1. 反應生成物
2. a) の方法によるフェノールキノンイミド
4. キノンモノオキシム
5. フェノールブリュー

第 5 圖

終りに終始御指導下さった後藤秀弘教授に深き感謝を捧げる。

(昭和二十二年七月十四日受領) (東北帝國大學金屬材料研究所)

〔文獻〕

- 1) 第一報, 町田喜弘: 本誌, 68 (1947), 52
- 2) N. Tarugi, E. Lenci: *Bull. Chim. Farm.*, 50 (1911), 907-910.
- 3) Mohlau: *Ber.* 18 (1885), 2916.
- 4) Wurster: *Ber.* 20 (1887), 2935.

有機硫黄化合物の研究 (第十報)*

 α -アミノチアミドとケトン及びアルデヒドの縮合に就て α -アミノチアミドとアセトフェノンの縮合 (其二)

Studies on Organic Sulphur Compounds. X. Condensation of α -Amino-thiamide with Acetophenone. (2).

阿 部 久 次

Kiuji ABE

前報¹⁾に於て α -アミノチアミドとアセトンが容易に縮合してチオ-デソキシヒダントインを生成することを報じた。著者は更に α -アミノチアミドとアセトフェノンも同様に縮合することを知つたので本稿に於てその結果を述べる。

* 第九報: 本誌 67 (1946) 掲載豫定

(1) α -アミノ- α -フェニルチオアセトアミドとアセトフェノンの縮合: チアミド 0.5 g, アセトフェノン 1.1 g を酒精 20 cc に溶かし, 数滴の水醋酸を添加し湯浴上で約 30 分間加熱後過剰の酒精を去り放冷すれば結晶析出 (収量 0.65 g). 酒精より再結晶すれば融點 $142\sim 143^\circ$, 無色微針狀結晶. 本反應は水醋酸存在せずともおこるが収量少く時間を要す.

元素分析: C 71.49 %, H 6.04 %, N 10.27 %, S 12.22 %

$C_{16}H_{16}N_2S$ としての計算値 C 71.64 %, H 5.97 %, N 10.45 %, S 11.94 %

本物質は稀苛性加里, 水醋酸に可溶, エーテル, 石油エーテルに難溶. 水より再結晶. 温酒精溶液にナトリウム-ニトロプルシド液を滴加すれば紫變し, 醋酸鉛を添加すれば漸次黒變. 20% 鹽酸と湯浴上で加熱すればアセトフェノン及び硫化水素を發生し α -アミノ-フェニル醋酸 (昇華點 $256\sim 257^\circ$) を生ず. 之等の諸性狀より見て本物質は 2-メチル-2,4-ジフェニル-5-チオ-2-デソキシヒダントインと決定した.

(2) α -アミノ- α -フェニルチオプロピオンアミドとアセトフェノンの縮合: チアミド 1.5 g とアセトフェノン 2.5 g を酒精 30 cc にとかし水醋酸数滴を加へ約 10 時間加熱すれば融點 $178\sim 179^\circ$ の無色長柱狀結晶を得 (収量 1.1 g)

元素分析 C 71.97 %, H 5.98 %, N 10.27 %, S 11.62 %

$C_{17}H_{18}N_2S$ としての計算値 C 72.34 %, H 6.38 %, N 9.93 %, S 11.35 %

本物質は稀苛性加里にとけ稀鹽酸, 水に難溶, 酒精溶液を加熱すればチアミド反應を呈す. 20% 鹽酸+酒精に投じ長く加熱すれば α -アミノ- α -フェニルプロピオン酸 (昇華點約 260°) を生成する. よつて本物質は 2,4-ジメチル-2,4-ジフェニル-5-チオ-2-デソキシヒダントインである.

(3) α -アミノ- α -(4-メトキシフェニル)-チオアセトアミドとアセトフェノンの縮合: チアミド 0.5 g, アセトフェノン 1 g を無水酒精 10 g, 水醋酸数滴と 4 時間加熱して融點 143° (酒精より) の微針狀結晶を得. 収量 0.45 g

元素分析: C 68.53 %, H 6.22 %, N 9.06 %, S 10.95 %

$C_{17}H_{18}N_2SO$ としての計算値 C 68.46 %, H 6.04 %, N 9.40 %, S 10.74 %

稀苛性加里, 温鹽酸にとけ, 酒精, 醋酸アミルより再結晶. 熱酒精溶液はチアミドの反應を呈し. 20% 鹽酸で加水分解すれば α -アミノ- α -(4-メトキシフェニル)-醋酸 (昇華點 232°) を生成す. 之等諸性狀より本物質を 2-メチル-2-フェニル-4-(4-メトキシフェニル)-5-チオ-2-デソキシヒダントインと決定.

(4) α -アミノ- α -(3,4-メチレンジオキシフェニル)-チオアセトアミドとアセトフェノンの縮合: チアミド 0.5 g, アセトフェノン 1 g 及び酒精 15 g を湯浴上で数時間加熱すれば融點 144° の光輝ある無色柱狀結晶を得 (収量 0.2 g).

元素分析: C 65.06 %, H 4.97 %, N 8.46 %, S 10.60 %

$C_{17}H_{16}N_2SO_2$ としての計算値 C 65.39 %, H 5.13 %, N 8.97 %, S 10.26 %

酒精, 醋酸アミルより再結晶. 酒精溶液を加熱すればチアミド反應を呈し, 稀鹽酸と加熱すればアセトフェノンの臭氣を放ち硫化水素を發生す. よつて本物質は 2-メチル-2-フェニル-4-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-5-チオ-2-デソキシヒダントインである.

本研究に對し御援助を賜りし石川清一教授に深謝す. 猶本研究は文部省科學研究費に仰いだ.

(昭和二十二年八月九日受領) (福島經濟專門學校商品實驗室)