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.

IR Spectrum of Substance C.



を合成して同定する他はなく目下研究中である。またDは遮光した場合のみにかなり多く生ずる物質で IR をとつて見たが今の所一寸見当がついていない。

終わりに IR をとつて下さつた本学助手浅川学士，また元素分析を御助力賜つた東大薬学部，木村，野沢両氏に深謝します。

Summary

Phenanthrenequinone was reacted with a large excess of benzylamine without solvents under refluxing or allowing to stand at a room temperature. As the consequence, it gave 2-phenyl-phenanthroxazole and the other three substances. The latter three substances were pale yellow crystals with a melting point of 188～189°C, white crystals with a melting point of 142.5～143.5°C and dark brown powder which was not melted even above 300°C. In these experiments, the quinone was not recovered at all. Neither quinhydrone-type compound nor benzylaldehyde was isolated, though, G. M. Joffe reported that the two compounds were obtained together with 2-phenylphenanthroxazole and phenanthroxazine by the reaction of phenanthrenequinone with a rmall excess of benzylamine in benzene under pressure.

Thiazole 誘導体の研究 (II)

2-Phenylthioureido-4-methylthiazole の無水酢酸による分解反応等について

中村春美，与田玲子，磯野真知子，山本有一

Studies on Thiazole Derivatives : (Part II)

Decomposition of 2-Phenylthioureido-4-methyl-thiazole with Glacial acetic acid and Others.

Harumi NAKAMURA, Reiko YODA, Machiko ISONO, Yuichi YAMAMOTO

2-isothiocyano-4-methylthiazole〔I〕の合成法については Chart I に示す (a)～(f) 等の経路が考えられる。著者等は，thioureido 誘導体の分解反応 (a) (b) (c) のうち，本報において，(a) および (b) 経路の反応の結果の一部を報告する。

Chart I

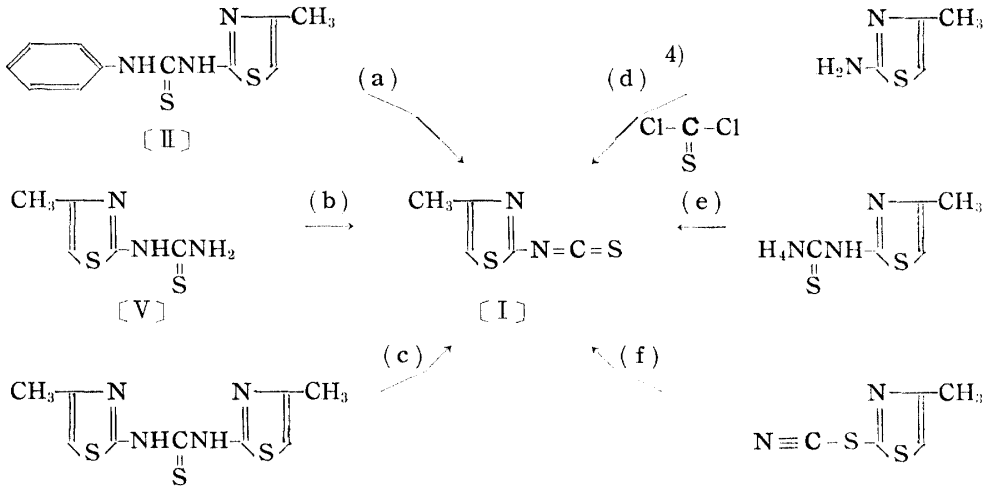
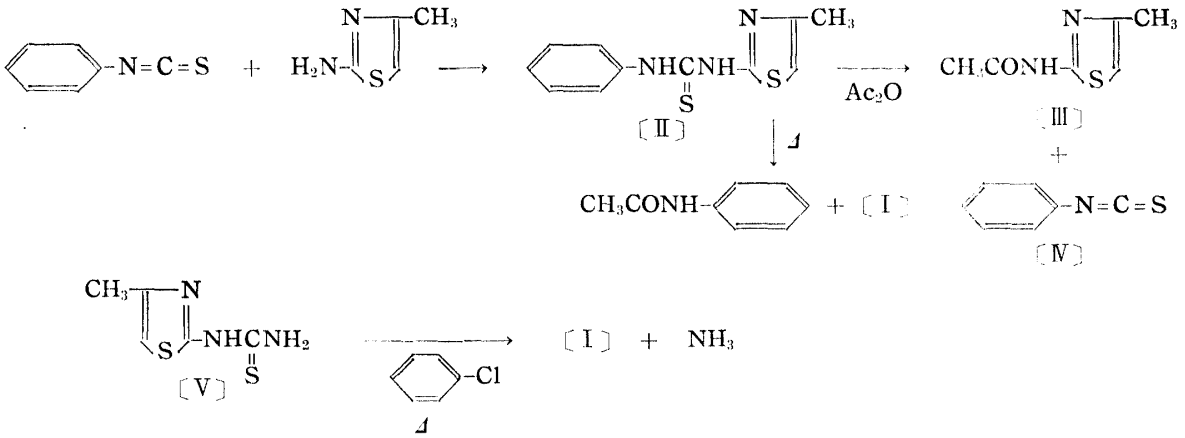


Chart Ⅱ



(a) 経路のうち，2-phenylthioureido-4-methylthiazole〔Ⅱ〕[1] の無水酢酸による加熱分解物を温水にあけた後，ただちに水蒸気蒸留すると，留出液には淡黄色油状物質が沈殿し，残留液からは，橙黄色板状晶と，白色の針晶が析出する。いずれの結晶も，熱水より再結晶でき，mp 134°C の白色針晶をあたえる。定性的に N と S を含有し，IR スペクトルは，1696 cm^{-1} にカルボニルの強い吸収を示し，3200 cm^{-1}, 1450 cm^{-1} に NH 伸縮，1430 cm^{-1}, にメチル変角を示すので，既知 2-acethylamino-4-methylthiazole〔Ⅲ〕ではないかと考え，混融試験の結果融点降下を示さず，また〔Ⅲ〕の IR スペクトルと一致した。Chart Ⅱ に示すように，淡黄色油状物質は，phenylisothiocyanate〔Ⅳ〕ではないかと考え，乾燥，蒸留すると沸点 115°C であり，IR スペクトルは〔Ⅳ〕のスペクトルと一致した。この分解反応では -N=C=S はベンゼン環につき〔Ⅰ〕は得られなかつた。

(b) 経路の 2-thioureido-4-methylthiazole〔Ⅴ〕[2,3] の熱分解は，常法にしたがいモノクロロベンゼン中で加熱還流したが，定性的アンモニアの発生をみたが，原料〔Ⅴ〕の回収に終わり

1) 宇野等： 薬誌，**80**, 1017 (1960).
2) R. L. Sperry et al.： CA **43**, 5425 (1949).
3) 宇野等： loc cit
4) O. E. Schultz： Arch. der Pharm. **295** 146 (1962).

実験の部で示した条件では，IR スペクトルで芳香族イソチオシアナート特有の 2130～2040 cm^{-1} に吸収を示す物質は得られなかつた。アンモニアを定量的に分析し，反応条件を検討した結果は，Chart I の他の経路の実験とあわせて，おつて発表する予定である。

終りにのぞみ，本実験に協力された栗田操，桐野雅子，阿部紀美学士，ならびに，赤外吸収スペクトルの測定にあたられた本学薬品分析化学教室浅川清子学士に厚く感謝します．

実　験　の　部

2-Phenylthioureido-4-methylthiazole〔II〕の無水酢酸による分解反応　〔II〕20 g (0.08 mol) に無水酢酸 25 g (0.24 mol) を加え，油浴中で徐々に加熱 20 分還流する．結晶〔II〕は完全に溶解，反応液は赤色となる．温水 150 ml の中に反応液をあけ，ただちに水蒸気蒸留を行なう．留出液には，淡黄色油状物質が沈殿し，残留液には橙黄色板状晶と，白色の針晶が析出する．いずれの結晶も熱水より再結晶でき，mp 134°C の白色針晶となる．定性的に **N** と **S** を含有し，**IR** スペクトルは既知 2-acethylamino-4-methylthiazole〔III〕のスペクトルに一致し，混融の結果融点降下をしない．留出液は無水硫酸ナトリウムで乾燥後蒸留 bp 115°C, **IR** スペクトルは既知 phenylisothiocyanate〔IV〕に一致する．

2-thioureido-4-methylthiazole〔V〕の熱分解　〔V〕4.4 g を精留した bp 132°C の monochlorobenzene を溶媒として加熱還流する．定性的にアンモニアガスを発生するが，14 時間還流後，溶媒を留去して得た赤褐色の物質は，**IR** スペクトルで isothiocyanate の特異吸収を示さない．エタノールより再結晶するとmp 183～184°C の淡黄色針晶となり，原料〔V〕mp 183～4°C と混融の結果融点降下をしない．

Summary

For synthesizing 2-isothiocyano-4-methylthiazole (I) by decompositive reaction, experiments were made by two processes shown in Chart I: (a) by decompositive reaction of 2-phenylthioureido-4-methylthiazole (II) with glacial acetic acid, and (b) by decomposition of 2-thioureido-4-methylthiazole (V) by heating in monochlorobenzene. As the consequence, as shown in Chart II, 2-acetylamino-4-methylthiazole (III) and phenylisothiocyanate (IV) were obtained by the process (a). By the process (b), however, in spite of qualititative presence of ammonia gas, it resulted in the recovery of the material (V) only. Under experimented conditions employed in the present study, it failed to obtain a compound with an absorption at 2130～2040 cm^{-1} which is peculiar to aromatic isothiocyanate band in the infrared spectra. Results of the qualititative analysis of this ammonia gas, for the investigation of the conditions for this reaction as well as the other processes described in Chart I will be reported later.