(日本化学会誌, 1979, (4), p. 517~521)

硫化水素アンモニウムを用いた硫酸水素(2-アミノプロピル)および硫酸水素(2-アミノ-1-メチルエチル)から 2-アミノ-1-プロパンチオールの生成機構

(1978 年 11 月 8 日 受理)

山口 八郎*・吉岡 範明**

硫酸水素(2-アミノプロピル)(I E) および硫酸水素(2-アミノ-1-メチルエチル)(II E) と硫化水素アンモニウムとからは同一化合物, 2-アミノ-1-プロパンチオール(1 M)の生成することを明らかにした。

I E および II E から生成するアミノアルカンチオールおよびこれを酸化して得られるビス(アミノアルキル)ジスルフィドは塩酸塩類として, さらに酸化の進んだ化合物アミノアルカンスルホン酸はそのままの形で標品と比較同定した。標品として 2-アミノ-1-プロパンチオール(1 M)および 1-アミノ-2-プロパンチオール(II M)の塩酸塩および 2-アミノ-1-プロパンスルホン酸(1 S)を別合成した。同定には TLC の R_f 値, IR 吸収, NMR 吸収を比較し, 元素分析値を計算値と比較した。

硫酸水素(アミノアルキル)の2種類の異性体 I E および II E から得られるアミノアルカンチオールが同一の 1 M である事実から, この反応の機構として, 硫酸水素(アミノアルキル)はアミノ基の隣接基効果により硫酸イオンを脱離して I E と II E といずれからも同一のメチルアジリジニウムイオン(MAZ)を生成し, これに硫化水素イオンが求核的に攻撃するさいアジリジニウム環を形成する2個の炭素原子のうち電子密度がより低く, 立体的混み合いのより少ないメチレン基の炭素原子を攻撃したものと考えた。

1 緒 言

一般に硫酸水素(アミノアルキル)と硫化水素アンモニウムとから収率よくアミノアルカンチオールを合成できることはすでに報告した¹⁾。そのさい硫酸水素(2-アミノエチル)の二つのメチレン基のいずれか一方にメチル基を導入した2種類の構造異性体硫酸水素(2-アミノプロピル)(I E) および硫酸水素(2-アミノ-1-メチルエチル)(II E) から同一のアミノプロパンチオールが生成するが, その構造は明らかではない。また I E および II E に対応する 2-アミノ-1-プロパンチオール(1 M) および 1-アミノ-2-プロパンチオール(II M) とそれぞれの塩酸塩(1 M-HCl) および(II M-HCl) について文献記載の融点は表1に示すように文献によりまちまちで, 1 M と II M とは混同誤認されていた疑いがある。

そこで I E および II E と硫化水素アンモニウムとから生成したアミノプロパンチオールの構造を確かめ, この疑点を解明しようと考えた。

2 実 験

2.1 試薬および試料

硫酸: 市販一級試薬を用いた。

- * 広島大学工学部第三類(化学系), 730 広島市千田町
 ** 日東電気工業株式会社技術研究所, 567 茨木市下穂積
 1) 山口八郎, 折口信五, 日化, 1979, 149.

Table 1 Melting points of hydrochlorides of 1 M and II M in literatures cited

Aminoalkanethiols and their hydrochlorides		mp (°C)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \end{array}$	I M	73.0~73.3 ²⁾
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$	I M-HCl	{ 94 ³⁾ 87~88 ⁴⁾ 97~98 ⁴⁾
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	II M	63~65 ⁵⁾
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$	II M-HCl	{ 85~87 ⁴⁾ 87~88 ⁴⁾ 92~94 ⁷⁾

- 2) H. Yamaguchi, Y. Arita, *Bull. Fac. Eng., Hiroshima Univ. (Japanese)*, 27, (1), 29(1978).
 3) M. Böse, *Chem. Ber.*, 53, 2000(1920).
 4) G. R. Handrick, E. R. Atkinson, F. E. Granchelli, R. J. Bruni, *J. Med. Chem.*, 8, 762(1965).
 5) S. Gabriel, *Chem. Ber.*, 49, 1110(1916).
 6) S. Gabriel, E. Leupold, *ibid.*, 31, 2832(1898).
 7) T. C. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1967, 1373.

Table 2 Formula, constants and analytical data of samples

Samples	Formula	bp(°C/mmHg)	Analytical data		
			Equivalent value of neutralization	R _f value of TLC	
I 2-Amino-1-propanol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2$	62.5~63.5/7	74.10 ^{c)}	0.57	
II 1-Amino-2-propanol	$\text{HO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	77.5~78.0/27	74.90 ^{c)}	0.65	
Samples	Formula	mp(°C)	Analytical data		
			N(%)	S(%)	IR(cm ⁻¹) ν _{N-C-S}
I T 4-Methyl-2-thiazoline-2-thiol	$\text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{CH}_3 \\ \searrow \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$	97.0 ^{a)}	10.5 ^{d)}	47.2 ^{e)}	1510
II T 5-Methyl-2-thiazoline-2-thiol	$\text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{S}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	91.5~92.0 ^{b)}	10.5 ^{d)}	47.6 ^{e)}	1500

a) mp of literature cited⁷⁾: 99.0~99.5°Cb) mp of literature cited¹¹⁾: 92.5~93.0°C

c) Calcd. value: 75.11

d) Calcd. value: 10.5

e) Calcd. value: 48.1

硫化水素および二酸化硫黄：製鉄化学製ボンベ入り液化ガスを用了。

アミノアルコール類：2-アミノ-1-プロパノール(I)は *dl*-アラニン塩酸塩をエチルエステルに変えた⁸⁾ のち、アルカリを加えて塩酸をはずし、水素化アルミニウムリチウムでエステルをアルコールに還元して⁹⁾ 合成し、1-アミノ-2-プロパノール(II)は市販一般試薬を蒸留した表2記載の定数を示すもの。

硫酸水素(アミノアルキル)類：(I)および(II)の水溶液と50%硫酸から合成¹⁰⁾し表3の定数および分析値を示すもの。

チアゾリン誘導体：オートクレーブに入れた(I)および(II)の硫酸塩と等モルのキサントゲン酸カリウムとを水酸化ナトリウム水溶液中75°C、20時間加熱して、表2記載の4-メチル-2-チアゾリン-2-チオール(IT)および5-メチル-2-チアゾリン-2-チオール(II T)を合成した¹¹⁾。

2.2 標品の合成

システアミン誘導体：ITおよびII Tを窒素気流中18%塩酸と還流加熱して表3記載のシステアミン誘導体IM-HClおよびIIM-HClを合成した⁷⁾。

シスタミン誘導体：システアミン誘導体IM-HClおよびIIM-HClの水溶液を3%過酸化水素水で酸化して表3記載のシスタミン誘導体ビス(2-アミノプロピル)ジスルフィド塩酸塩(ID-2 HCl)およびビス(2-アミノ-1-メチルエチル)ジスルフィド塩酸塩(II D-2 HCl)を合成した¹²⁾。

タウリン誘導体：亜硫酸水溶液に氷冷下2-メチルアジリジン(18)を滴下して表3記載の2-アミノ-1-プロパンスルホン酸(IS)を合成した¹³⁾。

2.3 分析法

N%：マイクロKjeldahl法によった。

S%：Schöniger法によった。

薄層クロマトグラフィー(TLC)：可溶性デンプン0.4gを水18mlに加熱溶解し、これを少量ずつMerck製Kieselgel H nach Stahl (Type 60) 5.6gに加え、素早くねり合わせ、アブリケーターに入れて、5×20cmのガラス板に250μの厚さに塗布乾燥した薄層板を用いた。薄層板の下端から15mmのところへ毛细管で試料をスポットし、25%アンモニア水：2-プロパノールの混合比1:1, 1:2, 1:4のものを展開溶媒として100mm展開し、5分間オーバーランニングさせた。検出試薬にニンヒドリンを用いた。

赤外吸収スペクトル(IR)：日立Model 215, またはJASCO IR-S 赤外線分光光度計を用い、KBr錠剤法および溶液法で測定した。

核磁気共鳴スペクトル(NMR)：日本電子JNM-MH-60核磁気共鳴スペクトロメーターを用い、重水を溶媒とし、内部基準には2,2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸ナトリウム(DSS)を用いた。

融点：明峰式融点測定器を用いた。

2.4 2-アミノ-1-アルコールの硫酸エステルと硫化水素アンモニウム水溶液とからシステアミン類の合成

内径14.5mm, 肉厚4mmのパイレックスガラス製封管中に

- 8) E. Fischer, *Chem. Ber.*, 34, 433(1901).
- 9) P. Karrer, A. R. Naik, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1617(1948).
- 10) 山口八郎, 高原 透, 広島大学工学部研究報告, 26, (2), 1(1977).
- 11) L. B. Clapp, J. W. Watjen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1400(1953).

- 12) A. H. Nathan, M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2363(1941).
- 13) S. Gabriel, H. Ohle, *Chem. Ber.*, 50, 804(1917).

Table 3 Melting points and analytical data of authentic samples

	Formula	mp(°C)	N%	S%	R_f value of TLC	IR (cm ⁻¹)				NMR(ppm)		
						ν_{NH_2}	ν_{OSO}	ν_{SH}	ν_{SO_2}	$-\text{CH}_3$	$>\text{CH}_2$	$>\text{CH}$
I E	$\text{HO}_2\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2$	241~246	8.8 ^{a)}	20.5 ^{b)}	0.73	$\begin{Bmatrix} 1553 \\ 1630 \\ 3090 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1214 \\ 1245 \end{Bmatrix}$			1.35 (d, 3H)	3.75 (m, 2H)	4.10 (m, 1H)
II E	$\text{HO}_2\text{S}-\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-\text{NH}_2$	231~233	9.0 ^{a)}	20.6 ^{b)}	0.67	$\begin{Bmatrix} 1512 \\ 1595 \\ 3060 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1212 \\ 1250 \end{Bmatrix}$			1.42 (d, 3H)	$\begin{Bmatrix} 3.30 \\ (m, 3H) \end{Bmatrix}$	
I M-HCl	$\text{HS}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	92.0	10.9 ^{c)}	24.8 ^{d)}		$\begin{Bmatrix} 1490 \\ 1588 \\ 2920 \end{Bmatrix}$		2450		1.42 (d, 3H)	2.88 (t, 2H)	3.62 (m, 1H)
II M-HCl	$\text{HS}-\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	89.0	10.7 ^{c)}	25.0 ^{d)}		$\begin{Bmatrix} 1493 \\ 1597 \\ 2890 \end{Bmatrix}$		2430		1.47 (d, 3H)	$\begin{Bmatrix} 3.23 \\ (m, 3H) \end{Bmatrix}$	
I D-2 HCl	$\left\{ \text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \right\}_2$	212~214 (dec.)	11.0 ^{e)}	25.3 ^{f)}	0.72	$\begin{Bmatrix} 1485 \\ 1580 \\ 2890 \end{Bmatrix}$				1.47 (d, 3H)	3.08 (d, 2H)	3.78 (m, 1H)
II D-2 HCl	$\left\{ \text{S}-\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \right\}_2$	215~216 (dec.)	10.7 ^{e)}	25.3 ^{f)}	0.70	$\begin{Bmatrix} 1490 \\ 1590 \\ 2850 \end{Bmatrix}$				1.43 (d, 3H)	$\begin{Bmatrix} 3.29 \\ (m, 3H) \end{Bmatrix}$	
I S	$\text{HO}_2\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2$	300	9.8 ^{g)}	22.9 ^{h)}	0.65	$\begin{Bmatrix} 1490 \\ 1610 \\ 3000 \end{Bmatrix}$		$\begin{Bmatrix} 1035 \\ 1170 \\ 1210 \end{Bmatrix}$		1.49 (d, 3H)	3.27 (d, 2H)	3.83 (m, 1H)

Melting points (°C) of above mentioned compounds in Table 3 were respectively cited in the literatures :

I E 242~243¹⁰⁾, II E 236~238¹⁰⁾, I M-HCl 94⁹⁾, II M-HCl 85~87⁴⁾, I D-2 HCl 212 (decomp.)⁹⁾, II D-2 HCl 213~214 (decomp.)⁹⁾, I S 323 (decomp.)¹¹⁾

Calculated values of elemental analysis :

a) 9.0, b) 20.6, c) 11.0, d) 25.1, e) 11.0, f) 25.3, g) 10.0, h) 23.0

0.01 mol の I E または II E と 25% アンモニア水 0.53 g とを入れたのち、アセトンドライアイスで -80°C に冷却し、塩化カルシウムおよび五酸化リンで乾燥した硫化水素ガス 1.17~1.62 g を液化して加え、管内の空気を窒素ガスで置換後管を封じ、70°C 前後に 72 時間または 87 時間加熱した。反応物にエタノール 50 ml を加えて不溶物をろ過したろ液を窒素気流中減圧濃縮し、留出液と残留物にわけた。

エタノール不溶物は回収原料と副生した硫酸塩とであった。残留物を浴温 60°C で加熱して昇華性のアミノプロパンチオール (I M または II M のいずれか) を昇華物結晶として得た。昇華残留物は実験番号 2 の場合のほかはほとんどなかった。昇華物結晶と昇華残留物および留出液の処理は表 4 の実験番号 1~4 それぞれについて後記のように若干異なり、生成物も異なる。

生成物は標品の TLC の R_f 値¹⁴⁾、IR および NMR との一致元素分析値 N%, S% の計算値との一致により同定した。

実験番号 1 の処理と結果: 昇華物結晶に水を加えて溶解し、3% 過酸化水素水 9.7 ml を加え、24 時間放置後いったん濃縮乾固し、水 20 ml を加えた溶液に 2-プロパノール 70 ml を徐々に加え、24 時間放置後析出した結晶をろ過乾燥した。結晶は mp 295~300°C (分解) を示し、I S と同定した。収量 0.33 g (2.37 mmol)。留出液を窒素気流中徐々に減圧蒸留し、蒸留中にアンモニアを除きつつ乾固した。乾固物にいま留出したエタノール

をふたたび加え、さらに水を加えて 1 N 塩酸で中和し、窒素気流中で濃縮乾固して吸湿性の結晶を得、I M-HCl と同定した。収量 0.5 g (4.45 mmol)、収率 (対 I E) は I M-HCl について 44.5%、I S について 23.7% で合計 68.2% となる。

実験番号 2 の処理と結果: 昇華物結晶に水を加えて溶解し、3% 過酸化水素水 7.2 ml を加え 24 時間放置後いったん濃縮乾固し、水 20 ml を加えた溶液に 2-プロパノール 70 ml を徐々に加え、24 時間放置して析出した結晶をろ過乾燥した。結晶は mp 250~300°C (分解) を示し、I S と同定した。収量 0.22 g (1.58 mmol)。昇華残留物を水に溶かし、1 N 塩酸で中和後濃縮した乾固物は I D-2 HCl と同定した。収量 0.14 g (0.55 mmol)。留出液を窒素気流中徐々に減圧蒸留し、蒸留中にアンモニアを除いた。乾固物にいま留出したエタノールをふたたび加え、水を加えてから 1 N 塩酸で中和し、窒素気流中で減圧濃縮乾固し mp 212~214°C (分解) の結晶を得、I D-2 HCl と同定した。収量 0.42 g (1.66 mmol)。収率 (対 I E) は I S について 15.8%、I D-2 HCl について 33.2% で合計収率は 49.0% となる。

実験番号 3 の処理と結果: 昇華物結晶に水を加えて溶解し、メチルレッドを指示薬として 1 N 塩酸で中和し、窒素気流中減圧濃縮して吸湿性の結晶を得、I M-HCl と同定した。収量 0.20 g (1.56 mmol)。留出液を窒素気流中減圧濃縮し、蒸留中にアンモニアを除き、乾固物に 3% 過酸化水素水 260 ml を加え 24 時間放置後、1 N 塩酸で中和し減圧濃縮し、メタノール 10 ml に溶解し、酢酸エチル 40 ml を加えて 24 時間放置後析出した結晶をろ過乾燥し、I D-2 HCl と同定した。収量 0.58 g (2.29 mmol)。

14) I M-HCl および II M-HCl については展開中に酸化され一定の値を与え難い。

Table 4 Conditions and results of the reaction of aminoalkyl hydrogensulfates with ammonium hydrosulfide

Run. No.	Starting materials			Reaction conditions		Decomposition rate (%)	Abbreviation	Yield (%)	mp (°C)	Resulting products			IR (cm ⁻¹) ν _{SO₃}	NMR (ppm)		
	Aminoalkyl hydrogensulfates	H ₂ S (g)	H ₂ O (g)	Temp. (°C)	Time (hr)					Elemental analysis	R _f value of TLC	N% S%		-CH ₃	>CH ₂	>CH
1	CH ₃ H ₂ N-CH-CH ₂ -OSO ₃ H I E 0.01 mol	1.34	3.45	61~82.5	72	94.8	I M-HCl	44.5	295~300 (dec.)	10.6 (11.0)	24.7 (25.1)	0.65	1035 1170 1210	1.40 (d, 3H)	2.83 (d, 2H)	3.55 (m, 1H)
2		1.50	3.42	72~84	87	95.0	I D-2 HCl	23.2	212~214 (dec.)	9.8 (10.0)	22.9 (23.0)	0.72	1035 1170 1210	1.49 (d, 3H)	3.27 (d, 2H)	3.81 (m, 1H)
3	CH ₃ H ₂ N-CH ₂ -CH-OSO ₃ H I E 0.01 mol	1.17	3.41	61~82.5	72	83.4	I M-HCl	15.6	250~300 (dec.)	10.7 (11.1)	25.3 (25.3)	0.65	1035 1170 1210	1.47 (d, 3H)	3.12 (d, 2H)	3.77 (m, 1H)
4		1.62	3.37	72~84	87	83.9	I S	41.7	213 (dec.)	9.4 (10.0)	23.0 (23.0)	0.72	1035 1170 1210	1.46 (d, 3H)	3.24 (d, 2H)	3.87 (m, 1H)

NMR (ppm)		IR (cm ⁻¹) % ₉₀	R _f value of TLC
-CH ₂ -	>CH ₂ -		
1.40 (d, 3H)	2.83 (d, 2H)	1035	0.65
1.49 (d, 3H)	3.27 (m, 1H)	1170	0.72
1.47 (d, 3H)	3.12 (m, 1H)	1210	0.65
1.46 (d, 3H)	3.24 (m, 1H)	1035	0.72
1.43 (d, 3H)	3.63 (m, 1H)	1170	0.65
1.48 (d, 3H)	3.12 (m, 1H)	1210	0.72
1.49 (d, 3H)	3.27 (m, 1H)	1038	0.65
1.49 (d, 3H)	3.27 (m, 1H)	1170	0.65
1.49 (d, 3H)	3.27 (m, 1H)	1210	0.65

収率 (対 II E) は I M-HCl について 15.6%, I D-2 HCl について 45.8% で合計 61.4% となる。

実験番号 4 の処理と結果：昇華物結晶を少量の水に溶かし、3% 過酸化水素水 18 ml を加え 24 時間放置後濃縮し、ふたたび少量の水に溶解し、不溶物を濾過し、濾液に 2-プロパノール 70 ml を徐々に加え、24 時間放置して析出した結晶を濾別し、2-プロパノールで洗浄し乾燥し、I S と同定した。収量 0.58 g (4.17 mmol)。

3 考 察

3.1 生成したシステアミン類の構造決定

I E または II E と硫化水素アンモニウムとから得られるシステアミン類塩酸塩はいずれも標品の I M-HCl とその IR スペクトルの指紋領域パターンおよび NMR スペクトルが一致した。

とくに NMR スペクトルについて、メチン基にアンモニウム基が結合する I-系列の化合物 I E, I M-HCl, I D-2 HCl および I S においては、アンモニウム基の正電荷のためメチンプロトンの吸収線は低磁場の側へシフトし、しかも II-系列の化合物 II E, II M-HCl および II D-2 HCl においては逆にメチレンプロトンの吸収線が低磁場側へシフトし、メチンプロトンの吸収線と重なり、吸収スペクトルは I-系列化合物では明確に 3 群となっているが、II-系列化合物では 2 群となっている。

3.2 反応機構の考察

異なる出発物質 I E および II E から同一化合物 I M-HCl を生成するのは同一中間体を経由するものと考えられる。この中間体は式 (1) に示すように I E および II E のアミノ基の隣接基効果により容易に硫酸イオンを脱離して生成する 2-メチルアジリジニウムイオン (MAZ) で、これは硫化水素イオンとただちに反応して I M を生成したものと考えた。式 (1) において MAZ が硫化水

素イオンにより求核攻撃を受ける炭素原子は電子密度が低く、しかも立体的混み合いの少ないメチル置換基のないメチレン炭素原子である。

既報²⁾において 2-メチルアジリジンと硫化水素との反応により得られたシステアミン類化合物も単一で、化合物は I M-HCl であったが、これもまず硫化水素のプロトンの付加により生成した MAZ と硫化水素から生じた硫化水素イオンとが式 (1) に示したように反応したものと見える。

NMR スペクトルの解釈に有益な助言をいただいた小倉文夫博士に感謝の意を表す。

(1977 年 10 月, 日本化学会中国四国支部合同松江大会講演)

The Reaction Mechanism of Formation of 2-Amino-1-propanethiol
from 2-Aminopropyl Hydrogensulfate and 2-Amino-1-methylethyl
Hydrogensulfate with Ammonium Hydrogensulfide

Hachiro YAMAGUCHI* and Noriaki YOSHIOKA**

* *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University; Senda-machi, Hiroshima-shi 730 Japan*

** *Technical Research Laboratory, Nitto Electric Industrial Co. Ltd.; Shimohozumi, Ibaraki-shi 567 Japan*

2-Amino-1-propanethiol (I M) was produced by the reaction either 2-amino-1-methylethyl hydrogensulfate (II E) or 2-aminopropyl hydrogensulfate (I E) with ammonium hydrogensulfide. The structure of the reaction product was identified as I M by comparison of their R_f value of TLC, IR and NMR spectra with those of the authentic sample of I M hydrochloride. The structure was further confirmed by the identity of their oxidation products with bis(2-amino-ethyl) disulfide hydrochloride and 2-amino-1-propanesulfonic acid independently prepared.

Intervention of the same intermediate was suggested from the fact that the same product was obtained from both the starting materials, I E and II E. Aziridinium ion (MAZ), formed via intramolecular participation of the amino group under elimination of hydrogensulfate from I E or II E, was assumed to be the intermediate and to be submitted to nucleophilic attack of the hydrogensulfide ion on the more electropositive and less hindered methylene carbon of MAZ to afford I M.