

Title	3-(N, N-Dimethylthiocarbamoyl)-2-alkyl (or phenyl) imino-4-methylthiazoleの転位反応
Sub Title	
Author	山本, 有一(Yamamoto, Yuichi) 与田, 玲子(Yoda, Reiko) 岡田, 智子(Okada, Tomoko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1979
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.24 (1979. ) ,p.121- 123
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000024-0124">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000024-0124</a>

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.

予測した。

次に、(8) と (2) をベンゼン中70°で70時間加熱後、反応液を直接、IR スペクトル (サンディッチ法) で測定すると Fig. に示すようにこの反応液のカルボニルによる2つの吸収は、それぞれ(8) と (10) のカルボニルの吸収に一致した。このことから、(8) のチオカルボニル化の際、(8) の酸素と (2) のイオウが交換したことが明らかになった。しかし、この反応液の IR スペクトルによっては、Scheme 3 に示された中間体あるいは中間状態が確認できなかった。

そこで現在、反応液を NMR スペクトルにより追跡、検討中である。

### 3-(N, N-Dimethylthiocarbamoyl)-2-alkyl(or phenyl) imino-4-methylthiazole の転位反応

山本有一, 与田玲子, 岡田智子

[日本薬学会 第99年会 (1979年8月) で発表]

〔目的〕 演者らは、thiazole, 4-thiazoline および thiazolidine の thioureido 誘導体についてその構造と生物学的活性相関の研究を行なっている。今回は、2-phenylamino-4-methylthiazole (1) と N,N-dimethylthiocarbamoyl chloride (2) による Scheme 1 に示す反応で (6) が室温で (7) に転位する機構について報告する。

〔実験・結果〕 2当量の (1) と 1当量の (2) を dry ether 中室温で反応させると、3つの構造異性体 (4) (5) (6) の他に mp 222° の白色結晶 (7) が得られた。化合物 (4) (5) (6) のそれぞれは m/e 277 に M<sup>+</sup> peak を示し元素分析値は C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> に一致する。unexpected compound (7) の M<sup>+</sup> も m/e 277 であった。これらの化合物の構造を Mass fragment pattern, NMR および UV 吸収曲線からそれぞれ確認した。

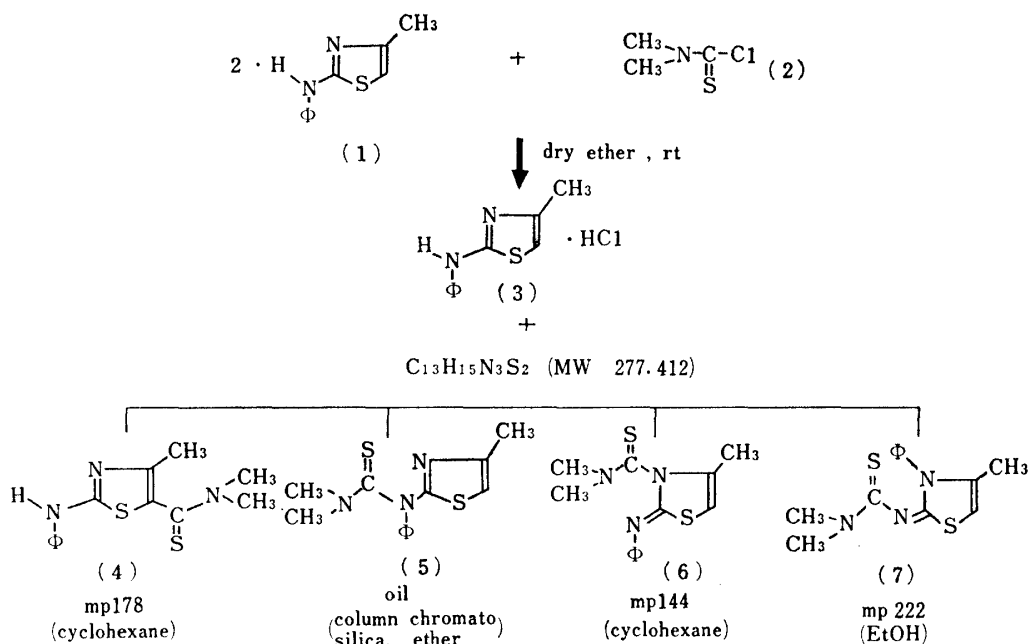
(4) (5) (6) (7) の生成量については、(7) が最も多く、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N のような強塩基を 1当量用い (1) と (2) を当量で反応させた場合、(7) は捕捉できず (4) が最も多く得られることより、(7) の生成にはプロトン (H<sup>+</sup>) が関与していることが考えられる。

化合物 (5) の phenyl 基が methyl 基に置換した (8) を H<sup>+</sup> の存在しない条件下、および H<sup>+</sup> の存在下でそれぞれ 80° で加熱したが、原料回収に終わり転位物は得られなかった。(Scheme 2)

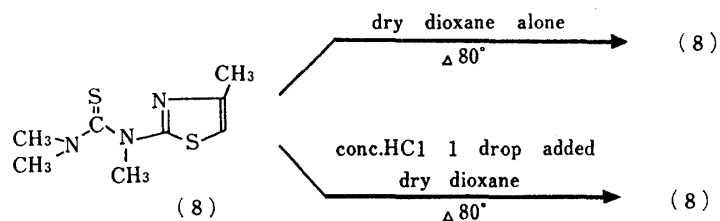
つぎに、化合物 (6) を ether 中 H<sup>+</sup> の存在下室温で攪拌し、TLCによる追跡の結果、直ちに (7) が得られ、10時間後ほとんど全てが転位することがわかった。

この (6) から (7) への phenyl 基の転位機構には、H<sup>+</sup> の必要性から分子内転位が考えられる。

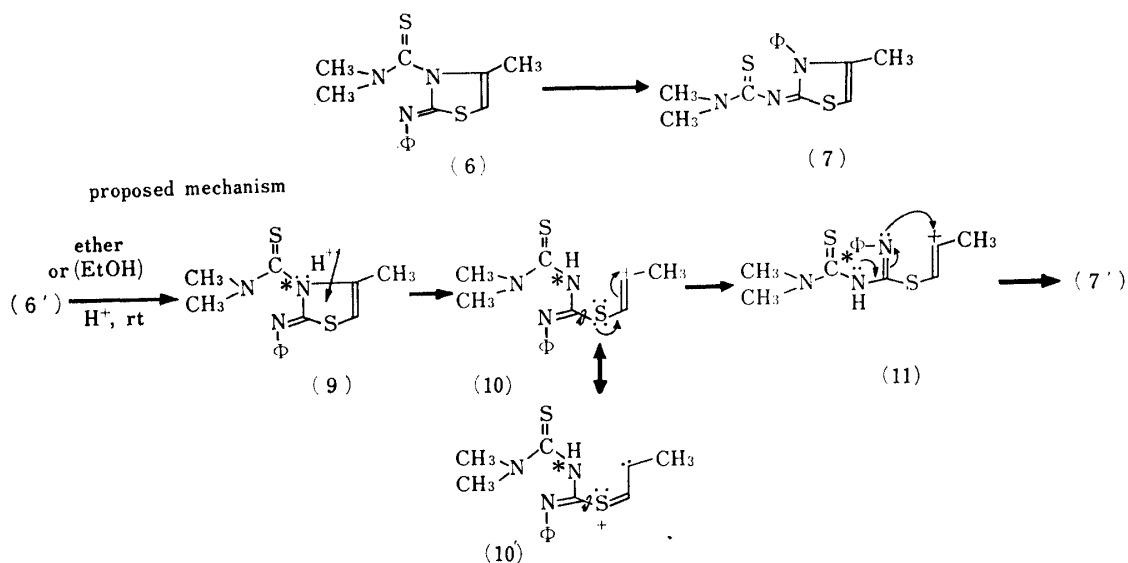
まず H<sup>+</sup> が (6) の thiazoline 環内の N に付加し、環の 3位と 4位の間が開裂し、(10) となる。この (10) は 4位と 5位の間の二重結合のために、(10') のような共鳴構造が可能でこれにより準安定化して、thiazoline 環内の C-S 結合が回転し、phenyl 基置換の 3位 N と 4位 C が再結合して (7) が得られると推定した。



Scheme 1

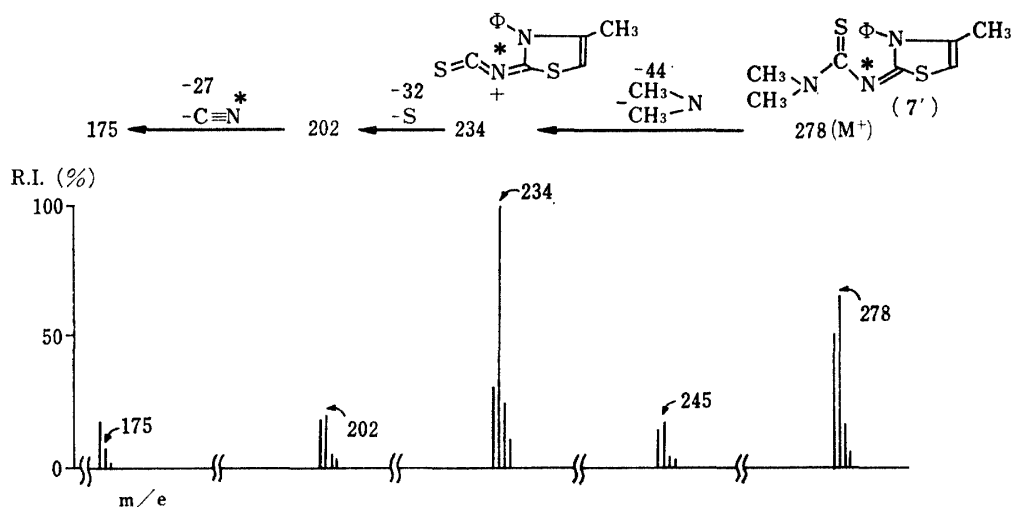


Scheme 2



remarks; \* or (') :  $^{15}\text{N}$  labeled compounds.

Scheme 3

Fig. 1 Mass spectrum of  $^{15}\text{N}$  labeled compound (7')

この推定機構の確認のために、Scheme 3 に示すように (6) の thiazoline 環内の N を  $^{15}\text{N}$  でラベルした (6') を合成し、(6') を  $\text{H}^+$  の存在下 dry ether または EtOH 中で攪拌した。10 時間後、溶媒留去してシリカゲルカラムで (7') を単離し、Low および High Mass 分析を行った。Fig. 1 より、もし  $m/e$  202 からの  $-\text{C}\equiv\text{N}^*$  の脱離が考えられるならば、(7') の N-ラベル化の位置は、thiazoline 環外の N ということが推定された。なお (6') と (7') は  $^{15}\text{N}$ -NMR 測定依頼中であるので、追って検討報告したい。

### 新有機試薬 1,1-ジメチル-3-(4-フェニル-2-チアゾリル) チオウレアによるパラジウムの定量法

与田玲子, 山本有一, 村上悠紀雄

〔日本分析化学会 第27年会 (1978年10月) で発表〕

チオウレアは金属イオンと溶存錯塩をつくることにより古くから分析試薬として利用されてきたが、その誘導体を種々合成し、より選択性のある新しい分析試薬を開発することを目的とし研究しつづけている。今回このタイトルの新化合物を下記の方法で合成し、キレート試薬としての可能性を検討した。

1,1-dimethyldithiobiuret in dioxane に  $\omega$ -bromoacetophenone in dioxane を加え室温で 3 hr 攪拌することによって淡黄色結晶が析出する。粗結晶に水を加え不溶性結晶をとり、再結晶 (EtOH) すると  $\text{mp} 163\text{-}164^\circ$  の 1,1-dimethyl-3-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea が得られる。(山本, 与田, 関根: Chem. Letters (1977) p.p. 1299)

各種の金属イオン原液 1 ml をとり pH 3~4, 6~8, 9~10 に調節し、試薬溶液を金属イオンに対して 1:2 より小過剰加え  $\text{CHCl}_3$  1 ml を加えて 3 分間ふり、その着色を観察した結果、 $\text{Pd}^{2+}$  は酸性域で最も感度がよく (黄色  $2 \mu\text{g/ml}$ )。  $\text{Cu}^{2+}$  も同じくらいの感度であった。(緑色  $5 \mu\text{g/ml}$ )