Summary

As one step in the preparation of procainamide, electrolytic reduction of the nitro group in β -diethylaminoethyl-*p*-nitrobenzamide was carried out with diluted hydrochloric acid as the electrolytic solution, with tin as the cathode or lead as a cathode and stannous chloride as the carrier, and procainamide was obtained in a good yield.

(Received July 31, 1953)

289. 高橋酉藏, 西垣貞男: 含窒素環化合物の合成 (第 85 報*) 2-メルカプト-5-アミノチアゾール誘導体について その 4 **

Torizo Takahashi and Sadao Nishigaki: Syntheses of Heterocyclic Compounds of Nitrogen. LXXXV. 2-Mercapto-5-aminothiazole Derivatives. (4).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto***)

以前著者等¹⁾は水素気流中, 酢酸エチルを溶媒とし反応温度 2° 以下で *dl*- α -Amino- β -äthylidenpropionitril (I) に二硫化炭素を縮合し 2-Mercapto-4-propenyl-5-aminothiazol (II) 及び 2,4-Dithio-5-propenylhydantoin (III) を得た。又 (I), 芳香族アルデヒド及び二硫化炭素をアルコール溶液中で煮ると 2-Mercapto-4-propenyl-5-arylidenaminothiazol (IV) のみを生じ, ジチオヒダントイン誘導体の生成を見なかつた^{1,2)}。そしてこれらの反応機構として先ず (I) に二硫化炭素が働いてジチオカルバミン酸誘導体を生じ, これから (II) 及び (III) を生成し, 尙 (IV) の合成の場合ジチオヒダントイン誘導体の副生を見ないことから考えて (IV) は (II) に芳香族アルデヒドが縮合したものでなく, ジチオカルバミン酸誘導体に芳香族アルデヒドが縮合した結果生成したものであらうと説明した²⁾。

一方 Davis 等³⁾は Aminoacetonitril, ベンズアルデヒド及び二硫化炭素から 2-Mercapto-5-benzylidenaminothiazol (VIII) を生ずる機構に就いて最初 Aminoacetonitril 及びベンズアルデヒドから Schiff 塩基 (V) を生成し, これは共存する水分 (Schiff 塩基生成の場合の水分でも可) により原物質に加水分解され, この場合の Aminoacetonitril に二硫化炭素が働いてジチオカルバミン酸誘導体 (VI) を形成し, ついで 2-Mercapto-5-aminothiazol (VII) に閉環し, 後者にベンズアルデヒドが作用して Schiff 塩基 (VIII) に到るものとし, 実験的にこの想定を証明し (V) を含水溶媒中, 二硫化炭素と反応させて (VII) を合成している。但しこの場合無水溶媒を用いると (VII) を生じないという。

著者等は上述 Davis 等の実験を追試し同結果を得たが, (VIII) の生成には中間体として必ずしも (V) を経過するとは限らないと思う。これを裏づける事実として Aminoacetonitril のエーテル溶液に過剰の五酸化リンを添加し, 之にベンズアルデヒド及び二硫化炭素を働かせると容易に (VIII) を生ずる。即ちこの実験では殆んど完全な無水状態にあるので (V) が加水分解して一旦 Aminoacetonitril を生じ, ついで (VI) 及び (VII) を経て (VIII) に到ることは成立し難い。又一度 (V) ができて之れに二硫化炭素が縮合して (VIII) を生ずることも考え得られるが, これは無水状態では起らない。これに対する実験は上述のように Davis 等も行つている。著者等も (V) のエーテル溶液に五酸化リンを添加し, これに二硫化炭素を加える場合反応が起らないことを確めた。

更に上述 Davis 等の考えのように最初 (V) を生じ, ついで (VII) を生じ, これにベンズアルデヒドが縮合して (VIII) に到るとすれば (I), ベンズアルデヒド及び二硫化炭素と一緒に反応させると Schiff 塩基 (IV) の他にジチオヒダントイン誘導体 (III) を共成する筈だが, 実際には (IV) のみを生ずる。

* 第 84 報: 本誌 73, 802 (1953).

*** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

2) 西垣, 高橋: 本誌 71, 1248 (1951).

** その 3 (第 60 報): 本誌 71, 1252 (1951).

1) 西垣, 高橋: 本誌 71, 771 (1951).

3) Davis, Levy: J. Chem. Soc. 1951, 3479.

- (XIII) $R=H$, $\phi=p\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-5- p -oxybenzylidenaminothiazol
 (XIV) $R=C_4\text{H}_9$, $\phi=p\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Butylmercapto-5- p -oxybenzylidenaminothiazol
 (XV) $R=H$, $\phi=o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-5- o -oxybenzylidenaminothiazol
 (XVI) $R=CH_3$, $\phi=o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Methylmercapto-5- o -oxybenzylidenaminothiazol
 (XVII) $R=CH_2:CHCH_3$, $\phi=o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Allylmercapto-5- o -oxybenzylidenaminothiazol
 (XVIII) $R=C_4\text{H}_9$, $\phi=o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Butylmercapto-5- o -oxybenzylidenaminothiazol
 (XIX) $R=H$, $\phi=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XX) $R=C_2\text{H}_5$, $\phi=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Äthylmercapto-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXI) $R=CH_2:CHCH_3$, $\phi=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Allylmercapto-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXII) $R=C_4\text{H}_9$, $\phi=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Butylmercapto-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXIII) $R=iso\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $\phi=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Isoamylmercapto-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXIV) $R=C_6\text{H}_5CH_2$, $\phi=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Benzylmercapto-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol

- (XXV) $R'=H$, $\phi'=p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-4-propenyl-5- p -nitrobenzylidenaminothiazol
 (XXVI) $R'=CH_3$, $\phi'=p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 2-Methylmercapto-4-propenyl-5- p -nitrobenzylidenaminothiazol
 (XXVII) $R'=H$, $\phi'=o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-4-propenyl-5- o -oxybenzylidenaminothiazol
 (XXVIII) $R'=C_4\text{H}_9$, $\phi'=o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ 2-Butylmercapto-4-propenyl-5- o -oxybenzylidenaminothiazol
 (XXIX) $R'=H$, $\phi'=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Mercapto-4-propenyl-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXX) $R'=C_2\text{H}_5$, $\phi'=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Äthylmercapto-4-propenyl-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXXI) $R'=C_3\text{H}_7$, $\phi'=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Propylmercapto-4-propenyl-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol
 (XXXII) $R'=C_4\text{H}_9$, $\phi'=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 2-Butylmercapto-4-propenyl-5- p -chlorbenzylidenaminothiazol

尙 (IX) を硫化アンモンで還元して 2-Mercapto-5- p -aminobenzylidenaminothiazol (XXXIII) に変化し、そのブチルメルカプト誘導体を酢化して 2-Butylmercapto-5- p -acetaminobenzylidenaminothiazol (XXXIV) を得た。但しこれは既に著者等により別法で合成された³⁾。上述のチアゾール核を含む Schiff 塩基は抗結核菌試験に供する目的で合成したものである。

本研究の実施には文部省科学試験研究費を用いた。茲に謹んで謝意を表す。又本研究に助力された坂本貞文君の労を多謝する。

実 験 の 部

P_2O_5 存在下, Aminoacetonitril 及び CS_2 より 2-Mercapto-5-aminothiazol (VII) の合成 Aminoacetonitril 2.8 g を酢酸エチル 20 cc に溶解し、 0° に保ち、攪拌下これに P_2O_5 を少量づつ添加し、更に CS_2 4 g を酢酸エチル 10 cc に溶解して滴下。暫時にして黄色の結晶析出。これを濾別、酢酸エチルついでエーテルで洗い乾燥。粗得量 4 g。Zp 220–230°。粗結晶 0.6 g をメタノール 10 cc に懸垂し、無水酢酸 1 g を加えて攪拌すると漸次淡褐色結晶に変化する。1 夜放置後濾別し、メタノールから再結晶。得量 0.5 g。殆んど無色の針晶。Zp 246°。分析値は 2-Mercapto-5-acetaminothiazol⁴⁾ の計算値に等しい。 $C_5H_6ON_2S_2$ 計算値 C 34.45。H 3.47, 実験値 C 34.61, H 3.46。

P_2O_5 存在下, Aminoacetonitril, ベンズアルデヒド及び CS_2 より 2-Mercapto-5-benzylidenaminothiazol (VIII) の合成 Acetoaminonitril 3 g を酢酸エチル 30 cc に溶解し、 0° に保持、攪拌下これにベンズアルデヒド 5.7 g 及び CS_2 4.2 g を酢酸エチル 10 cc に溶解して滴下。滴下後混液の温度を 10° に上昇して 1 時間攪拌。黄色の結晶析出し来る。1 夜放置後結晶を吸濾し、酢酸エチルついで CS_2 で洗って乾燥。粗得量 4.2 g。アルコールより再結晶。黄色針晶, Fp 198°。本品のメチルメルカプト誘導体は Fp 192° を示し、既知法²⁾ で合成した 2-Methylmercapto-5-benzylidenaminothiazol と混融するも融点降下せず。

2-Mercapto-5- p -nitrobenzylidenaminothiazol (IX) p -ニトロベンズアルデヒド 10 g を酢酸エチル 240 cc に溶解し、 0° に保ち攪拌下これに Aminoacetonitril 3.7 g を酢酸エチル 10 cc に溶解して滴下し、更

4) Cook, Heilbron, Levy: J. Chem. Soc. 1948, 201.

に CS_2 8 g を滴下。ついで混合物の温度を 10° に上昇すると結晶が析出する。引き続き同温度で4時間攪拌後結晶を濾別し、酢酸エチルついで CS_2 で洗う。粗得量 10 g, ビリジンより再結晶。橙赤色プリズム晶, Fp 260° 以上。 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ 計算値 C 45.25, H 2.66, N 15.85, 実験値 C 45.02, H 2.75, N 15.49.

2-Methylmercapto-5-*p*-nitrobenzylidenaminothiazol (X) ナトリウム 0.06 g を純アルコール 20 cc に溶解し、これに (IX) 0.7 g を加えてナトリウム塩を形成せしめ、更に沃化メチル 0.4 g を添加して水浴上 10 分間還流。冷却後析出せる結晶を採る。粗得量 0.5 g. アセトン・アルコール混液より再結晶。黄色針晶, Fp $168\sim169^\circ$. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ 計算値 N 14.87, 実験値 N 15.05.

2-Butylmercapto-5-*p*-nitrobenzylidenaminothiazol (XI) (X) の場合と同様にして (IX) のナトリウム塩 1 mol に沃化ブチル 1 mol を作用させる。粗得量は計算値の 75%, アルコールより再結晶。橙赤色プリズム晶, Fp $127\sim128^\circ$. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ 計算値 N 12.92, 実験値 N 13.08.

2-Benzylmercapto-5-*p*-nitrobenzylidenaminothiazol (XII) (X) の場合と同様にして (IX) のナトリウム塩 1 mol に塩化ベンジル 1 mol を作用させる。粗得量は計算値の 96%. アセトンより再結晶。黄色の針晶, Fp $181\sim181.5^\circ$. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ 計算値 N 11.83, 実験値 N 11.99.

2-Mercapto-5-*p*-oxybenzylidenaminothiazol (XIII) *p*-オキシベンズアルデヒド 6.1 g を酢酸エチル 25 cc に溶解し、攪拌しながら Aminoacetonitril 2.8 g を滴下し、更に CS_2 4.5 g を酢酸エチル 4.5 g に溶解して滴下。その後 10 分間経過すると結晶が析出し始める。1 夜放置後結晶を採る。粗得量 7.7 g. アセトンより再結晶。黄色針晶, Zp $225\sim226^\circ$. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 C 50.80, H 3.41, N 11.86, 実験値 C 50.65, H 3.27, N 11.98.

2-Butylmercapto-5-*p*-oxybenzylidenaminothiazol (XIV) ナトリウム 0.07 g を純アルコール 20 cc に溶解し、これに (XIII) 0.7 g を加えてナトリウム塩を形成せしめ、更に沃化ブチル 0.3 g を添加して水浴上 15 分間還流。その後 10 cc までアルコールを留去し、熱時不溶分を濾別して濾液を放冷すると本品の粗製品が析出する。粗得量 0.8 g. アルコールより再結晶。黄色プリズム晶, Fp $146\sim147^\circ$. 過クロル鉄水溶液により深紅色に変化する。 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 C 57.48, H 5.52, N 9.59, 実験値 C 57.37, H 5.34, N 9.58.

2-Mercapto-5-*o*-oxybenzylidenaminothiazol (XV) サリチルアルデヒド 6.1 g を酢酸エチル 20 cc に溶解し、これに Aminoacetonitril 3 g を加えると少しく発熱する。ついで攪拌しながら混合物に CS_2 5 g を滴下すると暫時にして結晶が析出。数時間放置後結晶を吸濾する。粗得量 4.5 g. アセトンより再結晶。黄色プリズム晶, Zp $238\sim240^\circ$. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 C 50.80, H 3.41, N 11.86, 実験値 C 50.58, H 3.20, N 11.61.

2-Methylmercapto-5-*o*-oxybenzylidenaminothiazol (XVI) アルコール溶媒中 (XV) のナトリウム塩 1 mol に沃化メチル 1 mol を加え中性に変化するまで水浴上還流。粗得量は計算値の 80%. アルコールより再結晶。黄色針晶, Fp $200\sim202^\circ$. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 N 11.20, 実験値 N 10.97.

2-Allylmercapto-5-*o*-oxybenzylidenaminothiazol (XVII) (XV) のナトリウム塩 1 mol 及び臭化アリル 1 mol を (XVI) の如く処理。粗得量は計算値の 70%. アルコールより再結晶。黄色針晶, Fp $122\sim123^\circ$. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 N 10.14, 実験値 N 10.09.

2-Butylmercapto-5-*o*-oxybenzylidenaminothiazol (XVIII) (XV) のナトリウム塩 1 mol 及び沃化ブチル 1 mol を (XVI) の如く処理。粗得量は計算値の 75%. アルコールより再結晶。黄色プリズム晶, Fp $70\sim71^\circ$. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 N 9.59, 実験値 N 10.07.

2-Mercapto-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XIX) *p*-クロルベンズアルデヒド 7 g 及び Aminoacetonitril 2.8 g を酢酸エチル 25 cc に溶解し、これに CS_2 4 g を加えて1夜放置。析出せる黄色結晶を採る。粗得量 9.5 g. Fp 260° 以上。分析を行わないでつぎの原料に用いた。

2-Äthylmercapto-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XX) アルコール溶媒中 (XIX) のナトリウム塩 1 mol に沃化エチル 1 mol を加えて中性に到るまで水浴上還流。粗得量は計算値の 75%. アルコールより再結晶。黄色プリズム晶, Fp $97\sim98^\circ$. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{ClS}_2$ 計算値 N 9.91, 実験値 N 9.78.

2-Allylmercapto-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXI) (XIX) のナトリウム塩 1 mol 及び臭化アリル 1 mol を (XX) の如く処理。粗得量は計算値の 70%. アルコールより再結晶。黄色針晶, Zp $205\sim206^\circ$. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{ClS}_2$ 計算値 N 9.51, 実験値 N 9.45.

2-Butylmercapto-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXII) (XIX) のナトリウム塩 1 mol 及び沃化ブチル 1 mol を (XX) の如く処理。粗得量は計算値の 80%. アルコールより再結晶。黄色針晶, Fp $178\sim179^\circ$. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{ClS}_2$ 計算値 N 9.01, 実験値 N 9.27.

2-Isoamylmercapto-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXIII) (XIX) のナトリウム塩 1 mol 及び沃化イソアミル 1 mol を (XX) の如く処理。粗得量は計算値の 82%. アルコールより再結晶。黄緑色プリズム晶, Fp $95\sim96^\circ$. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClS}_2$ 計算値 N 8.63, 実験値 N 8.58.

2-Benzylmercapto-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXIV) (XIX) のナトリウム塩 1 mol 及び塩化ベンジル 1 mol を (XX) の如く処理。粗得量は計算値の 93%. アセトンより再結晶。黄色針晶, Fp $145\sim146^\circ$. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ClS}_2$ 計算値 C 59.18, H 3.80, N 8.13, 実験値 C 58.97, H 3.68, N 8.31.

2-Mercapto-4-propenyl-5-*p*-nitrobenzylidenaminothiazol (XXV) *p*-ニトロベンズアルデヒド 15 g 及び *dl*- α -Amino- β - α thylidenpropionitril 9.6 g を酢酸エチル 50 cc に溶解し, これに CS₂ 10 g を加え水浴上 3.5 時間煮る。冷後析出せる黄色結晶を採る。粗得量 8 g. Fp 260° 以上。分析を行わないで次の原料に用いた。

2-Methylmercapto-4-propenyl-5-*p*-nitrobenzylidenaminothiazol (XXVI) アルコール溶媒中 (XXV) のナトリウム塩 1 mol に沃化メチル 1 mol を加えて中性に到るまで水浴上還流。粗得量は計算値の 80%。アルコールより再結晶。黄色プリズム晶, Fp 168~169°. C₁₄H₁₃O₂N₃S₂ 計算値 C 52.53, H 4.05, N 12.89, 実験値 C 52.62, H 4.10, N 13.16.

2-Mercapto-4-propenyl-5-*o*-oxybenzylidenaminothiazol (XXVII) サリチルアルデヒド 6 g 及び *dl*- α -Amino- β - α thylidenpropionitril 4.8 g を酢酸エチル 200 cc に溶解し, これに CS₂ 5 g を添加して水浴上 5 時間煮る。冷後析出せる結晶を採る。粗得量 5 g. アセトン・ピリジン混液より再結晶, 黄色針晶, Zp 255~257°. C₁₃H₁₂ON₂S₂ 計算値 C 56.47, H 4.38, N 10.14, 実験値 C 56.28, H 4.18, N 10.02.

2-Butylmercapto-4-propenyl-5-*o*-oxybenzylidenaminothiazol (XXVIII) アルコール溶媒中 (XXVII) のナトリウム塩 1 mol に沃化ブチル 1 mol を加え水浴上 30 分間煮る, 粗得量は計算値の 80%, アルコールより再結晶。黄色プリズム晶, Fp 75~76°. C₁₇H₂₀ON₂S₂ 計算値 N 8.43, 実験値 N 8.21.

2-Mercapto-4-propenyl-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXIX) *p*-クロロベンズアルデヒド 7 g 及び *dl*- α -Amino- β - α thylidenpropionitril 4.8 g を酢酸エチル 30 cc に溶解し, これに CS₂ 5 g を添加して水浴上 4 時間煮る, 冷後析出せる結晶を採る。粗得量 7.4 g. ピリジンから再結晶。黄色プリズム晶, Zp 268~270°. C₁₃H₁₁N₂ClS₂ 計算値 C 52.94, H 3.76, N 9.51, 実験値 C 52.61, H 3.58, N 9.28.

2- α thylmercapto-4-propenyl-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXX) アルコール溶媒中 (XXIX) のナトリウム塩 1 mol に沃化エチル 1 mol を加えて中性に変化するまで水浴上に煮る。粗得量は計算値の 80%。アルコールより再結晶。橙黄色プリズム晶, Fp 54~55°. C₁₅H₁₃N₂ClS₂ 計算値 N 8.68, 実験値 N 8.77.

2-Propylmercapto-4-propenyl-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXXI) (XXIX) のナトリウム塩 1 mol 及び沃化プロピル 1 mol を (XXX) と同様に処理。粗得量は計算値の 75%。アルコールより再結晶。黄色針晶, Fp 63~64°. C₁₆H₁₇N₂ClS₂ 計算値 N 8.32, 実験値 N 8.29.

2-Butylmercapto-4-propenyl-5-*p*-chlorbenzylidenaminothiazol (XXXII) (XXIX) のナトリウム塩 1 mol 及び沃化ブチル 1 mol を (XXX) と同様に処理。粗得量は計算値の 78%。アルコールより再結晶。黄色プリズム晶, Fp 55~56°. C₁₇H₁₉N₂ClS₂ 計算値 N 7.99, 実験値 N 8.18.

2-Mercapto-5-*p*-aminobenzylidenaminothiazol (XXXIII) (IX) 6 g を 10%アンモニア水 40 cc に溶解し, これに 25%アンモニア水から造つた硫化アンモン水溶液 16 cc と 25%アンモニア水 12 cc との混液を滴下。混液の分量約 5 cc に達すると全液は橙赤色から深紅色に変化する。ついで水浴 (約 80°) 内 1 時間加温し, 冷後酢酸で中和。ここで混合物に水 120 cc を加え, 水浴 (100°) 上 10 分間加温後放冷。この際の不溶物を濾し去り, 濾液を水素気流中で減圧濃縮して約 30 cc に到らしむ。冷後析出せる淡赤褐色結晶を採る。粗得量 4.2 g. Fp 260° 以上。希ナトリウム滴液及び希塩酸いづれにも易溶。分析を行わないで次の原料に用いた。

2-Butylmercapto-5-*p*-aminobenzylidenaminothiazol (XXXIV) ナトリウム 0.11 g を純アルコール 25 cc に溶解し, これに (XXXIII) 1.2 g を加えナトリウム塩を形成せしめ, 更に沃化ブチル 1 g を添加し水素気流中, 水浴上に 30 分間煮る。ついでアルコールを留去して本品を採る。粗得量 0.8 g. アルコールより再結晶。淡赤色針晶, Zp 119~120°. C₁₄H₁₇N₃S₂ 計算値 C 57.68, H 5.88, N 14.43, 実験値 C 57.50, H 5.68, N 14.01. 本品 0.6 g をアルコール 10 cc 及びピリジン 2 g の混液に溶解し, これに無水酢酸 0.3 g を混じ, 水浴 (100°) 上 1 時間加温して酢化する。酢化体をアルコールより再結晶し Fp 144~145° の黄色プリズム晶を得。得量 0.3 g. 既知の 2-Butylmercapto-5-*p*-acetaminobenzylidenaminothiazol²⁾ と混融するも融点の変化を認めず。

京都大学医学部薬学科

Summary

By the condensation of aromatic aldehydes and carbon disulfide with aminoacetonitrile or *dl*- α -amino- β -ethylidenepropionitrile in ethyl acetate, corresponding 2-mercapto-5-arylidenaminothiazoles and 2-mercapto-4-propenyl-5-arylidenaminothiazoles were obtained. Application of alkyl halides, allyl bromide, or benzyl chloride, on the sodium salt of these mercapto compounds yielded the corresponding 2-alkyl(allyl or benzyl)-mercapto derivatives.

(Received August 3, 1953)