

Phenylglycidyl Ether 誘導体の研究 (第 6 報¹⁾) Phenoxypropylene Sulfide
に対する Amine および Grignard 試薬の反応

武田秀雄
東北薬科大学²⁾

Studies on Phenylglycidyl Ether Derivatives. VI.¹⁾ Reaction of Phenoxypropylene
Sulfide with Amines or Grignard Reagents

HIDEO TAKEDA
Tohoku College of Pharmacy²⁾

(Received February 28, 1972)

The amine-cleavage of 3-phenoxy-1,2-propylene sulfides (II) synthesized from P.G.E. (I) with KSCN gave only *sec*-thiol derivatives. A mixture of *sec*-thiol and *prim*-thiol derivatives was obtained by the reaction of II with ethylmagnesium bromide. The reaction of II with Grignard reagents containing more than three carbons afforded *sec*-thiol derivatives. The reaction product of *o*-nitro-substituted II with Grignard reagents was identified as *prim*-thiol derivatives.

エポキシ化合物にロダンカリ³⁾ またはチオ尿素を反応⁴⁾ させるとエチレンスルフィド体が得られることは報告されている。しかしフェノキシメチル基を有する環状スルフィド、3-フェノキシ-1,2-プロピレンスルフィド (IIa) の合成は報告されていない。

著者はベンゼン核上に置換基を有する Ib—f などの化合物の置換基がアルキレンスルフィド化にどのような影響を与えるかを知る目的で本研究を行ない、さらにこの反応で得られた IIa—e に対するアミン開裂および IIa

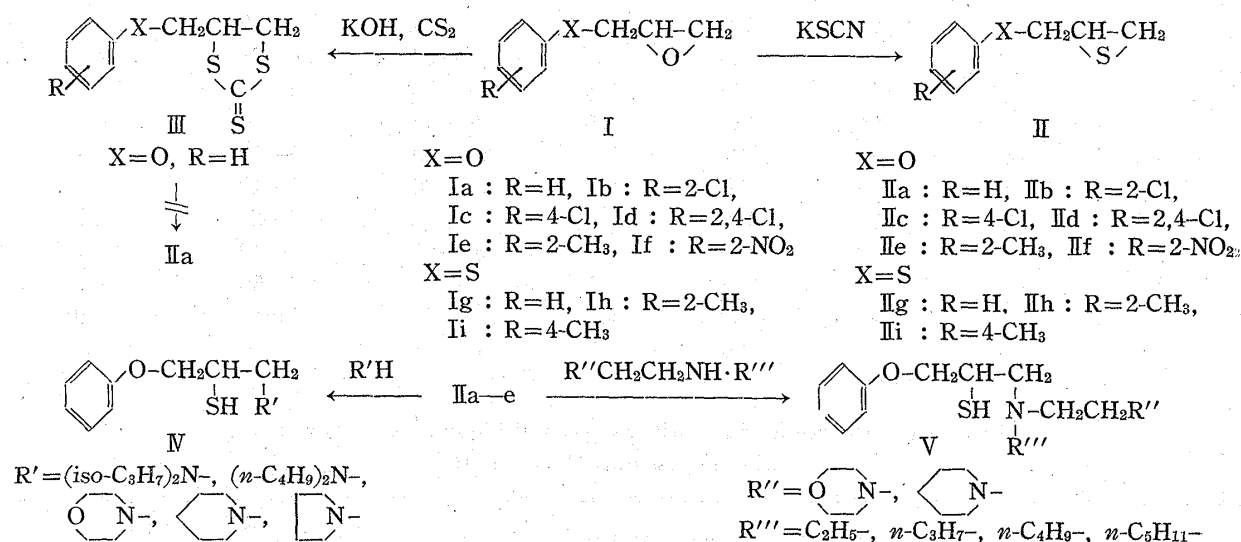


Chart 1

1) 第 5 報 : 栗原藤三郎, 武田秀雄, 伊藤秀雄, 薬誌, 90, 1507 (1970).

2) Location: Nankozawa, Odawara, Sendai.

3) I.G. Farbenind, French. Pat. 797621[C.A., 30, 7122 (1936)]; K. Dachlauer, L. Jackel, Ger. Pat. 636708 [C.A., 31, 3068 (1937)] [C.A., 31, 8548 (1937)].

4) W. Davies, W.E. Savidge, J. Chem. Soc., 1950, 317; *idem*, *ibid.*, 1951, 774; C. C.J. Culveror, K.H. Pausacker, *ibid.*, 1946, 1050.

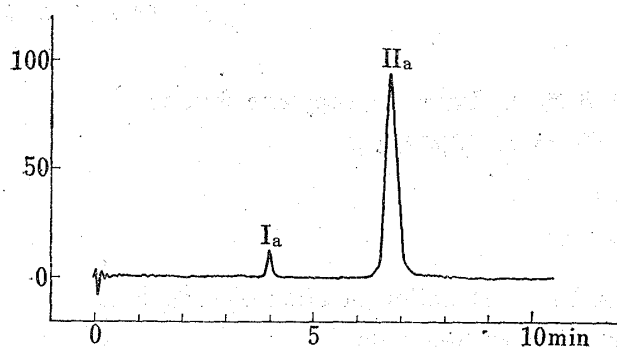


Fig. 1. The Gas-Chromatogram of Product from the Reaction of Ia with Potassium Thiocyanate.

condition: 10% SE-30 on chromosorb WA (W) (60–80)
column, 2.0 m × 3 mm; 155° and about 60 ml
of He per min

な重合をおこすものと推察される。事実, IIa を 100° に 1 時間加熱すると 50% 以上が樹脂化することを認めた。Ia のベンゼン核にクロロまたはメチル基を有する Ib–e に対して 70°, 2 時間の反応条件でロダンカリを反応させると, 高収率で対応する IIb–e が得られ, Ia の場合に比較して有意の差は認められなかったが, *ortho* 位にニトロ基を有する IIIf では樹脂化が激しく, 40° で最も収量のよいことを知った。フェニルチオグリシンジエーテル (Ig–i) より IIg–i の合成は IIa の生成条件と変りないが, 若干樹脂化が多く, 収量も多少低下した。

と IIIf の Grignard 反応を検討した。

3-(Substituted-phenoxy)-1,2-propylene Sulfide(II) の生成

70° での Ia (P.G.E.) とチオ尿素の反応では 10–15% の収量で IIa が得られるが, 反応条件を変えても収量の増加は認められなかった。Ia とロダンカリ水溶液との反応では反応温度を 20–90° までの諸条件 (Table I) の下で反応を行ない, 生成物をガスクロマトグラフィー (GC) (Fig. 1) に付し IIa の生成を検討すると 70°, 2 時間の反応条件では 88–92% の高収率で IIa が得られるが, 反応温度を 90° に上げると樹脂状物質が多量に生成し, IIa の収量は減少した。このことは生成した IIa が熱に不安定で二次的

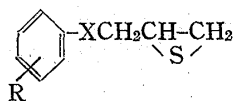
TABLE I. Reaction of Substituted-phenylglycidyl Ether (Ia–f) with Potassium Thiocyanate

Compd.	Starting material (Substituted-PGE)	Thermal treatment		Molar ratio of KSCN to substituted-PGE	Yield % (percentage to substituted-PGE)		
		Reaction temp. (°C)	Reaction time (min)		Propylene sulfide	Recovery of substituted-PGE	Higher boiling compd.
IIa	Ia	20	300	1.5	10–15	70–80	Trace
		50	180	1.5	50–53	30–35	trace
		70	120	1.5	88–92	5–10	2–3
		90	120	1.5	40–45	0	50–60
IIb	Ib	70	120	1.5	80–85	5–10	3–5
IIc	Ic	70	120	1.5	82–86	5–10	3–5
IId	Id	70	120	1.5	87–90	3–5	trace
IIe	Ie	70	120	1.5	82–85	5–10	3–6
IIIf	If	20	300	1.5	35–37	40–50	10–20
		40	180	1.5	81–84	trace	5–10
		70	120	1.5	10–17	0	80–90

TABLE II. Reaction of Substituted-phenylthioglycidyl Ether (Ig–i) with Potassium Thiocyanate

Compd.	Starting material (Substituted-PGE)	Thermal treatment		Molar ratio of KSCN to substituted-PGE	Yield (%) (percentage to substituted-P.G.E.)		
		Reaction temp. (°C)	Reaction time (min)		Propylene sulfide	Recovery of substituted-PGE	Higher boiling compd.
IIg	Ig	60	120	1.5	70–75	10–15	8–12
IIh	Ih	60	120	1.5	68–74	10–16	10–15
IIi	Ii	60	120	1.5	64–71	14–18	15–20

TABLE III. 3-(Substituted-phenoxy) or 3-(Substituted-phenylthio)-1,2-propylene sulfide

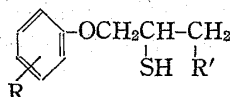


Compd.	R	X	bp °C/mmHg	Formula	Analysis (%)					
					Calcd.			Found		
					C	H	N	C	H	N
IIa	H	O	111—113/13	C ₉ H ₁₀ OS	65.05	6.07		64.87	5.83	
IIb	2-Cl	O	131—133/6	C ₉ H ₉ OSCl	53.86	4.52		53.50	4.69	
IIc	4-Cl	O	125—127/5	C ₉ H ₉ OSCl	53.86	4.52		54.01	4.40	
IId	2,4-Cl	O	141—143/7	C ₉ H ₈ OSCl ₂	46.17	3.87		45.80	3.66	
IIe	2-CH ₃	O	102—104/5	C ₁₀ H ₁₂ OS	66.65	6.71		66.28	6.87	
IIf	2-NO ₂	O	145—147/2	C ₉ H ₉ O ₃ NS	51.19	4.30	6.63	50.84	4.20	6.41
Ilg	H	S	114—116/6	C ₉ H ₁₀ S ₂	59.33	5.53		59.08	5.36	
IIh	2-CH ₃	S	132—135/2	C ₁₀ H ₁₂ S ₂	61.21	6.17		61.03	6.38	
IIi	4-CH ₃	S	127—130/2	C ₁₀ H ₁₂ S ₂	61.21	6.17		61.43	6.29	

次に Ia にメタノール中で二硫化炭素とカ性カリを作用して得られる 3-フェノキシプロピレン-1,2-トリチオカルボネート (III) に酸またはアルカリを作用し、脱二硫化炭素による IIa の合成を検討したが、目的の IIa を得ることはできなかった。

以上合成した IIa—e に対し二級アミンおよびジアルキルアミノエチルアルキルアミンによる開裂と、IIa および IIh に対する Grignard 試薬の作用を検討した。

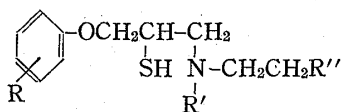
TABLE IV. 1-(Substituted-phenoxy)-3-dialkylamino-2-propanethiol



R	R' ^{a)}	Yield (%)	mp (HBr) °C	Formula	Analysis (%)					
					Calcd.			Found		
					C	H	N	C	H	N
H	Mor.	78.3	207—208	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ NS·HBr	46.71	5.73	4.19	46.53	5.49	3.98
2-Cl	Pip.	80.4	177—179	C ₁₄ H ₂₀ ONSCl·HBr	45.83	5.50	3.82	45.55	5.31	3.48
2-Cl	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ N	63.5	207—208	C ₁₇ H ₂₈ ONSCl·HBr	49.70	6.87	3.41	49.55	6.53	3.69
2-Cl	(<i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ N	45.6	114—115	C ₁₅ H ₂₄ ONSCl·HBr	47.09	6.32	3.66	46.80	6.10	3.93
2-Cl	Pyrro.	50.3	103—105	C ₁₃ H ₁₈ ONSCl·HBr	44.27	5.14	3.97	44.58	4.85	4.21
4-Cl	Mor.	78.5	153—154	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ NSCl·HBr	42.35	4.92	3.80	42.50	5.12	3.66
4-Cl	Pip.	76.0	162—163	C ₁₄ H ₂₀ ONSCl·HBr	45.83	5.50	3.82	45.59	5.41	3.67
4-Cl	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ N	65.0	224—225	C ₁₇ H ₂₈ ONSCl·HBr	49.70	6.87	3.41	50.05	6.76	3.29
4-Cl	Pyrro.	53.1	128—129	C ₁₃ H ₁₈ ONSCl·HBr	44.27	5.14	3.97	44.51	5.37	4.23
2-CH ₃	Mor.	70.5	158—159	C ₁₄ H ₂₁ O ₂ NS·HBr	48.28	6.08	4.02	48.54	5.77	4.28
2-CH ₃	Pip.	71.6	120—121	C ₁₅ H ₂₃ ONS·HBr	52.03	6.70	4.05	52.37	6.44	4.12
2-CH ₃	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ N	50.3	249—250	C ₁₈ H ₃₁ ONS·HBr	55.38	8.00	3.59	55.63	7.74	3.71
2-CH ₃	Pyrro.	45.6	87—89	C ₁₄ H ₂₁ ONS·HBr	50.61	6.37	4.22	50.93	6.53	4.41
2,4-Cl	Mor.	82.3	138—139	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ NSCl ₂ ·HBr	38.73	4.25	3.47	39.28	4.45	3.63
2,4-Cl	Pip.	84.5	123—124	C ₁₄ H ₁₉ ONSCl ₂ ·HBr	41.92	4.77	3.49	42.17	4.53	3.75

a) Pip.: piperidino; Mor.: morpholino; Pyrro.: Pyrrolidino

TABLE V. 3-(Substituted-phenoxy)-1-[N-(β-dialkylaminoethyl)-N-alkylamino]-2-propanethiol



R	R'	R'' ^{a)}	Yield (%)	mp (2HBr) (°C)	Formula	Analysis (%)					
						Calcd.			Found		
						C	H	N	C	H	N
H	CH ₃	Mor.	43.5	158—159	C ₁₆ H ₂₆ O ₂ N ₂ S·2HBr	40.69	5.55	5.93	40.57	5.79	6.21
H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Pip.	48.2	225—226	C ₂₁ H ₃₆ O ₂ N ₂ S·2HBr	47.92	6.89	5.32	48.30	6.61	5.18
2-Cl	CH ₃	Mor.	53.5	198—199	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	37.93	4.97	5.53	48.11	5.09	5.32
2-Cl	C ₂ H ₅	Pip.	47.3	184—185	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	41.67	5.64	5.40	41.44	5.49	5.19
2-Cl	CH ₃	Pip.	45.6	209—210	C ₁₇ H ₂₇ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	40.45	5.39	5.55	40.13	5.22	5.38
2-Cl	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Mor.	38.5	171—173	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	40.43	5.47	5.24	40.19	5.37	5.51
2-Cl	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Mor.	32.5	174—175	C ₁₉ H ₃₁ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	41.58	5.69	5.11	41.77	5.83	4.80
4-Cl	CH ₃	Pip.	43.5	199—200	C ₁₇ H ₂₇ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	40.45	5.39	5.55	40.71	5.54	5.40
4-Cl	CH ₃	Mor.	55.3	196—197	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	37.93	4.97	5.53	38.28	5.31	5.24
4-Cl	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Mor.	48.3	202—203	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	40.43	5.47	5.24	40.78	5.23	5.54
4-Cl	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Mor.	42.3	153—154	C ₁₉ H ₃₁ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	41.58	5.69	5.11	41.69	5.41	4.83
4-Cl	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Pip.	40.5	151—153	C ₁₉ H ₃₁ O ₂ N ₂ SCl·2HBr	42.83	5.87	5.26	42.61	6.13	4.97
2-CH ₃	CH ₃	Mor.	32.5	233—234	C ₁₇ H ₂₉ O ₂ N ₂ S·2HBr	41.99	5.80	5.76	42.35	5.64	5.63
2-CH ₃	CH ₃	Pip.	38.5	190—191	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ N ₂ S·2HBr	44.64	6.24	5.79	44.37	6.10	6.03
2-CH ₃	C ₂ H ₅	Pip.	34.5	188—189	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ N ₂ S·2HBr	45.79	6.47	5.62	46.11	6.63	5.45
2-CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Mor.	28.3	186—187	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ N ₂ S·2HBr	44.37	6.27	5.45	44.51	6.53	5.63
2-CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Pip.	30.7	195—196	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ N ₂ S·2HBr	46.88	6.69	5.47	46.59	6.35	5.23
2-CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Mor.	25.4	194—195	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ N ₂ S·2HBr	45.46	6.49	5.30	45.20	6.63	5.03
2-CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Pip.	28.3	136—137	C ₂₁ H ₃₆ O ₂ N ₂ S·2HBr	47.92	6.89	5.32	48.27	7.16	5.04
2,4-Cl	CH ₃	Pip.	34.5	211—212	C ₁₇ H ₂₆ O ₂ N ₂ SCl ₂ ·2HBr	37.87	4.86	5.20	37.57	4.58	5.46
2,4-Cl	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Pip.	22.6	168—169	C ₂₀ H ₃₂ O ₂ N ₂ SCl ₂ ·2HBr	41.33	5.55	4.82	41.62	5.81	4.50

a) Pip.: piperidino; Mor.: Morpholino

3-(Substituted-phenoxy)-1,2-propylene Sulfide の Amine 開裂

脂肪族アルキレンスルフィドのアミン開裂は Snyder,⁵⁾ Reppe ら⁶⁾ の報告はあるがフェノキシ基を有するアルキレンスルフィドのアミン開裂の報告はない。IIa と二級アミンをエタノール溶媒で作用すると窒素を含まない樹脂状物質が得られ、目的のアミノチオールは得られなかったが、ベンゼン溶媒では目的のアミノチオールを得ることができた。これらの塩酸塩は吸湿性なので臭化水素酸塩として結晶化した。

3-Phenoxy-1,2-propylene Sulfide (IIa) と RMgBr の反応

次に IIa とエチルマグネシウムブロマイドをエーテル中で作用後、反応生成物を GC (Fig. 2) に付すと二種の生成物が認められ、その生成比はほぼ 10:1 である。GC データー⁷⁾ から一級チオールと二級チオールの *t_R* を比較すると *t_R* の小さい主成分は二級チオールと推察される。アミルマグネシウムブロマイドと IIa を反応すると一級のチオールだけが得られ、このチオールは 1-フェノキシ-2-オクタノールをチウロニウム塩を経て得られた 1-フェノキシ-2-オクタチオールと同定すると全く一致することから二級チオールであることを確認した。炭素数が 3 個以上の Grignard 試薬と IIa の反応でも単一物質だけが得られるが、これらも上と同様二級チオールと思われる。一方 IIb に対する Grignard 反応では炭素数に関係なく単一の生成物が得られた。先に合成¹⁾ し

5) H.R. Snyder, J.M. Stewart, J.B. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2674 (1947).6) W. Reppe, F. Nicoletti, Ger. Pat. 631016 [*C.A.*, **30**, 6008 (1936)].7) S. Sunner, K. J. Karrman, V. Sonden, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1144; C. F. Spencer, F. Baumann, J. F. Johnson, *Anal. Chem.*, **30**, 1473 (1958); V. J. Farrugia, C. L. Jarreau, *ibid.*, **34**, 271 (1962); J. F. Carson, W. J. Weston, J. W. Ralls, *Nature*, **186**, 801 (1960).

た 2-(*o*-ニトロフェノキシ) メチル-1-ヘプタノールから対応するチオールを合成し, Grignard 反応の生成物と同一の結果全く一致することを認めたので, II_f に対する Grignard 反応では一級チオールだけが生ずることを確認した (Chart 2). これらの実験結果については Table VI, VII に示したが, 一級チオールと二級チオールの収率はそれらの生成比で表した.

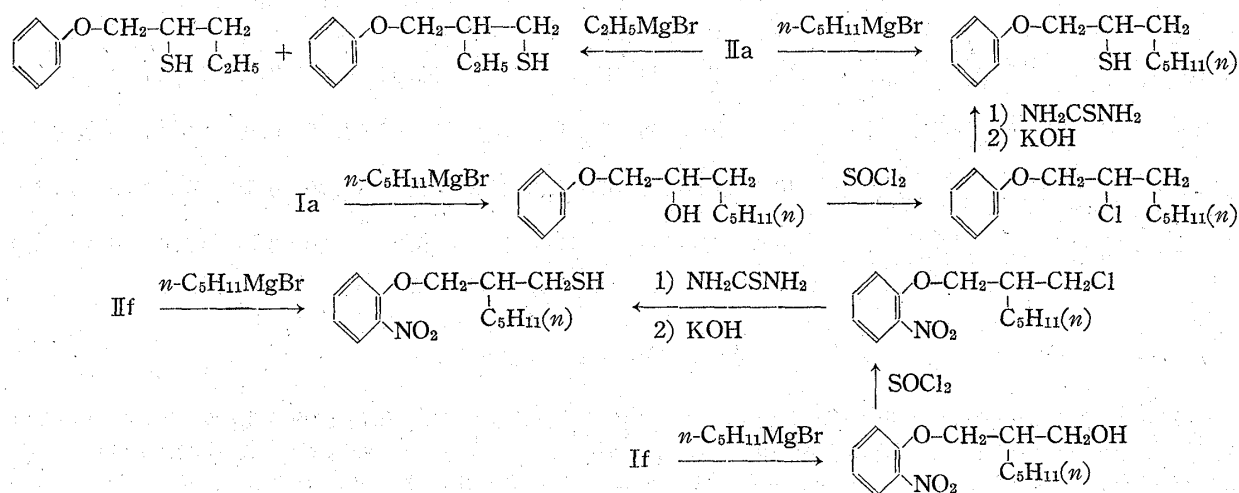
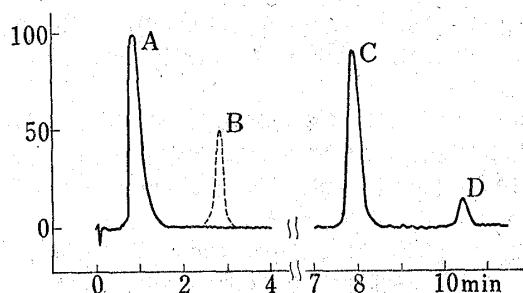
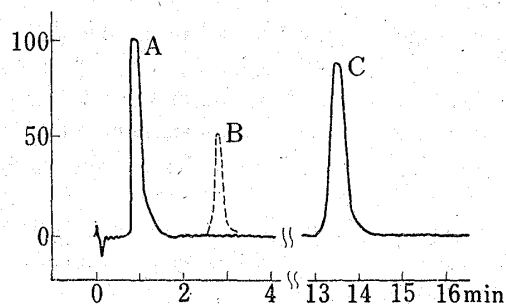


Chart 2

Fig. 2. The Gas-Chromatogram of Product from the Reaction Ethylmagnesium bromide with II_a

A : solvent (ether)
B : II_a
C : 1-phenoxy-2-pentanethiol
D : 2-phenoxyethyl-1-butanethiol
condition: 10% SE-30 on chromosorb WA(W)
(60—80) column, 2.0 m × 3 mm;
195° and about 60 ml of He per min

Fig. 3. The Gas-Chromatogram of Product from the Reaction *n*-Amylmagnesium bromide with II_a

A : solvent (ether)
B : II_a
C : 1-phenoxy-2-octanethiol
condition: 10% SE-30 on chromosorb WA(W)
(60—80) column, 2.0 m × 3 mm;
195° and about 60 ml of He per min

TABLE VI. Products of Grignard Reagents with II_a

RMgBr	Products	Yield (%)	mp (°C) (<i>p</i> -nitro benzoate)	Formula	Analysis (%)					
					Calcd.			Found		
					C	H	N	C	H	N
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$	1-phenoxy-2-pentanethiol	91.0	170—171	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}$	62.60	5.55	4.06	62.39	5.28	4.25
	2-phenoxyethyl-1-butanethiol	9.0	183—184	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}$	62.60	5.55	4.06	62.77	5.43	3.86
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}$	1-phenoxy-2-hexanethiol	100	183—184	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}$	63.50	5.89	3.90	63.81	5.78	4.13
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	1-phenoxy-2-heptanethiol	100	180—182	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS}$	64.33	6.21	3.75	64.61	6.43	3.54
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	1-phenoxy-2-octanethiol	100	164—165	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NS}$	65.10	6.50	3.62	64.83	6.30	3.50

TABLE VII. Products of Grignard Reagents with IIf

RMgBr	Products	Yield (%)	mp (°C) (<i>p</i> -nitro benzoate)	Formula	Analysis (%)					
					Calcd.			Found		
					C	H	N	C	H	N
C ₂ H ₅ ⁻	2-(<i>o</i> -nitrophenoxy) methyl-1-butanethiol	100	183—184	C ₁₈ H ₁₈ O ₆ N ₂ S	55.38	4.65	7.18	55.53	4.78	7.39
<i>n</i> -C ₃ H ₇ ⁻	2-(<i>o</i> -nitrophenoxy) methyl-1-pentanethiol	100	207—208	C ₁₉ H ₂₀ O ₆ N ₂ S	56.43	4.99	6.93	56.18	5.23	7.08
<i>n</i> -C ₄ H ₉ ⁻	2-(<i>o</i> -nitrophenoxy) methyl-1-hexanethiol	100	171—172	C ₂₀ H ₂₂ O ₆ N ₂ S	57.41	5.30	6.70	57.68	5.45	6.51
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ⁻	2-(<i>o</i> -nitrophenoxy) methyl-1-heptanethiol	100	157—158	C ₂₁ H ₂₄ O ₆ N ₂ S	58.33	5.59	6.48	58.63	5.78	6.32

実験の部⁸⁾

3-Phenoxy-1,2-propylene Sulfide (IIa) A) KSCN 水溶液 (KSCN:H₂O (97 g: 100 ml)) を 20° で攪拌し, Ia の 150 g を 2 hr で滴下後, 反応温度を 70° に上げ, 更に KSCN 水溶液 (KSCN: H₂O (50 g: 100 ml)) を 1 hr で滴下後, 1 hr 攪拌, 冷後, benzene 抽出, benzene 層を水洗, 無水 Na₂SO₄ で乾燥後, 減圧蒸留, 無色油 146—152 g を得る (Table I).

B) Ia の 15 g と thiourea 7 g を H₂O 15 ml に懸濁し, 40° で 3 hr 攪拌後 A 法と同様に処理. 1.7 g (15%) を得.

3-(*o*-Nitrophenoxy)-1,2-propylene Sulfide (IIf) KSCN 水溶液 (KSCN: H₂O (49 g: 100 ml)) を 10° で攪拌し, If の 98 g を 2 hr で滴下後, 反応温度を 40° に上げ, KSCN 水溶液 (KSCN: H₂O (25 g: 50 ml)) を 1 hr で滴下後, 2 hr 攪拌, 冷後 IIa の合成と同様に処理 (Table I).

3-Phenoxypropylene-1,2-trithiocarbonate (III) MeOH 50 ml に KOH 14 g を溶解し, 0—5° に冷却攪拌下に, Ia の 15 g と CS₂ の 22.8 g の混液を滴下, 激しい発熱反応の後, 黄色結晶析出, 粗結晶をろ取し, petroleum, benzene 混液から再結晶, mp 60—61°, 黄色板状晶, 19.3 g (80%) を得. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1058 (C=S). 1076 (C=S). Anal. Calcd. C₁₀H₁₀OS₃: C, 49.59; H, 4.16. Found: C, 49.30; H, 3.97.

3-Phenoxy-1-morpholino-2-propanethiol (IV) IIa 1.6 g と morpholine 2 g を benzene 5 ml に溶解し. 70° で 3 hr 加温後, benzene と過剰の morpholine を減圧除去. 残渣を塩酸性とし, ether 抽出, ether 層から IIa 0.36 g 回収, 水層をアルカリ性とし, ether 抽出, ether 層を水洗後, 無水 Na₂SO₄ で乾燥後, 乾燥臭化水素酸を導入し, 析出する粗結晶を無水 acetone で再結晶. 2.4 g (78.3%) を得 (Table IV). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 2520 (SH) NMR (CDCl₃) τ : 8.72 (1H, doublet, *sec*-SH).

3-Phenoxy-1-[N-(β -piperidinoethyl)-N-amylamio]-2-propanethiol (V) IIa 2.5 g と N-(β -piperidinoethyl)-N-amylamine 3 g を benzene 5 ml に溶解し, 80° で 3 hr 加温後, morpholine の場合と同様に処理. 得られた臭化水素酸塩を MeOH, acetone 混液で再結晶, 白色結晶 2 g (48.2%) を得 (Table V). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 2530 (SH). IIa の回収 0.6 g.

IIa と EtMgBr の反応 (1-Phenoxy-2-pentanethiol と 2-Phenoxyethyl-1-butanethiol) の生成 Mg 末 3.4 g を ether 20 ml に混じ, 室温で EtBr 15.2 g と ether 10 ml の混液を滴下し, 常法通り Grignard 試薬を合成した後, IIa の 16.2 g を滴下, 2 hr, 50° に加温, 冷後, 希塩酸で分解後, 上層を分液, ether 層を水洗, 無水 Na₂SO₄ で乾燥後, ether 除去, 残渣を減圧蒸留, 無色油 14.5 g を得. bp 130—138° (0.05 mmHg) (Table VI). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 2540 (SH). これらの物質は GC (Fig. 2) で分取し, *p*-nitrobenzoate として融点を測定した.

IIa と *n*-C₅H₁₁MgBr の反応 (1-Phenoxy-2-octanethiol の生成) Mg 1.7 g と *n*-C₅H₁₁Br 11.3 g を ether 10 ml 中で Grignard 試薬とし, IIa の 8.1 g を滴下後, EtMgBr の場合と同様に処理. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 2530 (SH). GC で単一ピークのみが認められ, 分取後, *p*-nitrobenzoate として融点を測定 (Table VI).

1-Phenoxy-2-octanethiol の同定 1-Phenoxy-2-octanol¹⁾ 22 g を benzene 20 ml に溶解し, SOCl₂ 14.5 g を滴下し, 水浴上で 3 hr 加温後, 溶媒と過剰の SOCl₂ を減圧除去, 残渣を EtOH 50 ml に溶解し, thiourea 7.6 g を加え, 水浴上で 3 hr 還流後, NaOH 水溶液 (NaOH:H₂O (6 g: 60 ml)) を滴下し, 2 hr 還流, 濃縮後, 塩酸性とし, benzene 抽出. Benzene 層を水洗, 無水 Na₂SO₄ で乾燥後, benzene 除去, 残渣を GC に付し 1-phenoxy-2-octanethiol を分取, 本物質は IIa と *n*-C₅H₁₁MgBr の反応で得られた生成物と IR は全く一致し, それらの *p*-nitrobenzoate を混融しても融点降下を認めない.

8) 融点未補正, GC は日本電子製 JGC-650 型を使用.

IIf と $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$ の反応 ((2-*o*-Nitrophenoxy) methyl-1-heptanethiol の生成) Mg 末 1.7 g と $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$ 11.3 g を ether 10 ml で Grignard 試薬とし, IIf の 21 g を滴下後, 35° で 2 hr 加温, 冷後, 希塩酸で分解後, ether 層を分取し, ether 層を水洗, 無水 Na_2SO_4 で乾燥後, ether 留去, 残渣を GC に付すと, 単一生成物のみを認める (Fig. 3). 分取後, *p*-nitrobenzoate とし, 融点測定 (Table VII). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 2520 (SH).

2-(*o*-Nitrophenoxy)methyl-1-heptanethiol の同定 2-(*o*-Nitrophenoxy)methyl-1-heptanol¹⁾ 13.5 g を SOCl_2 8 g で常法通りクロロ化後, EtOH 30 ml に溶解し, thiourea 3.9 g を加え, 3 hr 還流後, EtOH を除去後, アルカリ性で還流後, 塩酸酸性とし, ether 抽出, ether 層を水洗, 無水 Na_2SO_4 で乾燥後, ether 留去. 残渣を GC に付し, 2-(*o*-nitrophenoxy) methyl-1-heptanethiol を分取. 本物質は IIf と $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$ から得られた生成物と GC, IR とともに一致し, おおのの *p*-nitrobenzoate を混融しても融点降下を認めない.

謝辞 終りに, 本研究に対し御懇篤な御指導をたまわった東北薬科大学 栗原藤三郎教授に謹謝します. また実験に協力された本学有機薬化学教室の諸氏に感謝します.