

Title	N, N-Dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl) thioureaの誘導体について
Sub Title	On the derivatives of N, N-Dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl) thiourea
Author	与田, 玲子(Yoda, Reiko) 山本, 有一(Yamamoto, Yuichi) 村上, 悠紀雄(Murakami, Yukio)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1980
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.25 (1980.) ,p.37- 47
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000025-0037

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.

N,N-Dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea の誘導體について

与田 玲子, 山本 有一, 村上悠紀雄

On the Derivatives of N,N-Dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea

Reiko YODA, Yuichi YAMAMOTO and Yukio MURAKAMI

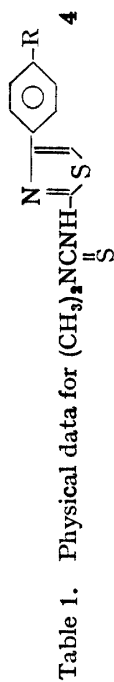
(Received October 1, 1980)

The authors have long been synthesizing various ureido- and thioureido-thiazole derivatives to study systematically on the relationship between the biological activities and their chemical structures, and also studying on the chelate formation of these compounds with metal ions such as Cu, Co, Ni, Pd, *etc.* Authors have previously reported complex formation between palladium ion and various thioureidothiazole derivatives. Among them, N-methyl-N'-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea **1**, N,N-dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea **4a** have previously been reported for its excellent properties as an organic reagent for spectrophotometric determination of palladium. The structures of the Pd-chelate of compound **1** and also of compound **2** have been identified by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance and far infrared spectroscopy. The Pd-chelate complexes of these reagents, however, have certain disadvantages, *e.g.*, only 10~24 nm difference in the maximum absorptions from those of the respective reagents. Thus the excess reagent must be removed prior to photometry. Therefore the author's efforts have been directed towards a new sensitive reagent, the maximum absorption of which appears at sufficiently different wavelength from that reagent itself. First attempts were made to introduce electron-donating groups such as CH₃, Cl and Br or electron-withdrawing *e.g.*, NO₂ in *para*-position of the phenyl ring of compound **4a**. Following four new compounds **4b**—**4e**, N,N-dimethyl-N'-(4-(*p*-methyl)phenyl-2-thiazolyl)thiourea **4b**, N,N-dimethyl-N'-(4-(*p*-chloro)phenyl-2-thiazolyl)thiourea **4c**, N,N-dimethyl-N'-(4-(*p*-bromo)phenyl-2-thiazolyl)thiourea **4d**, N,N-dimethyl-N'-(4-(*p*-nitro)phenyl-2-thiazolyl)thiourea **4e** were synthesized, which are new compounds according to the author's literature survey. We wish to report synthesis method and spectral data for these compounds.

緒 言

著者らはチオ尿素が Fe(III) などと溶存錯体をつくり、他の重金属イオンとの分離に古くから用いられていることに基づき金属イオンと反応し呈色するような優れた新有機試薬を見出す目的で研究を行なっている¹⁾。合成された数多くの誘導體のうち既に N-methyl-N'-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea **1**²⁾, N,N-dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea **4a**³⁾ はパラジウムの吸光度定量法の新有機試薬として優れているので報告した。また化合物 **1** および N,N-dimethyl-N'-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea **2** のパラジウム錯体を合成し⁴⁾、質量分析(Mass), nuclear mag-


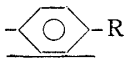
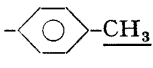
- 1) 山本, 堀内, 与田, 久保, 村上: 共立薬科大学年報, **18** (1973) 64~79.
- 2) 八木, 堀内, 与田, 山本, 村上: 日本化学会誌, (1975) 831~835.
- 3) 山本, 与田, 関根: Chem. Letters, (1977) 1299.
秋山, 与田, 山本, 村上: 日本分析学会 (第 27 年会) にて発表 (1978).
与田, 秋山, 山本, 村上: 分析化学, **30** (1981) 3号 160.
- 4) 山本, 与田, 関根, 大坂, 村上: 共立薬科大学年報, **22** (1977) 29~42.

Table 1. Physical data for $(\text{CH}_3)_2\text{NCNH}-\text{S}$

R	Compound No.	mp Recrys. solvent	Appearance	Rf value*	Formula and MW	Elemental Analysis Calcd. (%) (found %)			UV $\lambda_{\text{solvent}}^{\text{max}}$ nm(ϵ)	
						C	H	N	CHCl ₃	MeOH
CH ₃	4 b	187~9°C EtOH	white needles	0.62	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ S ₂ 277.412	56.29 (56.27)	5.45 5.61	15.15 15.01	268(24,900) 335(5,800)	238(23,000) 274(18,500) 330(12,300)
Cl	4 c	180 MeOH	yellow needles	0.62	C ₁₂ H ₁₂ N ₃ ClS ₂ 297.830	48.39 (48.16)	4.06 4.09	14.11 14.05	270(23,500)	241(21,600) 273(18,600) 322sh(8,300)
Br	4 d	175~7 EtOH	white needles	0.62	C ₁₂ H ₁₂ N ₃ BrS ₂ 342.281	42.11 (42.02)	3.53 3.44	12.28 12.21	271(28,900)	242.5(24,700) 274(21,900)
NO ₂	4 e	223~6 DMSO-H ₂ O	orange powder	0.61	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ S ₂ 308.382	46.74 (46.47)	3.92 3.81	18.17 17.46	268(18,740) 290sh(14,200) 350(14,500)	323 sh(9,900) 232(20,470) 263(17,200) 285sh(14,200) 336(14,200)

Abbreviation: sh; shoulder * Developing agent : acetone : chloroform = 1 : 2.

Table 2. $^1\text{H-NMR}$ chemical shifts of **4b**—**4e** (in DMSO-d_6 solvent)

Compd. No.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$			NH	
4b	3.27 s 6H	7.05 1 H	7.15~7.79 m 4H	11.80 b 1H	2.27 s 3H
4c	3.33 s 6H	7.29 s 1H	7.44 7.88 2 H 2H	8.40 b 1H	—
4d	3.37 s 6H	6.95 1 H	7.40~7.70 m 4H	not appear	—
4e	3.34 s 6H	7.63 1 H	8.01~8.26 m 4H	11.50 b 1H	—

Abbreviation; s: singlet, m: multiplet, b: broad.

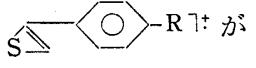
物 **4b**—**4e** のそれは Table 1 に示すように 268~271 nm に極大吸収をもちパラ位置換による著しい変化はみられない。

iii) $^1\text{H-NMR}$ について :

DMSO-d_6 溶媒中での化学シフトを Table 2 に示す。化合物 **4b**—**4e** の $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ の化学シフトは δ 3.27~3.37(singlet)に面積強度比 6H を示している。bithiazole, **5a** の $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ に相当するそれは δ 3.13(singlet, 6H) にあり thiouido 誘導体 **4b**—**4e** の方がわずかに低磁場シフトしていることがわかる。

iv) Mass について :

Table 3 に示す Mass データ(()内は相対強度を示す) をみると化合物 **4a**—**4e** はそれぞれの分子量に相当する分子イオンピークを示している。そのうちハロゲン誘導体 **4c**, **4d** は同位元素の存在から2つの主ピークを示す分子イオンピークを与えている。次に thiouido 誘導体の特徴的な分子イオンピークから、チオール基の脱離に相当する $([\text{M}^+-\text{SH}])$ ピークが **4a** (相対強度 17.9%) そして **4b**—**4e** では 4~8% だが出現している。また、分子イオンピークからジメチルアミノ基の脱離 $([\text{M}^+(\text{CH}_3)_2\text{N}])$ に相当する相対強度の強いジメチルアミノ誘導体に特有なベースピークが化合物 **4a**—**4e** にそれぞれみられる。

今回の化合物 **4a**—**4e** でチアゾール環 4 位にフェニル基およびパラ位置換フェニル基を導入したことが特徴的であるがこれらの化合物に特有の  が **4e** を除いて非常に強いピークとして出現している。それらの中、ハロゲン化合物 **4c** では m/e 170(21.9), m/e 168(56.9) に2つのフラグメントピークがみられる。クロロの安定同位体の存在⁵⁾ は ^{35}Cl 100%, ^{37}Cl 32.5%, プロモのそれは ^{79}Br 100%, ^{81}Br 98.0% と言われている。著者らの化合物 **4c** のフラグメントピーク m/e 168 の相対強度を 100 とし m/e 170 のそれと比較して 38 となりほぼ前記のクロロの同位体存在量 32.5% と誤差範囲内で一致すると考えられる。一方プロモ体 **4d** のフラグメントピークは m/e 214(45), m/e 212(45) であり、その同位体の存在量は m/e 214, 212 と同一量で、上記のプロモ同位体存在量と良く一致していることがわかる。 m/e 88 は $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{C}=\text{S}$ のピーク

5) 有機化合物のスペクトルによる同定法: 荒木, 益子訳 (東京化学同人) 9 page.

Table 3. Mass spectral data for 4a-4e [m/e, (Relative intensity, %)].


Compd.No. (R)	M ⁺	M ⁺ -SH	M ⁺ -(CH ₃) ₂ NH	 -R ⁺ (CH ₃) ₂ NCS
4a (H)	263 (73.6)	230 (17.9)	218 (base)	186 134 (27.4) (61.3)
4b (CH ₃)	277 (23)	244 (8)	232 (base)	148 88 73 72 71 57 45 44 (44.8) (71.3) (6.9) (8.0) (4.6) (8.0) (16.1) (28.7)
4c (Cl)	299 297 (11.9) (26.9)	264 (7.2)	254 252 (55.8) (base)	170 168 88 73 72 71 57 45 44 (21.9) (56.9) (74.1) (6.8) (2.0) (3.9) (3.7) (10.2) (15.1)
4d (Br)	343 341 (10.4) (9)	310 (4)	298 296 (base) (92.2)	214 212 88 73 72 71 57 45 44 (45) (45) (71) (7.8) (—) (7.8) (31.2) (49.4)
4e (NC ₃)	308 (15.3)	275 (5.4)	263 (base)	179 88 73 72 71 57 45 44 (3) (78) (1.8) (1.8) (5.4) (5.4) (28.8) (40.5)

Table 4. Absorption maxima and molar absorption coefficient of palladium chelates of reagents proposed by authors.

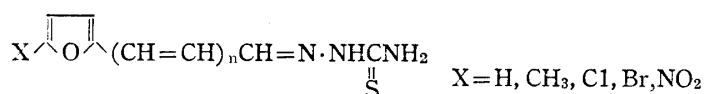
reagents (No.)	absorp. maxi. (nm)	molar absorp. coefficient $\epsilon(\times 10^4)$	date
N-methyl-N'-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea 1	280 320	2.4 1.76	(1975)
N,N-dimethyl-N'-(4-methyl-2-thiazolyl)-thiourea 2	286 326	2.36 1.76	(1977)
N,N-dimethyl-N'-(4,5-dimethyl-2-thiazolyl)-thiourea 3	286 331	2.42 1.94	(1973)
N,N-dimethyl-N'-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea 4a	290 334	3.97 1.97	(1979)
N,N-dimethyl-N'-(4-(<i>p</i> -methyl)phenyl-2-thiazolyl)thiourea 4b	284 336	3.8 1.71	*
N,N-dimethyl-N'-(4-(<i>p</i> -chloro)phenyl-2-thiazolyl)thiourea 4c	291 331	3.76 1.8	*
N,N-dimethyl-N'-(4-(<i>p</i> -bromo)phenyl-2-thiazolyl)thiourea 4d	290 329	4.3 1.93	*
N,N-dimethyl-N'-(4-(<i>p</i> -nitro)phenyl-2-thiazolyl)-thiourea 4e	290 334 365sh	3.81 2.76 1.88	*

Remarks; sh: shoulder of the curve, * : this work

クに相当し、**4a—4e** のそれぞれの化合物において 60% 以上のかかり強い相対強度を示している。
v) キレート形成反応について:

4a のパラジウム吸光光度定量法²⁾と同様な条件 (pH 2, 室温, クロロホルム抽出) 下で新化合物 **4b—4e** もパラジウムキレートを生成した。その極大吸収並びにみかけのモル吸光係数を Table 4 に示した。チアゾール環 4 位のメチル基を, 共役系をもつフェニル基に置換することによって吸収極大が 286 nm から 290 nm へ 4 nm ほど長波長シフトしそのモル吸光係数は 68% 増大することがわかった。更に共役効果を高めるためフェニル基のパラ位に置換基導入を試みた。まず, 電子供与性のメチル基を導入した **4b** は **4a** に比してパラジウムキレート極大吸収が 6nm ほど短波長側に移動している。同様にハロゲン基導入の **4c**, **4b** は **4a** の極大吸収とほぼ同一であり, モル吸光係数はプロモ誘導体がわずかに増大している。一方電子吸引基として代表的なニトロ基を導入した場合もほぼ **4a** のそれと同一である。いずれの化合物のパラジウムキレートも **4a** のそれと比較して著しい変化がみられず置換基導入効果は特に認められなかった。

置換基導入に関連して L.I. Mas'ko ら⁶⁾ は下記に示すフラン環をもつ furfural, furilpentadienal の thiosemicarbazones とパラジウムとの反応で, 分子中のメチン鎖の長さを $n=0$ もしくは 2 としたとき, 共役系の長さに応じ, 生成した錯体 ϵ_{\max} (モル吸光係数) の増大, およびフラン環 5 位を CH_3 , Cl , Br などに置換した場合モル吸光係数の増大がみられ, 逆にニトロ基導入の場合は極端なモル吸光係数の減少がみられ, CH_3 , Cl , Br 基は共役系の長さを増大し, ニトロ基は



6) L.I.Mas'ko et al., Zh. Anal. Khim, **30** (1975) 315~21.

それを短くしていることに相当すると報告している。

一方著者らは **4b** のパラジウムキレートを単離した。橙色の結晶でその融点(分解点)は 261~265°C を示し Fig. 1 に示すように極大吸収 288 nm ($\epsilon=31,900$), 341 nm ($\epsilon=15,000$) を示している。重クロロホルム中での NMR は Fig. 2 に示すように singlet の δ 3.30 はジメチルアミノ基, δ 2.32 はフェニル環のメチル基, δ 6.17 はチアゾール環 5 位プロトン, また, δ 6.99, 7.07, 7.77, 7.85 はフェニル環のオルト, メタ位のプロトンに相当している。低質量分析では MW 659 近辺に分子イオンピークを示し, 更に $(M^+-(CH_3)_2N)$ に相当するピークが m/e 615 にわずかながらみられる。明確にカウント出来る m/e 383 は分子イオンから 276 (試薬分子からプロトン脱離) 脱離したピークに相当すると考えられる。更に, パラジウム脱離で m/e 276 の強いピークを示していることがこれを裏付ける。その後の開裂パターンは試薬 **4b** の開裂パターンに一致し, $(CH_3)_2N^+=C=S$ が基準ピークとなしている。元素分析値は理論値の $C_{26}H_{29}N_6S_4Pd$ に一致し, パラジウムと試薬 **4b** は 1:2 の結合比である。また Fig. 3 に試薬とパラジウムキレート (**4a**, **4a-Pd**-キレート, **4b**, **4b-Pd**-キレート) の赤外スペクトルの吸収を示した。試薬 **4a** の 1545 cm^{-1} , **4b** の 1535 cm^{-1} は δ NH に相当し, パラジウムキレート形成によって消失し, C-N の二重結合に相当する 1478 cm^{-1} (**4a**), 1485 cm^{-1} (**4b**) の吸収がそれぞれ強く出現するものと考えられる。以上のデータからパラジウムと試薬とは 1:2 の組成比を持つことが確認され, パラジウムキレートは下記の構造式と考えられる。

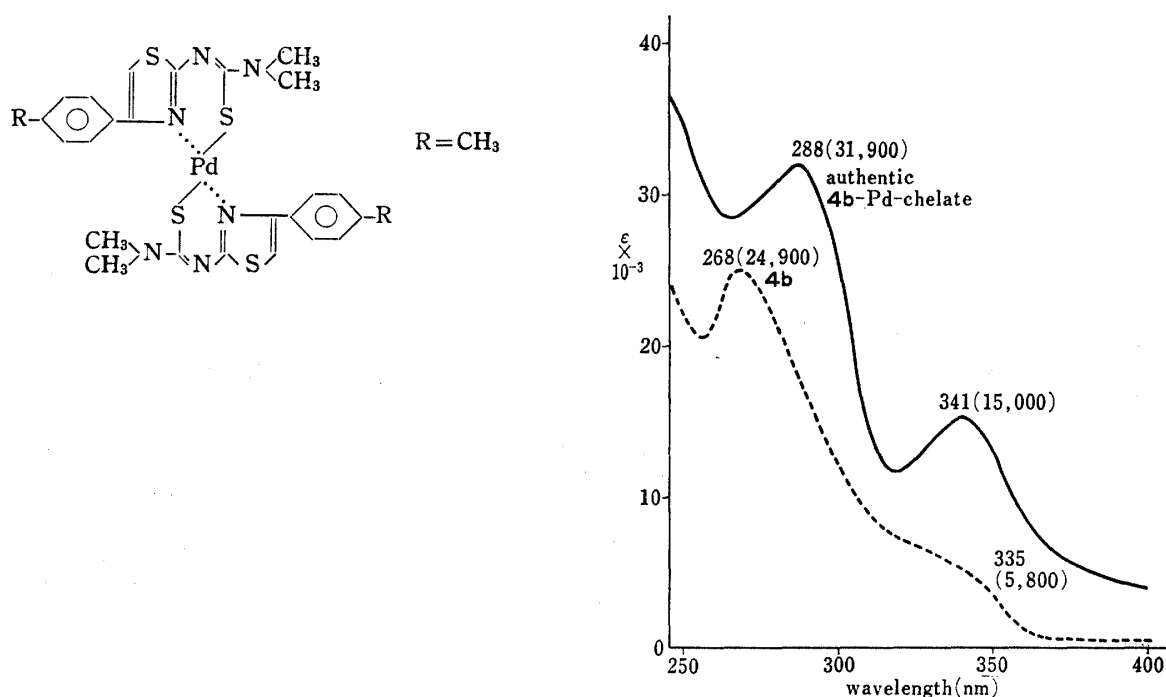


Fig. 1. UV absorption spectra of **4b** and **4b-Pd**-chelate in $CHCl_3$.

終わりにのぞみ, 元素分析を担当された三共株式会社中央研究所の方々および研究の協力をし
て頂いた小口敬子, 岡田智子, 大村昌子女士らに深謝する。

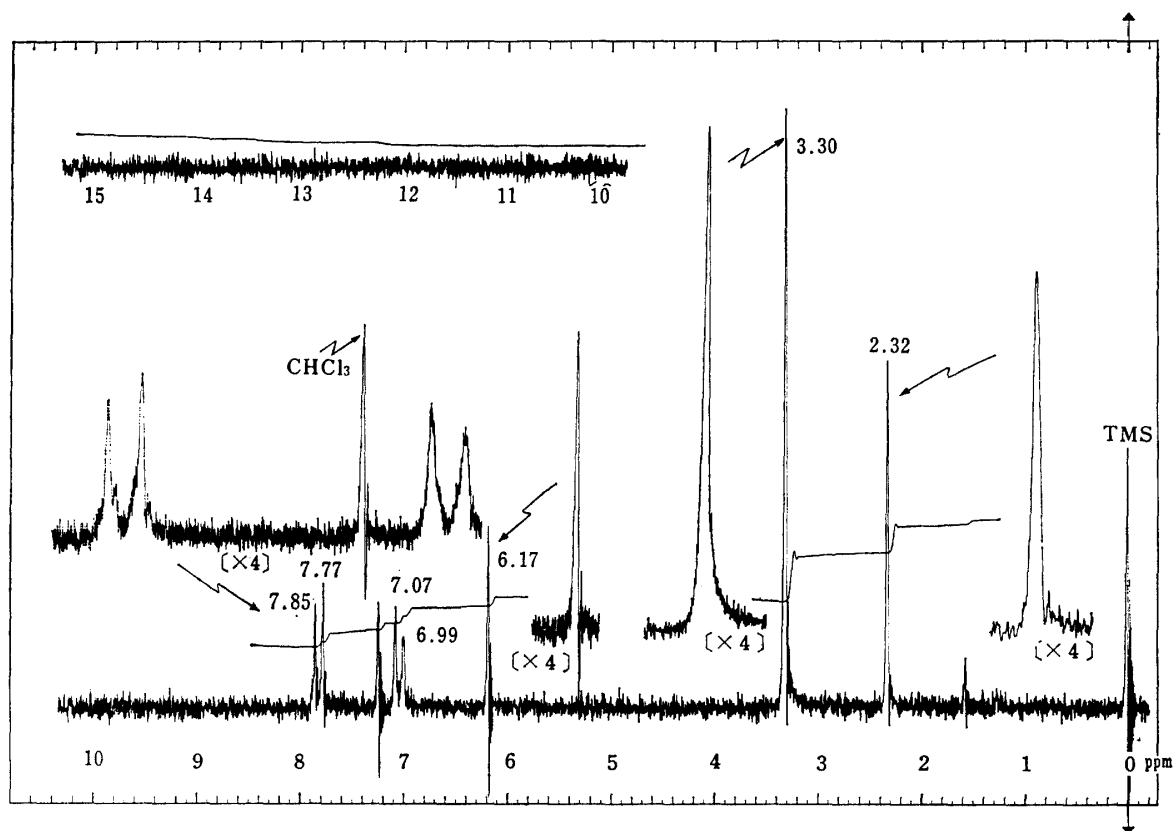


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **4b**-Pd-chelate. (in CDCl_3 solvent, TMS as internal standard).

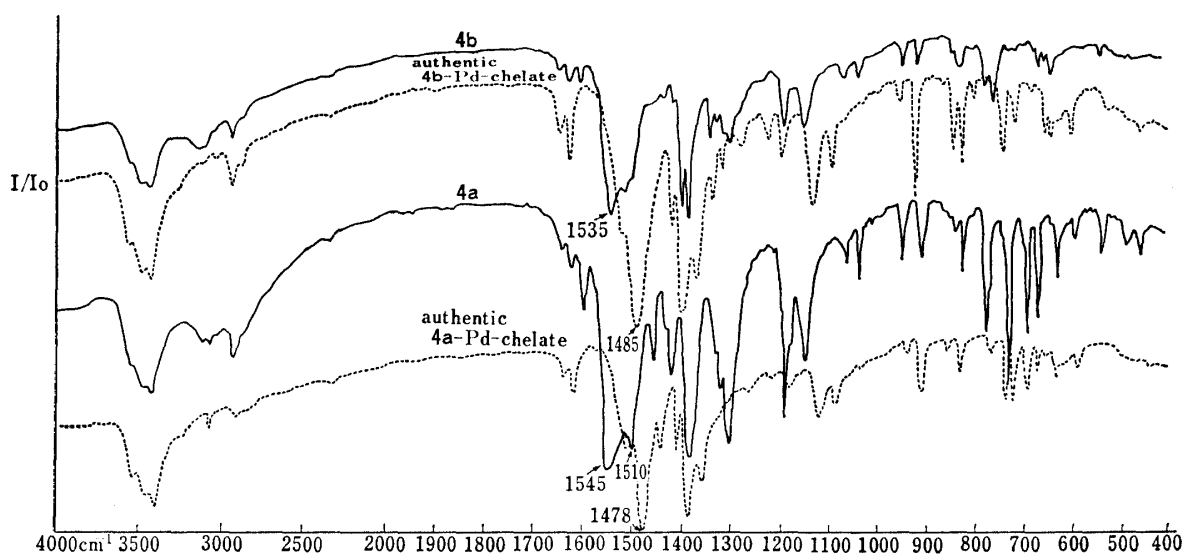


Fig. 3. IR absorption spectra for **4a**, **4a**-Pd-chelate and **4b**, **4b**-Pd-chelate.

実 験

機器による測定は, IR: 日立赤外分光光度計 EPI-G 3 型, KBr disk, UV: 島津ダブルビーム分光光度計 UV-200s, Mass: 日本電子 TMS-OSG (70 eV), NMR: 日本電子 JNM-NH 100 [100 MHz] を使用, 内部標準 TMS, 化学シフト: δ (ppm), カップリングコンスタント (J) は Hz で示した。なお, キレート生成のための機器, 装置として東亜電波製 HM-5A 型 pH メーター, イワキ製モデル V-S, KM-シェーカーを使用した。

4b: N, N-dimethyl-N'-(4-(*p*-methyl)phenyl-2-thiazolyl)thiourea

N, N-dimethyl-2, 4-dithiobiuret (DMBT) 4.08 g をクロロホルム 80 ml に溶かした溶液に *p*-methylphenacyl bromide **b** 5.325 g をクロロホルム 50 ml に溶かした溶液を攪拌下滴下する。反応温度は 25°C から 28°C にわずかながら上昇する。そのまま 16 hr 攪拌する。析出した少量の結晶* を汙別する。汙液を溶媒留去すると Cu イオンによるキレート呈色反応グリーン色, Beilstein 反応陽性の粗生成物 7.4 g を得る。この粗結晶に 14% アンモニア水を加え Beilstein 反応陰性になるまで攪拌する。吸引汙取, 水洗乾燥後, シリカゲルカラムクロマト (溶離液: クロロホルム) にて精製する。mp 187~9°C の白色結晶を得た。元素分析値, Mass, NMR 測定により **4b** と確認した。

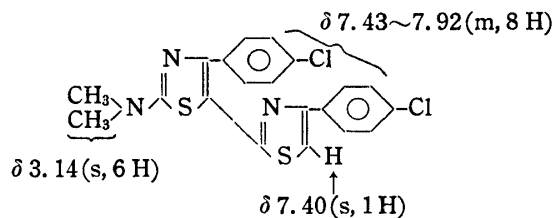
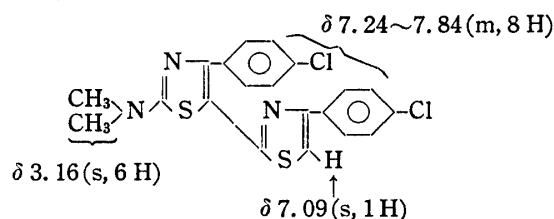
* ジオキサソール水より再結晶 mp 116°C, キレート呈色反応陰性であり bithiazole 誘導体 **5b** と考えられる。

4c: N, N-dimethyl-N'-(4-(*p*-chloro)phenyl-2-thiazolyl)thiourea

[A 法] DMBT 4.08 g をクロロホルム 80 ml に溶かした溶液に *p*-chlorophenacyl bromide **c** 5.84 g をクロロホルム 50 ml に溶かした溶液を室温下 20 分間で滴下する。そのまま 3 hr 攪拌後析出した結晶を吸引汙取する。エタノールで洗浄後, キレート呈色反応陽性の粗生成物 3.82 g を得る。20% アンモニア水を加え, 一夜攪拌, 吸引汙取後エタノールから再結晶すると mp 179~181°C の結晶を得る。この結晶は下記の [B 法] によって得られた Cu イオンによるキレート呈色反応グリーン色の生成物 **4c** と mp, Rf 値が一致する。


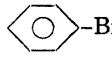
[B 法] DMBT 4.08 g をジオキサソール 80 ml と水 20 ml に溶かした溶液に, *p*-chlorophenacyl bromide **c** 5.84 g をジオキサソール 27 ml と水 3 ml に溶かした溶液を加える。次第に黄白濁する。そのまま 2hr 攪拌後, 析出物を吸引汙取する。粗生成物 3.5 g をシリカゲルクロマトにより精製する。始めキレート呈色反応陰性物質 (bithiazole 誘導体 **5c**), 次にキレート呈色反応陽性物質 (thioureido 誘導体 **4c**) が溶離される。それぞれ溶媒留去する。後者は脱色炭処理後エタノールから再結晶すると mp 180°C の黄色結晶が得られる。元素分析値, Mass および NMR 測定の結果 **4c** であることが確認された。次に最初に溶離されたキレート呈色反応陰性物質をエタノールから再結晶すると mp 185~6°C の綿状黄色結晶を得る。元素分析値, NMR 測定の結果から 4-(*p*-chlorophenyl)-2-dimethylamino-5-(4'-(*p*-chlorophenyl)-2'-yl)thiazole **5c** であることが確認された。Rf 値 (アセトン: クロロホルム=1:2): 0.74,

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{15}N_3S_2Cl_2$,
found(%); C : 55.50, H : 3.45, N : 9.78.
calcd. % ; C : 55.56, H : 3.50, N : 9.72.

NMR(DMSO-d₆ 溶媒, 難溶)(CDCl₃ 溶媒)**4d** : N,N-dimethyl-N'-(4-(*p*-bromo)phenyl-2-thiazoly)thiourea

[A 法] DMBT 4.08 g をクロロホルム 80 ml に溶かした溶液に *p*-bromophenacyl bromide **d** 6.95 g をクロロホルム 50 ml に溶かした溶液を室温下, 少しずつ滴下する。析出した結晶を吸引濾取し水洗する。その粗結晶にアンモニア水 150 ml を加え, 一夜攪拌する。粗結晶を水洗し, エタノール-水から, 再結晶すると mp 179°C の結晶が得られた。

[B 法] DMBT 4.08 g をジオキサソ 80 ml と水 20 ml に溶かした溶液に, **d** 6.95 g をジオキサソ 37 ml と水 3 ml に溶かした溶液を少しずつ加える。そのまま 2 hr 攪拌する。析出した結晶を吸引濾取しジオキサソで洗浄する。粗生成物 4 g をエタノール+水から再結晶すると mp 175~7°C の細い白色針状結晶を得る。元素分析値, Mass, NMR 測定の結果から **4d** であることを確認した。A 法と B 法から得られた結晶の IR 吸収曲線は一致した。

NMR(CDCl₃ 溶媒) δ 3.34(s, 6H, (CH₃)₂N), δ 7.27(s, 1 H, ) , δ 7.40~7.90(m, 4 H, ) -Br)

4e : N,N-dimethyl-N'-(4-(*p*-nitro)phenyl-2-thiazoly)thiourea

DMBT 4.08 g をクロロホルム 80 ml に溶かした溶液に, *p*-nitrophenacyl bromide **e**⁷⁾ 6.1 g をクロロホルム 50 ml に溶かした溶液を少しずつ加え, そのまま 2 hr 攪拌する。析出した結晶を吸引濾取する。水で洗浄後, 粗結晶 7.9 g に 20%アンモニア水を 60 ml を加え, 攪拌する。粗生成物を DMSO-H₂O から再結晶すると mp 218~224°C の黄色結晶 **4e** を得る。

パラジウム標準溶液:

和光純薬原子吸光用パラジウム標準溶液 (PdCl₂, 1 N HCl 溶液: 1000 μ g Pd/1 ml) を使用の際一定量を取りこれに過塩素酸数滴を加えて白煙が出なくなるまで加熱し, 乾固の少し手前でやめる。これを一定容の水に溶かして用いる (通常, pH 1 である)。この溶液は時間と共に溶存状態に変化があり, 定量値が低くなる (エージング効果) ので毎回新しく調製して用いた²⁾。

その他の試薬:

有機溶媒はドータイトスペクトロゾール (和光純薬) クロロホルム また UV 吸収スペクトロ

7) C. Engler and O. Zielke : Berichte ; 22 (1889) 204

用 (関東化学) メタノールをそのまま使用, その他の試薬は市販特級品を使用する。

パラジウムのキレート生成:

パラジウム 16.5 μg に相当する水溶液 10 ml に試薬のメタノール溶液 (1×10^{-6} mole/ml) 0.5 mlを加え, 室温で5分間放置する。これにクロロホルム 10 ml を加え, シェーカーで5分間振盪する。二層の分離後クロロホルム層をとり, 1N NaOH 10 ml を加え2分間振盪する。クロロホルム層を分取し, 全容を10 ml に調整し 250 nm~600 nm まで吸収スペクトルを測定した。

4b のパラジウムキレートの合成:

2個の1 l 分液ロートに下記の①と②の溶液をそれぞれ半量ずつ加え1 hr 振盪する。①過塩素酸処理したパラジウム 53.2 mg に水 500 ml を加えて溶かした溶液, ②4b の 0.1 mmole をクロロホルム 500 ml に溶かした溶液。2個の分液ロード中のクロロホルム層を各々分取し, 1N NaOH 500 ml 次に水 800 ml ($\times 2$) で洗浄する。2個の分液ロート中のクロロホルム層を合し, 無水硫酸マグネシウムを加え一夜乾燥する。乾燥剤を除去し, クロロホルムを溶媒留去する。粗収量 290 mg, 溶出液にクロロホルムを用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製, 4b のパラジウムキレートを単離した。

Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_4\text{Pd}$

found (%); C : 47.53, H : 4.35, N : 12.58, S : 18.98.

calcd. (%); C : 47.37, H : 4.28, N : 12.75, S : 19.46.