

10,11-Dihydrodibenzo[*b, f*]thiepin 誘導体の合成研究¹⁾

木本正七郎, 岡本正夫, 矢部格子, 内田貴子, 松高佳子
京都薬科大学²⁾

Syntheses of 10,11-Dihydrodibenzo[*b, f*]thiepin Derivatives¹⁾

SHOSHICHIRO KIMOTO, MASAO OKAMOTO, KAKUKO YABE,
TAKAKO UCHIDA, and YOSHIKO MATSUTAKA
Kyoto College of Pharmacy²⁾

(Received May 4, 1968)

Syntheses of *cis*- and *trans*-10-amino-11-hydroxy-10,11-dihydrodibenzo[*b, f*]thiepin and their derivatives are described. Their steric configurations are clarified by using desulfurization reaction with Raney nickel.

さきに著者は 10, 11-dihydrodibenzo[*b, f*]oxepin³⁾ および 10, 11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a, d*]cycloheptene⁴⁾ 誘導体の合成について報告し, そのうち若干のものは相当強力な鎮痛作用その他の生理活性を有することを明らかにした.

他方この種の型式にぞくする七員環化合物については, ここ数年来ことに向精神薬の領域において多くの興味ある知見が発表されているが, 10 および 11 位にそれぞれアミノ基と水酸基を置換したアルカノールアミン型の化合物についてはほとんど報告がないので, 著者は前報につづき thiepin 型誘導体の合成を試み, かつその立体配位について若干の知見を得たのでここに報告する.

なお Chart 1 に示した化合物のうち XI, XV および XVII はすでに Jilék 等⁵⁾ によって報告されているが, 著者はこの報告が公表された当時これと独立に全く別の方法にしたがって Jilék 等と同一の化合物を合成していたのでこの点についても付記する.

まず Chart 1 に示す方法にしたがって, *o*-chloroacetophenone と thiophenol の Na 塩を窒素気流中で加熱し, *o*-phenylthioacetophenone (I) (mp 73—74°) となし, これにモルフォリンと硫黄を加えて加熱することによって mp 99—100° の *N*-(*o*-phenylthiophenylthioacetyl)morpholine (III) のほかに副生物として mp 147° の黄色針状晶を得た. 後者は Willgerdt 反応の際しばしば捕捉される oxothiomorpholide であろうと思われるが,⁶⁾ 精査しなかった. III は氷酢と硫酸の混液と加熱すると *o*-phenylthiophenylacetic acid (V) (mp 120—122°) となり, これをポリリン酸と加熱閉環して mp 72—73° の 10, 11-dihydrodibenzo[*b, f*]thiepin-10-one (VII) を得た. VII を常法にしたがってオキシム (IX) となし, ナトリウムアマルガムで還元すると, 10-amino-10, 11-dihydrodibenzo[*b, f*]thiepin (XI) (HCl 塩 mp 249—250°) が得られ, 本品は Jilék 等が VII の Leuckart 反応で得たものとよく一致する.

このほか XI のギ酸およびホルマリン混液との加熱で得られた, ジメチルアミノ体 (XVII) および XI のフォルミル誘導体を LiAlH₄ で還元して得た, モノメチルアミノ体 (XV) はいずれも別途の方法で合成された Jilék 等の記載に一致する.

また上記の XI, XV, XVII に対応する 8-メトオキシ誘導体 (XII) (HCl 塩 mp 250°), (XVI) (HCl 塩 mp 201°), および XVIII (HCl 塩 mp 235°) もほぼ同様の方法で合成された文献未記載の新化合物である.

1) 日本薬学会第 87 年年会で発表, 京都, 1967 年 4 月.

2) Location: Yamashina, Higashiyama-ku, Kyoto.

3) 木本正七郎, 浅木邦博, 田中雅, 斎藤清一, 薬誌, 77, 652 (1957).

4) 木本正七郎, 太田俊作, 薬誌, 87, 861 (1967).

5) J.O. Jilék, V. Seidlová, E. Svátek, M. Protiva, *Monatsh. Chem.*, 96, 182 (1965).

6) P.A. Barrett, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2056.

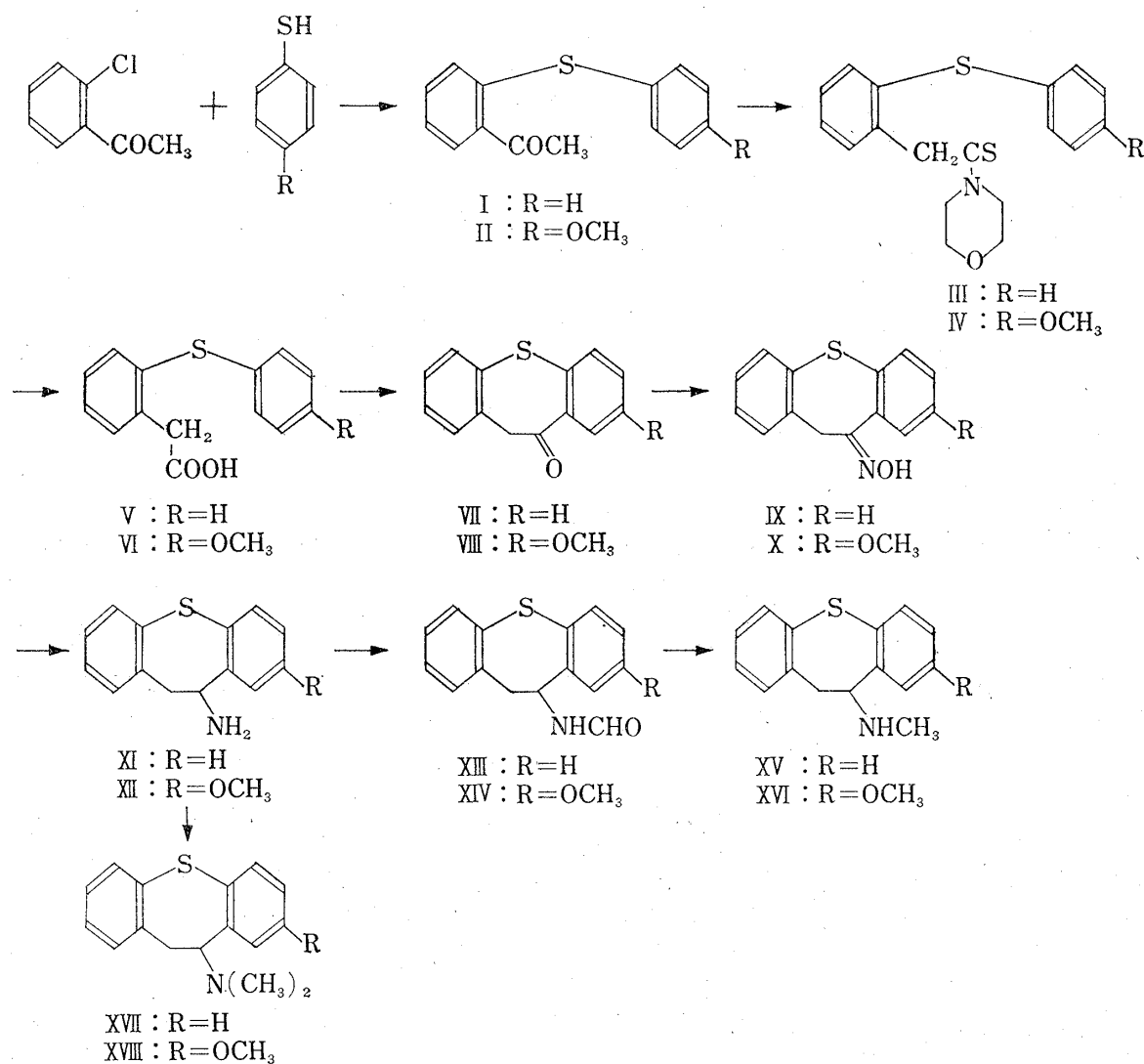


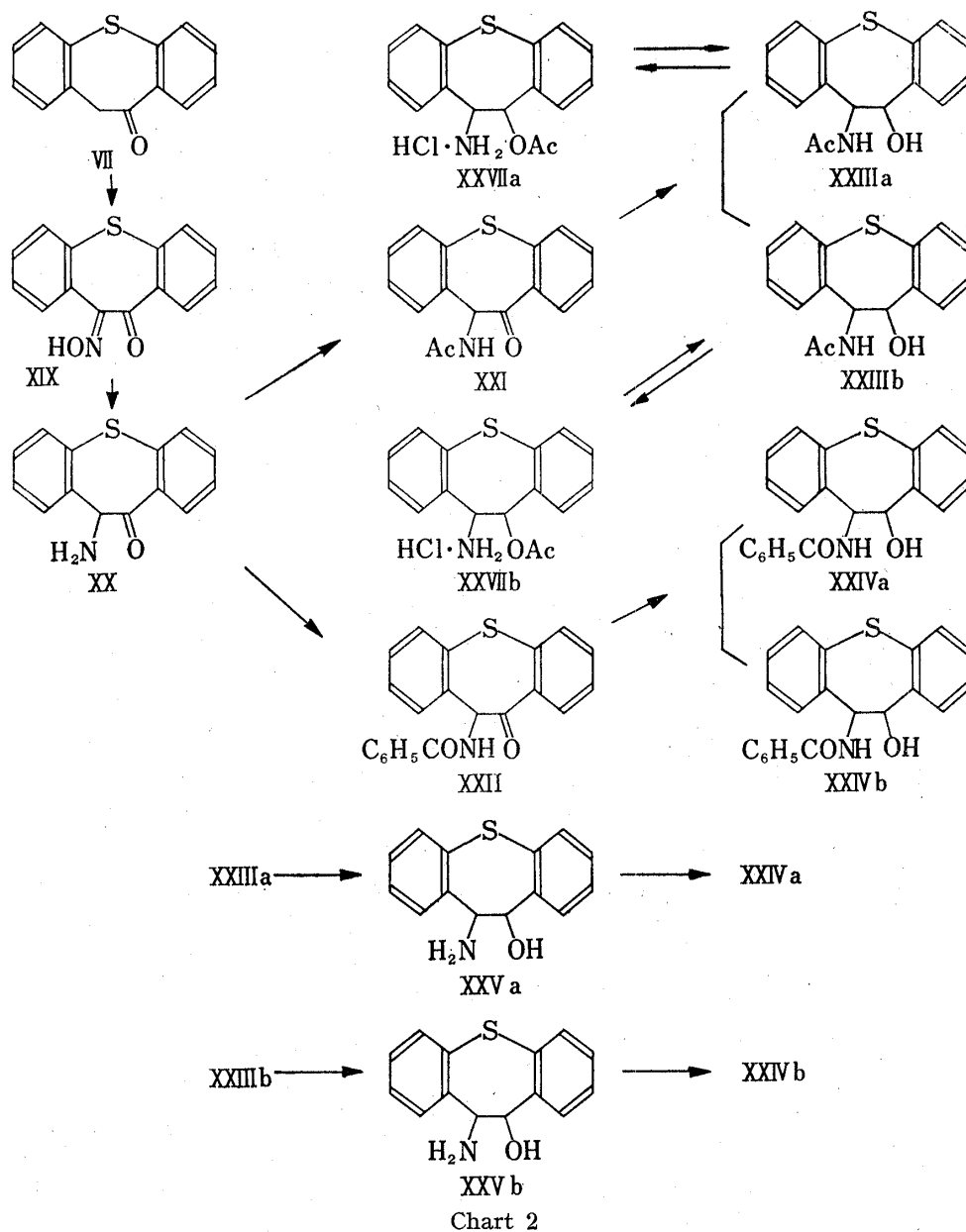
Chart 1

つぎに Chart 2 に示すごとく thiepinone (VII) を亜硝酸ブチルでイソニトロ化して XIX (mp 207°) となし、塩化水素含有のテトラヒドロフランを溶媒として白金触媒を用いて常圧還元を行なうと約 2 モル当量の水素ガスを吸収したところで還元は急に速度が落ちて同時に多量の白色沈殿が析出する。この沈殿は再結晶すると mp 222—225° の白色針状晶となり分析値は XX のアミノケトン HCl 塩に一致する。XX を無水酢酸でアセチル化すると mp 222° の acetate (XXI) となり、これを含水メタノール中で NaBH₄ によって還元すると、10-acetamido-10, 11-dihydrodibenzo [b, f] thiepin-11-ol の構造に相当する二種の異性体が得られる。

このうち低融点 (mp 188°) (XXIIIa) と高融点 (mp 245°) (XXIIIb) の生成比は約 6:1 である。さきに 10,11-dihydro-5H-dibenzo [a, d] cycloheptene の同型のアルカノールアミンを合成するに際し、XXI に対応する acetamidoketone を原料とするよりも XXII に対応する benzamidoketone を NaBH₄ 還元が付する方が高融点異性体の生成に有利であることを経験したので、⁴⁾ 今回も XX を塩化ベンゾイルで benzamidoketone (XXII) (mp 235°) に誘導し、NaBH₄ で還元したところ生成する二種の異性体のうち低融点 (mp 179°) (XXIVa) のものに比べて高融点 (mp 253°) (XXIVb) の生成は予想したとおり XXI の還元の場合に比べてやはり有利であった。

なお a の添字をつけた XXIIIa と XXIVa あるいは b の添字をつけた XXIIIb と XXIVb がそれぞれ同一の立体配位を有することは XXVa または XXVb を經由して相互に N-acetate と N-benzoate を関係づけることができるので明らかである。また N-acetamidoalcohol (XXIIIa) あるいは XXIIIb は塩酸含有のアル

コールによって室温においても $N \rightarrow O$ acyl 転位がおり、XXIIIa からは mp 150° の XXVIIa が、また XXIIIb からは mp 210° の XXVIIb がそれぞれ acetoxamine の HCl 塩の形で捕捉され、これらは H_2O にかして NaOH アルカリ性とすれば再びもとの N -acetate (XXIIIa) あるいは XXIIIb にもどる。

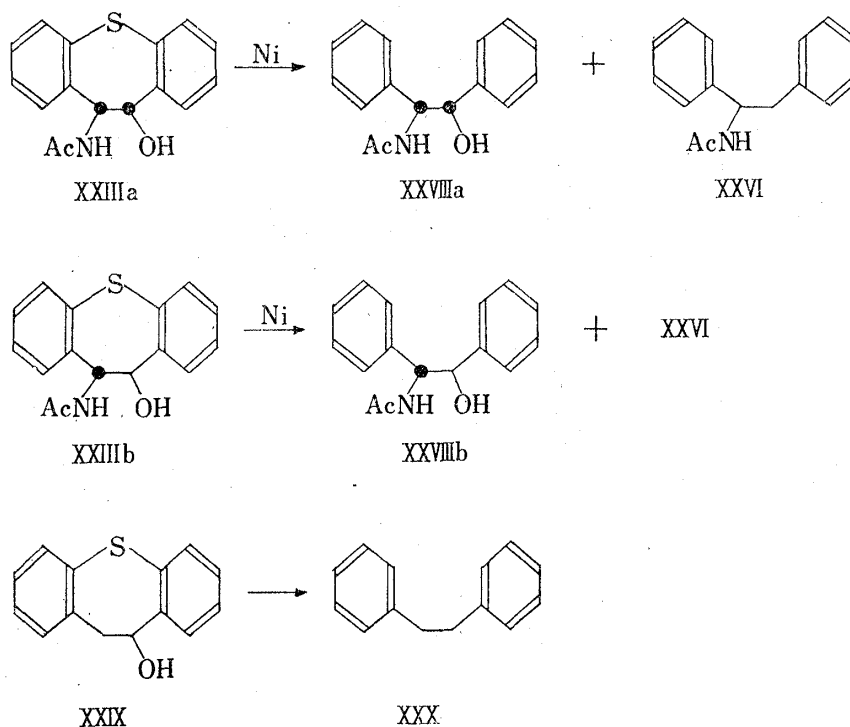


さて XXIII または XXIV のとき acylaminoalcohol の立体配位についてはすでに 10-amino-10,11-dihydro-5H-dibenzo [a,d] cyclohepten-11-ol の *cis* および *trans* 異性体について明らかにしたように、アミノケトンの $NaBH_4$ による還元において多量に生成する方が *cis* であることを知ったので、thiepin 誘導体についても合成法の類似ならびに収量比の点を考えると XXV のアルカノールアミンにおいて a の添字をつけたものが *cis* であり、b の添字をつけた系列が *trans* であろうと推定される。この点を確認するために XXIIIa の EtOH 溶液をラネーニッケル (W-2) と加熱して脱硫反応に付したところ既知の *erythro*-1,2-diphenyl-2-acetamidoethanol (mp 194°) (XXVIIIa) を得たほかわずかながら脱硫と同時に水酸基の脱離した 1,2-diphenylethylamine N -acetate (mp 150°) (XXVI) をも単離することができた。ここに得た XXVIIIa および XXVI は別途に合成したそれぞれの標品⁷⁾と混融および赤外線吸収 (IR) スペクトルによって同定した。

7) G. Fodor, V. Bruckner, J. Kiss, G. Óhegyi, *J. Org. Chem.*, **14**, 338 (1949).

同様に XXIIIb を脱硫反応に付した場合は大部分脱硫と同時に水酸基が脱離した XXVI となり、このほかに EtOH についてベンゼンから再結晶して得た mp 137—144° の針状結晶のなかに少量の *threo*-1,2-diphenyl-2-acetamidoethanol (mp 155°) が混在することを薄層クロマトグラフィー (展開溶媒 CHCl₃—醋酸エチル=4:1) によって確認することができた (Chart 3).

したがって予期したように a の添字をつけた系が *cis* 配位であり、b の添字をつけた系が *trans* 配位を有することが明らかとなった。



以上のようにラネーニッケルによる脱硫反応において水酸基が同時に脱離するような例は今までにほとんど報告がなく、わずかに Ford 等⁸⁾ が簡単な例について述べているに過ぎないので、試みに 10,11-dihydrodibenzo-[b,f]thiepin-10-ol (XXIX) について上記と同じ条件で脱硫反応を行なったところ、mp 54° の dibenzyl (XXX) が約 40% の収量で得られた。このような興味ある現象については目下さらに細部にわたり検討中である。

実験の部

***o*-Phenylthioacetophenone (I)** iso-C₅H₁₁OH 240 ml に金属 Na 4.8 g を溶解し thiophenol 24.4 g, 2-chloroacetophenone 30.3 g および銅粉 1.6 g を加え、浴温 160° で 8 hr 加熱攪拌する (窒素気流中)。冷後エーテル約 600 ml を加え、希 NaOH 溶液で洗いさらによく水洗してエーテル溶液を Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去すると結晶が析出する。MeOH から再結晶すると mp 73—74° の無色針状晶となる。収量 35 g (76.5%)。セミカルバゾン、mp 215—217°。Anal. Calcd. C₁₅H₁₅ON₃S: C, 63.15; H, 5.30; N, 14.72. Found: C, 63.31; H, 5.34; N, 14.78.

***o*-(*p*-Methoxyphenylthio)acetophenone (II)** I の場合とほぼ同じ方法にしたがった。ただこの場合は反応液を冷却すると大部分の II が結晶として得られ、MeOH から再結晶し mp 100—101° となる。収率 70%。Anal. Calcd. C₁₅H₁₄O₂S: C, 69.74; H, 5.46; S, 12.41. Found: C, 69.91; H, 5.47; S, 12.06.

***o*-Phenylthiophenylacetic Acid (V)** I の 6.3 g, モルフォリン 6.3 g, 硫黄末 1.3 g の混合物を浴温 160° で 4 hr 加熱する。冷後エーテル 500 ml を加えて溶解し、約半分になるまで溶媒を留去して放置すると結晶が析出する。MeOH から再結晶して mp 99—100° の無色プリズム晶 5.2 g を得る (thiomorpholide (III))。これを除いた母液からは溶媒を留去して約 2 g の淡黄色針状晶 (mp 147—148°) が得られる (oxothiomorpholide)。III の 5.2 g に氷酢 33 ml, 濃 H₂SO₄ 6 ml, 水 11 ml を加えて浴温 140° に 5 hr 加熱する。冷後反応液に水を

8) J.F. Ford, R.C. Pitkethly, V.O. Young, *Tetrahedron*, 4, 325 (1958).

加えて希釈し析出した結晶をエーテルで抽出し、エーテル層を 10% Na_2CO_3 にて振って分離した水層を HCl で酸性にすると結晶が析出する。希 EtOH から再結晶 mp 120—122° (文献値⁵⁾ mp 123°). 収量 2.5 g (37%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C, 68.84; H, 4.95. Found: C, 68.96; H, 5.03.

***o*-(*p*-Methoxyphenylthio)phenylacetic Acid (VI)** 前項 V の場合と同様に行なう。Thiomorpholide (IV) mp 79—81° (MeOH から再結晶). 目的のカルボン酸 (VI) は mp 104—106° (希 EtOH から再結晶). 収率 40%. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$: C, 65.69; H, 5.15. Found: C, 65.58; H, 5.19. なお副生物の oxothiomorpholide は mp 165—166° の淡黄色板状晶 (MeOH から再結晶). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NS}_2$: C, 61.12; H, 5.13; N, 3.75. Found: C, 61.04; H, 5.19; N, 3.56.

10, 11-Dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-10-one (VII) V の 8 g をポリリン酸 160 g とともに水浴上で 7 hr 加熱攪拌し冷後多量の氷塊に注加し、析出した沈殿をエーテルで抽出し、エーテル層を 10% Na_2CO_3 で洗いさらに水洗後 Na_2SO_4 で乾燥し溶媒を留去し残渣を EtOH から再結晶す。mp 72—73° (文献値⁵⁾ mp 72—73°, bp 170—178° (3 mm Hg). 収量 6.7 g (92%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$: C, 74.33; H, 4.66. Found: C, 74.01; H, 4.82.

8-Methoxy-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-10-one (VIII) 前項 VII の場合と同様に行なう。VIII はエーテルから再結晶 mp 100—101° (収率 75%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C, 70.30; H, 4.72. Found: C, 70.11; H, 4.77. Oxime mp 157—158°.

10-Amino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin (XI) ケトン (VII) のオキシム (mp 139—141°) 0.8 g を MeOH に溶かして 3% ナトリウムアマルガム 15.3 g と水 0.4 ml を加えはげしく振りまぜる。つぎに酢酸酸性となし水銀を汙別して汙液に希 HCl 溶液を加え、エーテルと振り有機溶媒層と分離した酸性の水層を K_2CO_3 でアルカリ性となし、再びエーテルで振ってアミンを溶解し、エーテル層を水洗し Na_2SO_4 で乾燥後 HCl ガスを通じて析出した XI の HCl 塩を H_2O から再結晶す。mp 249—250° (文献値⁵⁾ mp 256—258°, 遊離塩基 mp 56—57°. 収量 356 mg (47%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}\cdot\text{HCl}$: C, 63.74; H, 5.35. Found: C, 63.94; H, 5.38.

8-Methoxy-10-amino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin (XII) 前項 XI の場合と同様に行なう。遊離塩基 mp 60—62°. HCl 塩 mp 250°. 収率 52%. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ONS}\cdot\text{HCl}$: C, 61.32; H, 5.49. Found: C, 61.14; H, 5.50.

10-Methylamino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin (XV) XI の 1.4 g にホルムアミド 0.7 g を加え水浴で約 1.5 hr 加熱する。冷後固化するので水洗後 MeOH から再結晶す。mp 154—155° (文献値⁵⁾ mp 153—155°) ここに得た 10-formylamido 体 (XIII) を Jilék 等の方法とほぼ同じようにして LiAlH_4 で還元して XV を得た HCl 塩 mp 203—204° (文献値⁵⁾ mp 205—207°. 収量 1.0 g (60%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}\cdot\text{HCl}$: C, 64.85; H, 5.80. Found: C, 64.86; H, 5.78.

8-Methoxy-10-methylamino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin (XVI) 前項 XV の場合と同様に処理して mp 159—161° の 10-formylamido 体 (XIV) をジオキサソ—エーテル混液中で LiAlH_4 を用いて還元する。HCl 塩 mp 199—201°. 収率 52%. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ONS}\cdot\text{HCl}$: C, 62.43; H, 5.89. Found: C, 62.25; H, 6.01.

10-Dimethylamino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin (XVII) XI の 1g に 37% ホルマリン 14g, HCOONa 0.7 g, 90% HCOOH 0.55 g を加えて水浴上 3 hr 加熱する。冷後 Na_2CO_3 でアルカリ性とし、エーテルで抽出して水洗し Na_2SO_4 で乾燥後 HCl ガスを通じ析出した HCl 塩を水から再結晶する。収量 770 mg (60%). mp 202—204° (文献値⁵⁾ mp 207—208°. Picrate mp 184—185°. 遊離塩基 mp 67—68°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$ (picrate): C, 54.54; H, 4.16; N, 11.57. Found: C, 54.78; H, 4.31; N, 11.56.

8-Methoxy-10-dimethylamino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin (XVIII) 前項 XVII の場合と同様に処理す。HCl 塩 mp 235°. 収率 72%. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ONS}\cdot\text{HCl}$: C, 63.64; H, 5.97. Found: C, 63.67; H, 6.27.

10-Amino-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-11-one (XX) 14 ml の無水 EtOH に Na 0.89 g を溶かし、これに 3.4 g の VII を無水 EtOH 14 ml に溶かした溶液を加え、3.9 g の亜硝酸ブチルを滴下し反応液を 2 日間冷蔵庫に放置した後、水を加えてエーテルと振りエーテル層を分離した水層に HCl を加え、イソニトロソケットン (XIX) が淡黄色沈殿となり析出する。テトラヒドロフランから再結晶すると mp 207—209° のブリズム晶が得られる。つぎに約 0.5 g の HCl ガスを含むテトラヒドロフラン 73 ml に上記の (XIX) 1.75 g を溶かして、 PtO_2 0.09 g を加え常温常圧で接触還元する。300 ml の H_2 を吸収した時点で還元が急速に衰えると同時に多量の白色沈殿が析出する。このものは希 HCl から再結晶して mp 223—225° の XX の HCl 塩となる。収量 3.6 g (87%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ONS}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 56.85; H, 4.77; N, 4.73. Found: C, 57.13; H, 4.92; N, 4.60.

10-Acetamido-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-11-one (XXI) ジオキサソ 10 ml に 4.7 g の XX を加え、 Ac_2O 4.5 ml と AcONa 3.2 g の水溶液を加えると、XX の結晶は溶解して均一な液となる。1 hr ふりまぜた後溶媒を減圧留去し、残渣を水洗後 EtOH から再結晶する。mp 221—222°. 収量 5.0 g (90%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$: C, 67.83; H, 4.96; N, 4.94. Found: C, 67.69; H, 4.63; N, 4.97.

10-Acetamido-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-11-ol (XXIIIa) (XXIIIb) XXI の 1.0 g を MeOH に溶かし、 NaBH_4 0.28 g と H_2O 0.1 ml を加えて室温で 4 hr 攪拌する。溶媒を減圧留去して残渣を CHCl_3 で熱時

抽出し, CHCl_3 層を水洗後 Na_2SO_4 で乾燥して, 約 5 ml になるまで溶媒を留去すると結晶が冷後析出する. これを濾取し EtOH から再結晶す. mp 244—245° (XXIIIb) 収量 0.1 g (10%). この結晶を除いた母液は溶媒を留去して残渣を EtOH から再結晶す. mp 187—188° (XXIIIa), 収量 0.6 g (60%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ (XXIIIa): C, 67.36; H, 5.30; N, 4.91. Found: C, 67.49; H, 5.30; N, 4.71. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ (XXIIIb): C, 67.36; H, 5.30; N, 4.91. Found: C, 66.85; H, 5.43; N 5.17.

10-Benzamido-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-11-one (XXII) アミノケトン (XX) の HCl 塩 1.0 g をジオキサン 20 ml に浮遊させ, 塩化ベンゾイル 1.1 g を加え, 約 5 ml のピリジンを滴下し 4 hr 攪拌する. 析出した結晶を濾取し希 H_2SO_4 で 1 回洗った後 EtOH から再結晶する. mp 232—235°. 収量 1.1 g (90%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$: C, 73.03; H, 4.38. Found: C, 73.25; H, 4.40.

10-Benzamido-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-11-ol (XXIVa) (XXIVb) i) XXII の 0.8 g をジオキサン 200 ml に溶かし, 1.7 ml の H_2O を加え, 0.18 g の NaBH_4 を加えて攪拌する. 4 hr 後わずかに酢酸酸性となし減圧下に溶媒を留去し残渣を熱時 CHCl_3 で抽出して Na_2SO_4 で乾燥後約 20 ml になるまで濃縮し析出した結晶を EtOH から再結晶す, mp 252—253° (XXIVb), 収量 0.17 g (20%). CHCl_3 母液は溶媒を留去して残渣を EtOH から再結晶すると mp 178—179° の XXIVa が得られる. 収量 0.59 g (74%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$ (XXIVa): C, 72.61; H, 4.93. Found: C, 72.66; H, 5.14. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$ (XXIVb): C, 72.61; H, 4.93. Found: C, 72.56; H, 5.24.

ii) XXIIIa の 0.37 g を 10% KOH—EtOH 20 ml と 2 hr 加熱還流し, 反応液を減圧蒸発して残渣を水洗後 EtOH から再結晶すると mp 188—191° の XXVa が得られる. 収量 250 mg (80%). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ONS}$: C, 69.12; H, 5.39; N, 5.76. Found: C, 69.05; H, 5.49; N, 5.86. ここに得られた XXVa の 0.1 g をジオキサンに溶かし, 塩化ベンゾイル 0.064 g を加えて 1 hr ふりまぜ減圧下に溶媒を留去し残渣を EtOH から再結晶す. 114 mg (80%) mp 175—178°. 上記 i) で得られた (XXIVa) と混融および IR スペクトルで同定す.

iii) XXIIIb についても ii) の場合と同様に処理して mp 171—174° のアミノアルコール (XXVb) となし, 塩化ベンゾイルを用いて mp 248—250° の (XXIVb) に導いた. i) で得た (XXIVb) と混融および IR スペクトルにて同定す.

10-Amino-11-acetox-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin Hydrochloride (XXVIIa) (XXVIIb) i) XXIIIa の 0.2 g に 2 当量の HCl ガスを含んだ EtOH 15 ml を加え, 2 日間室温に放置後減圧下に溶媒を留去し, 残った油状物を無水エーテルで洗い無水 EtOH に溶解して無水エーテルを加え析出した結晶は mp 150—151° のプリズム晶. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1750($\text{C}=\text{O}$) 本品を H_2O に溶かし NaOH アルカリ性となれば白濁し, ついに結晶塊となる. EtOH から再結晶 mp 184—186° XXIIIa と混融して降下しない.

ii) XXIIIb についても前項と同様に mp 208—210° の HCl 塩 (XXVIIb) を得る. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{HCl}$: C, 59.71; H, 5.01; N, 4.35. Found: C, 59.63; H, 4.93; N, 4.51. 本品を H_2O に溶かし Na_2CO_3 アルカリ性となれば mp 242—244° の結晶が得られ, 前述の (XXIIIb) と混融して降下しない.

10-Acetamido-10,11-dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-11-ol (XXIIIa) (XXIIIb) の脱硫反応 i) XXIIIa の 150 mg を 10 ml の無水 EtOH に溶かし, 10 倍量のラネーニッケル (W-2 型) の EtOH 懸濁液を加え攪拌しながら 4 hr 加熱還流する. 濾過した濾液から EtOH を留去し残渣を EtOH から再結晶すると mp 195—196° の結晶となり別途合成の *erythro*-1,2-diphenyl-2-acetoamidoethanol と混融して降下せず. この結晶を除いた母液は濃縮すると mp 150—151° の結晶が得られ別途合成の 1,2-diphenylethylamine-N-acetate (XXVI) と混融して降下しない.

ii) XXIIIb 100 mg について前項と同様に処理したが, この場合は *threo*-1,2-diphenyl-2-acetamidoethanol (mp 155°) XXVIIIb と XXVI の融点が近似しており, また再結晶で両者の分離が困難なので EtOH ついでベンゼンからの再結晶で得られた mp 137—144° のものについて薄層クロマトグラフィー (展開溶媒 CHCl_3 — AcOEt =4:1, 発色剤ヨード) を用いてこの結晶がほとんど純粋に近い *threo* 体 (XXVIIIb) であることを確認した. 因に *Rf* 値は XXVIIIb が 0.38, XXVI は 0.77 である.

10,11-Dihydrodibenzo[*b,f*]thiepin-10-ol の脱硫反応 XXIX の 300 mg について同様に処理し, mp 52—54° の結晶を得た. 本品は別途合成の dibenzyl と混融および IR スペクトルの比較により同定した.

謝辞 本研究の実施にあたり熱心に協力された中道智子, 炭田佑子, 可部真子の諸君に感謝するとともに, 元素分析の 1 部を実施された藤沢薬品工業株式会社元素分析室の方に厚く御礼申し上げます.