Studies on the Synthesis of Nitrogen-Ring-Compounds (XIX).¹⁾Synthesis of Some Isoquinolines having
N-Hetero-Ring on 1-Position.

by

Shigehiko SUGASAWA, Kiiti SAKURAI, Masao FUJISAWA and Norio SUGIMOTO

(From the Pharm. Institute, Imperial University, Tokyo.)

(Received, February 7th. 1940.)

A few years ago one of the present authors (S. S.) and M. Kuriyagawa²⁾ described the synthesis of 6,7-dimethoxy-1-pyridylisoquinoline. The present paper deals with the syntheses of some other compounds of similar type.

[I] 6,7-Methylenedioxy-1-(α -quinolyl)-3-methylisoquinolines. Quinaldoyl-(α -methyl- β -3,4-methylenedioxyphenyl)-ethylamide (I): Ethyl quinaldinate (2.9 g) and α -methyl- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)-ethylamine (2.5 g) were heated in an oil-bath at about 220° for 2 hrs., alcohol being liberated. From the reaction-product unchanged starting materials were recovered (ca. 0.8 g) in vac., and the residue (4.5 g), which solidified on cooling, was purified from alcohol forming colourless needles of m. p. 125°. ($C_{20}H_{18}O_2N_2$ requires C 71.85, H 5.4, N 8.4; Found C 72.0, H 5.4, N 8.5).

6,7-Methylenedioxy-1-(α -quinolyl)-3-methyl-3,4-dihydroisoquinoline (II): The foregoing amide (3.3 g), pure toluene (30 cc) and phosphoryl chloride (16.5 g) were heated in an oil-bath for ca. 2 hrs., and the whole was worked up as usual. The free base (II) separates in colourless needles of m. p. 143° from alcohol. Yield 2.5 g. ($C_{20}H_{16}O_2N_2$ requires N 8.9; Found N 9.1).

6,7-Methylenedioxy-1-(α -N'-methyl-tetrahydroquinolyl)-2,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (III): The dimethiodide of (II) was converted into the corresponding methochloride and the latter was reduced catalytically in alcoholic solution, three mols of hydrogen being absorbed smoothly. Since the free base (III) was not induced to crystallize, it was characterized as its dipicrate, which forms yellow granules of d. p.

1) XVIII: Sugasawa and Lee: This Journal 59, 113 [1939].

2) Ber. 69, 2068 [1936].

214–5° from alcohol. ($C_{22}H_{25}O_2N_2 \cdot 2 C_6H_5O_7N_3$ requires C 50.4, H 4.0, N 13.9; Found C 50.3, H 4.5, N 14.1).

Quinaldoyl-(β -3,4-methylenedioxyphenyl)-ethylamide: Preparation as (I). Colourless pillars from alcohol, m. p. 108°. ($C_{19}H_{16}O_3N_2$ requires C 71.2, H 5.0, N 8.7; Found C 70.9, H 5.3, N 8.5).

6,7-Methylenedioxy-1-(α -quinolyl)-3,4-dihydroisoquinoline (IV): Preparation from the foregoing amide as usual. Colourless needles from alcohol, m. p. 121°. ($C_{19}H_{14}O_2N_2$ requires C 75.5, H 4.6, N 9.3; Found C 75.4, H 4.5, N 9.4).

The preparation of ethylene bromide addition-compound (V) of this base was attempted in vain under a variety of conditions, resinous substance being the only product obtained, and the original attempt to synthesize a condensed nitrogen-ring compound (VI) has so far failed. The addition-reaction of ethylene chloride will further be investigated.

As supplement to the previous work the following two compounds will be recorded.

[II] 6,7-Dimethoxy-1-(N'-methyl- β -piperidyl)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (VII): This base was prepared by catalytic reduction of the dimethochloride of 6,7-dimethoxy-1-(β -pyridyl)-3,4-dihydroisoquinoline. The free base forms viscous oily substance having characteristic basic odour and gives crystalline dipicrate and chloroplatinate.

Dipicrate: Yellow needles of d. p. 207.5° ($C_{18}H_{25}O_2N_2 \cdot 2 C_6H_5O_7N_3$ requires C 47.2, H 4.5, N 14.6; Found C 46.6, H 4.4, N 14.5).

Chloroplatinate: Reddish yellow granules of d. p. 224°. ($C_{18}H_{25}O_2N_2$, H_2PtCl_6 requires C 30.25, H 4.2, Pt 27.3; Found C 30.3, H 4.0, Pt 26.8).

6,7-Dimethoxy-1-(N'-methyl- β -piperidyl)-3,4-dihydroisoquinoline (X): In the previous paper it was erroneously recorded that the methochloride of β -nicotyl-homoveratrylamide (VIII) does not undergo the catalytic hydrogenation. After absorbing 3 mols of hydrogen this amide (VIII) gives rise to (N'-methyl- β -piperidyl)-homoveratrylamide (IX), which melts at about 95° (crude subst.) and gives yellow plate-shaped picrate of d. p. 230°. On being treated with phosphorylchloride in dry toluene and worked up as usual this amide (IX) yields 6,7-dimethoxy-1-(N'-methyl- β -piperidyl)-3,4-dihydroisoquinoline (X), which remains as viscous oil, but gives yellow needle-shaped dipicronate of d. p. 243° from alcohol. ($C_{17}H_{23}O_2N_2$, $2 C_{10}H_8O_5N_4$ requires C

54.3, H 4.9, N 17.15; Found C 53.8, H 5.0, N 17.1).

[III] 6,7-Methylenedioxy-1-piperidinomethyl-3-methylisoquinoline (XIII): In papaverine type of compounds one methylene group intervenes between isoquinoline- and aromatic-nuclei. 1-Piperidinomethyl-isoquinoline of similar type was prepared in the following manner.

α -Methyl- β -methoxy- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)-ethylchloroacetamide (XI): α -Methyl- β -methoxy- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)-ethylamine (1 mol) in pure acetone was cooled in melting ice and to this solution chloroacetylchloride (1 mol) in the same solvent was introduced under constant agitation. The mixture was maintained alkaline by adding aqueous potassium bicarbonate solution throughout the reaction. The product forms faint yellow oily substance and boils at 179° under 3.5 mm. Yield 90% of the theoretical. ($C_{13}H_{16}O_4NCl$ requires C 54.9, H 5.9; Found C 54.6, H 5.6).

α -Methyl- β -methoxy- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)-ethylpiperidinoacetamide (XII): The foregoing substance (2.6 g, 1 mol) and pure piperidine (4.2 g, 5 mols) were mixed in benzene under slight evolution of heat. The reaction was completed by warming for 2 hrs. on the steam bath. On cooling piperidine hydrochloride was filtered off and the benzene solution was repeatedly washed with water. In order to remove piperidine completely this was then benzoylated and the benzene layer was extracted several times with dil. hydrochloric acid. The combined acidic solution was basified and the freed base was extracted with ether. On evaporating the ethereal solution there remained faint yellow oil, weighing 2.4 g or 79% of the theoretical. Gives crystalline methiodide, which forms colourless needles from alcohol. d. p. $197-8^\circ$. ($C_{19}H_{23}O_4N_2I$ requires C 47.8, H 6.1; Found C 47.4, H 6.0).

6,7-Methylenedioxy-1-piperidinomethyl-3-methylisoquinoline (XIII): This compound was prepared by refluxing toluene solution of the foregoing amide with phosphorylchloride. The reaction-product isolated in usual manner forms colourless needles of m. p. 140° from alcohol. Yield 85% of the theoretical. ($C_{17}H_{20}O_2N_2 \cdot 2H_2O$ requires C 63.7, H 7.5; N 8.7; Found C 63.9, H 7.4, N 8.3).

Methiodide: Colourless granules from alcohol-ether, d. p. $201-2^\circ$. ($C_{18}H_{23}O_2N_2I \cdot H_2O$ requires C 48.6, H 5.6, N 6.3; Found C 48.6, H 5.7, N 6.5).

The preparation of the corresponding quinolino- and isoquinolino-derivatives are now under progress and the results will be published in due course.

料を除去するため熱湯にて3回浸出す。浸出残渣は黄色結晶にして約2.0gなり。アルコール、エーテル、アセトンに難溶。ニトロベンツォールに可溶なる故之より再結晶す黄色ブリズム晶 F_p 205°.

試料 3.410 mg: N_2 0.566 cc (18°, 766 mm).—試料 3.090 mg: CO_2 4.875 mg H_2O 0.635 mg

$C_{13}H_7O_6N_5S$ (361) 計算値 C 43.21, H 1.94, N 19.39.

実験値 C 43.03, H 2.30, N 19.62.

IV. (2) Benzthiazolo-2',3':2,1-4,6-dinitrobenzimidazol の合成.

2-Pikraminobenzthiazol 2.0 g にニトロベンツォール約 10 cc 加へ。ルフトキューラーを附せるコルペン中にて2時間煮沸すれば。除々に褐色の亜硝酸ガスを發し(沃度澱粉紙)液は黒褐色に化すると同時に。結晶析出し来る。尙2時間煮沸反應せしめたる後冷却濾過す。 F_p 230~240°, 0.3 g ニトロベンツォールより再結晶すれば黄色柱狀晶を得。 F_p 243° (u. Zers)

試料 3.195 mg: CO_2 5.800 mg, H_2O 0.690 mg—試料 3.520 mg N_2 0.579 cc (24.5°, 751 mm).

$C_{13}H_6O_4N_4S$ (314) 計算値 C 49.68, H 1.91, N 17.83.

実験値 C 49.51, H 2.36, N 18.65.

閉環反應をピリヂン、又はデメチルアニリン溶液にて行へは大部分樹脂化して純粋な結晶殆ど得られず。フェノールにては少量得られたるもニトロベンツォールに及ばず。尙アルコール中9時間加熱すれば樹脂化少きも得量も少し。

含窒素異項環状化合物の合成研究 (XIX)¹⁾

二, 三の 1-置換イソキノリン類の合成

菅澤重彦 櫻井喜一 藤澤正男 杉本典夫

東大薬學科教室 (昭和 15 年 2 月 7 日受理)

1-位置に脂肪族或は芳香族置換基を有する Isochinolin-誘導體には天產品及人工品にその數尠からず。夫れ等の中最も重要なものは Papaverin 族化合物なるべし。されど同位置に含窒素置換基を有するものは天產品中にその例なく人工品中にもその例極めて乏し。

曩に著者等の一人及 厨川が本方面の研究を開始せし當時に於ては文獻に記載せられしものは D.R.P. 549967 號による Wolfs 及 Dobrowsky 兩氏の 1- β -Pyridyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin²⁾ が唯一のものにして菅澤, 厨川の研究中 Clemo, Mc Ilvain 及 Morgan 氏等は 6,7-Methylendioxy-1- α -picolyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin³⁾ の合成を記載したり。依て菅澤, 厨川は不取敢研究中の 1- β -Pyridyl-6,7-dimethoxy-isochinolin-誘導體の合成を未

1) 第 XVIII 報菅澤, 李: 本誌 59, 326 [昭 14]. 2) Chem. Zentr. 1932, II, 568.

3) J. Chem. Soc. 610 [1936]

完成の儘 Berichte 誌上に發表したり¹⁾。その後人的都合に依り本研究は一時中絶の状態なりしも最近上記研究の續行と同時に尙二、三の新誘導體の合成を行ひたるを以てその結果を茲に記載す。唯今回は原料 Phenäthylamin-誘導體製造の容易なる點を考慮し 3-Methylisochinolin 類の合成を行ひたり。

本研究の目的は現今マラリア治療劑として著名なる天産及び人工合成藥品が何れもその分子中に窒素原子 2 個又はそれ以上を有する事より今余等が合成研究中のものに何等か興味ある生理作用を有するものを發見せんとするにあれども目下の所未だ該作用研究に充分なる量の物質を得られざるを遺憾とす。

本研究に對し服部報公會より援助金を得たる事を感謝す。

實 驗 之 部

(I) 6,7-Methylendioxy-1-(α -chinolyl)-3-methylisochinolin-誘導體の合成: 本化合物の合成経路下の如し。

Chinaldoyl- β -(3,4-methylendioxyphenyl)-äthyl)-amid (I): Chinaldinsäureäthylester 2.9 g と α -Methyl- β -(3,4-methylendioxyphenyl)-äthylamin 2.5 g を混じ油浴中に 220°C 附近に約 2 時間加熱する時アルコールを遊離しつつ反應し 成績體は暗褐色を呈す。冷後減壓下に蒸溜して未反應の Ester 及び Amin 若干を回收す。蒸溜残渣は冷後固結し酒精より再結晶する時 Fp 125° の無色針晶を得、得量 4.5 g (理論量の 90%)。

試料 2.875 mg · CO₂ 7.413 mg, H₂O 1.384 mg — 試料 3.370 mg N₂ 0.260 cc (27.8°, 758 mm).

C₂₀H₁₈O₃N₂ 計算値 C 71.85, H 5.4, N 8.4

實驗値 C 72.0, H 5.4, N 8.5

6,7-Methylendioxy-1-(α -chinolyl)-3-methyl-3,4-dihydro-isochinolin (II): 上記 Amid 3.3 g を無水トルオール 30 cc に溶解し之に新に蒸溜したる酸鹽化磷 16.5 g を加へ油浴中 120~30° に 2 時間加熱し冷後石油エーテルを加へ放置する時は反應成績體沈着す。上澄液を傾瀉し去り残渣を冷時稀鹽酸に溶解し、濕潤濾紙にて濾し得られたる赤黄色の濾液を鹽基性とし遊離する鹽基をエーテルに捕集し 後常法通

¹⁾ Ber. 69, 2068 [1936].

り處理する時冷時固結する鹽基を得。酒精より Fp 143° の無色針晶として得らる。得量 2.5 g (理論量の 80%)。

試料 3.005 mg · N₂ 0.250 cc (30°, 761 mm)。

C₂₀H₁₆O₂N₂ 計算値 N 8.9. 實驗値 N 9.10.

6,7-Methylenedioxy-1-(α -N-methyl-tetrahydrochinolyl)-2,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolin (III): (II) 1 g を少量の純メタノールに溶解し過剰のヨードメチルを加へて水浴上加温する時容易に對應する Dijodmethylat を生ず。アセトンより再結晶する時黄色柱狀品, Zp 230° として得らる。得量約 1.1 g. 之れを常法に従ひて對應する Chlormethylat に變じ酒精溶液中酸化白金-白金黒を觸媒として接觸還元しに附するに約 3 mol の水素を吸収して液は無色となる。觸媒を濾去し濾液より減壓下に酒精を去り残渣を水に溶解し, 苛性ソーダにて鹽基性となし析出する鹽基をエーテルにとり後常法通り處理して特異のアミン臭を有する飴狀物質 0.51 g を得。その儘にて結晶性に導き得ざりしを以てピクラートを製したるに酒精より Zp 214~5° の黄色小顆粒狀品を得たり。

試料 2.930 mg: CO₂ 5.400 mg, H₂O 1.185 mg.—試料 2.293 mg: N₂ 0.291 cc (27.8°, 763 mm)

C₂₂H₂₆O₂N₂·2C₆H₅O₇N₃ 計算値 C 50.4, H 4.0, N 13.9.

實驗値 C 50.3, H 4.5, N 14.1.

又同様にして 6,7-Methylenedioxy-1-(α -chinolyl)-3,4-dihydroisoquinolin (IV) を得たり。本品より更に之れにエチレンブロミドを附加して (V) となし之れを還元して縮合環體 (VI) を得んとし種々なる條件下に (IV) とエチレンブロミド (エチレンクロリドは未だ試みず) の附加反應を試みたるも常に暗色樹脂様の物質を得て目的を達し得ざりき。(IV) 及びその原料酸アミドのみを記載す。

Chnialdoyl-(β -3,4-methylenedioxyphenyl)- α thylamid: 製法は前記 (I) に準ず。酒精より無色柱狀品, Fp. 108°, 得量約理論量の 82%。

試料 3.322 mg: CO₂ 8.637 mg, H₂O 1.580 mg.—試料 4.052 mg: N₂ 0.31 cc (28.5°, 758 mm)。

C₁₉H₁₆O₃N₂ 計算値 C 71.2, H 5.0, N 8.7.

實驗値 C 70.9, H 5.3, N 8.5.

6,7-Methylenedioxy-1-(α -chinolyl)-3,4-dihydroisoquinolin (IV): 上記酸アミドを酸鹽化磷を以て常法通り處理して得らる。酒精より再結晶する時 Fp 121° の無色針晶として得らる。

試料 3.012 mg: CO₂ 8.330 mg, H₂O 1.231 mg.—試料 3.293 mg: N₂ 0.280 cc (28°, 763.5 mm)。

C₁₉H₁₄O₂N₂ 計算値 C 75.5, H 4.6, N 9.3.

實驗値 C 75.4, H 4.5, N 9.4

(II) **Pyridyl-isochinolin-誘導體の合成に對する補遺:** 曩に著者の一人及び厨川が Berichte 誌上に記載したものは不完全なりしを以て其の缺を補ひたり。

1-(N'-Methyl-β-piperidyl)-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (VII): 1-(β-Pyridyl)-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolindijodmethylat¹⁾ 0.5 g より常法に依りて製したる Ohlormethylat を酒精 50 cc に溶解し酸化白金-白金黒を以て還元する時約 2 時間にして約 80 cc の水素 (計算量 80.8 cc) を吸収せり。觸媒を濾過し酒精溜去残渣を稀鹽酸に溶解し苛性ソーダアルカリ性となす時析出する遊離鹽基をエーテルに取り常法通り處理して稍着色せる特異アミン臭ある飴狀物質 0.25 g を得たり。其の儘にて結晶性に導き得ざりしを以て白金鹽及び Dipikrat として分析に附したり。

白金鹽: Zp 224° 黄赤色小顆粒狀晶。

試料 2.840 mg: CO₂ 3.154 mg, H₂O 1.011 mg, Pt 0.761 mg.

C₁₈H₂₈O₂N₂·H₂PtCl₆ 計算値 C 30.25, H 4.2, Pt 27.3

實驗値 C 30.3, H 4.0, Pt 26.8

Dipikrat: Zp 207.5°, 黃色針狀晶。

試料 3.260 mg: CO₂ 5.575 mg, H₂O 1.270 mg — 試料 2.693 mg: N₂ 0.344 cc (21°, 768.5 mm).

C₁₈H₂₈O₂N₂·2C₆H₅O₇N₃ 計算値 C 47.2, H 4.5, N 14.6.

實驗値 C 46.6, H 4.4, N 14.5.

1-(N'-Methyl-β-piperidyl)-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin (X): 曩の報文中に於て著者の一人及び厨川は β-Nicotyl-homoveratrylamid-chlormethylat (VIII) が接觸還元により水素を吸収せざりし旨を記載したも其の理由を了解し得ざりしを以て原料を新にして再び同實驗を繰返したるに今回は圓滑にほぼ計算量の水素を吸収し還元成績體を常法通り處理して (N'-Methyl-β-piperidyl)-homoveratrylamid (IX) (粗製品融點約 95°, 同 Pikrat 黃色板狀晶, 分解點約 230°) を得たり。

本品 0.5 g, 無水トルオール 4 cc, 酸鹽化磷 3 g を混和, 油浴中穏やかに煮沸する事 2 時間, 冷後石油エーテルを加へ析出する沈澱は稀鹽酸に易溶性にして之れを常法通り處理して得らるる遊離鹽基は飴狀にして Dipikrolonat として之れを分析に附したり。本品は酒精より黃色細針晶として得られ 243° にて熔融分解す。

試料 3.128 mg: CO₂ 6.160 mg, H₂O 1.415 mg. — 試料 3.310 mg: N₂ 0.51 cc (27.5°, 757.5 mm).

C₁₇H₂₄O₂N₂·2C₁₀H₈O₅N₄ 計算値 C 54.3, H 4.9, N 17.15.

實驗値 C 53.8, H 5.0, N 17.1.

(III) **6,7-Methylenedioxy-1-piperidinomethyl-3-methylisochinolin (XIII):** Papaverin 系化合物が 1-Benzylisochinolin-誘導體なる事より上記化合物の合成を行ひたり。その合成経路下の如し。

1) 菅澤, 厨川: 前出。

α -Methyl- β -methoxy- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)- α thylchloracetamid (XI): α -Methyl- β -methoxy- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)- α thylamin と Chloracetylchlorid 各 1 モルより Schotten-Baumann 法に依り造る. 即ち Amin 4.2 g を無水アセトンに溶解し, 外部より氷水にて冷却し絶えず攪拌しつつ重炭酸カリの濃厚溶液にてアルカリ性を保ちて Chloracetylchlorid の無水アセトン溶液を滴下し, 加へ終りて尙暫時攪拌を続け, 後空気を通じてアセトンを除去し, 析出する油状物質をエーテルにて抽出し, 稀鹽酸にてエーテル液を洗ひて, 原料アミンを除き, 水洗乾燥後エーテルを溜去し, 淡黄色油状物質 $Kp_{3.5}$ 179° を得. 得量 5.4 g, 理論量の 90% なり.

試料 3.720 mg: CO_2 7.490 mg, H_2O 1.970 mg.

$C_{13}H_{16}O_4NCl$ 計算値 C 54.9, H 5.9. 實驗値 C 54.6, H 5.6,

α -Methyl- β -methoxy- β -(3,4-methylenedioxyphenyl)- α thyl-piperidino-acetamid (XII): 上記 (XI) 1 モルと Piperidin 2 モルより溶劑を用ひず, 直接水浴上加熱し (XII) を得んとせしが, 得量良好ならず, 種々條件を變へしも結局溶劑にベンツォール, Piperidin は大過剰を用ひて良好なる結果を得たり. 即ち上記 (XI) を 1 モル, Piperidin 5 モル即ち 2.6 g と 4.2 g の無水ベンツォール溶液を混ぜば, 液は直ちに少しく發熱し濁濁して粘稠となる, 水浴上約 2 時間加熱煮沸するに Piperidin 鹽酸鹽の無色針狀晶析出す, 冷後之を濾去し, 濾液ベンツォール溶液は水洗を繰返すも Piperidin 全く除去せられず. Piperidin 除去の爲之をベンツォイル化する. 即ち, 此の溶液に 10% 苛性カリ液を加へ振盪しつつ過剰の Benzoylchlorid の無水ベンツォール溶液を滴下して反應せしめ, ベンツォール層を採り稀鹽酸を加へて數回振盪し, 所求物質の鹽酸鹽を水層に移行せしめ, 尙水層をエーテルにて Benzoylpiperidin を除き, 鹽酸溶液は次に苛性ソーダにてアルカリ性となし析出する油状物質をエーテルにて抽出し Piperidin を含有せざる淡黄色油状物質を得, 得量 2.4 g, 理論量の 79.5% なり.

Jodmethylat: 酒精, エーテルより再結晶し無色針狀晶 Zp 197~198°.

試料 3.048 mg: CO_2 5.292 mg, H_2O 1.628 mg.

$C_{19}H_{29}O_4N_2J$ 計算値 C 47.8, H 6.1. 實驗値 C 47.4, H 6.0.

6,7-Methylenedioxy-1-piperidinomethyl-3-methyl-isochinolin (XIII): 上記 (XII) 2.6 g, 酸鹽化磷 7.8 cc, 無水トルオール 13 cc をよく混じ, 120~130° に油浴中約 30 分間加熱煮沸し, 冷後石油エーテルを加へて一夜放置し, 上澄液を傾瀉し去り尚石油エーテルにて數回殘留物を洗ひ, 約 5% の鹽酸にて之を抽出し抽出液は一度濕漉紙にて漉過し, 漉液を苛性ソーダ液にてアルカリ性となし, 析出せる白色油狀物質をエーテルにて抽出し, 乾燥後エーテルを溜去するに白色固狀物質を残す。

ベンゾールより再結晶し無色針狀晶 F_p 140° なり, 得量 1.95 g.

試料 3.740 mg: CO_2 8.765 mg, H_2O 2.480 mg.—試料 4.005 mg: N_2 0.289 cc (19°, 761 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2 + 2H_2O$ 計算値 C 63.7, H 7.5, N 8.7.

實驗値 C 63.9, H 7.4, N 8.3.

Jodimethylat: 酒精, エーテルより再結晶し, 無色粒狀晶 Z_p 201~202°.

試料 2.900 mg: CO_2 5.172 mg, H_2O 1.493 mg.—試料 1.797 mg: N_2 0.104 cc (23.5°, 760.5 mm).

$C_{18}H_{23}O_2N_2J + H_2O$ 計算値 C 48.6, H 5.6, N 6.3.

實驗値 C 48.6, H 5.7, N 6.5.

上記實驗に於て Piperidin の代りに Chinolin (又は Tetrahydrochinolin) 及び Isochinolin (又は Tetrahydroisochinolin) を用ひ之れ等を (XI) と反應せしめ同様處理する時は對應する Chinolino-及び Isochinolino-methyl-誘導體を得べく之等の合成は目下續行中なり。

日本産 *Alpinia* 属植物種子の化学的研究（第六報）¹⁾

アオノクマタケラン種子の成分（其一）

精油成分に就て

木村雄四郎

東京、津村研究所（昭和 15 年 2 月 7 日受理）

著者は曩に日本産 *Alpinia* 属植物種子の生藥學的研究²⁾により市販の所謂伊豆縮砂は次の 3 種に由來することを明かにせり。

1) 著者は伊豆縮砂に關する著者從來の研究を一括し『日本産 *Alpinia* 属植物種子の化学的研究』と改題し従つて本報を第六報とす。

第一報：伊豆縮砂の成分（第 1 報）：精油成分に就て；本誌 53, 794 [昭 8], 第二報：伊豆縮砂の成分（第 2 報）：一新フラヴォン Izalpinin の構造に就て；本誌 54, 47 [昭 9], 第三報：伊豆縮砂の成分研究（第 3 報）：一新フラヴォン Izalpinin の構造に就て（其二）Izalpinindimethyläther 及 Norizalpinin の合成；本誌 55, 1101 [昭 10], 第四報：伊豆縮砂の成分研究（第 4 報）：アルピノンの構造に就て；本誌 57, 147 [昭 12], 第五報：伊豆縮砂の成分研究（第 5 報）：Apoalpinondimethyläther の合成；本誌 57, 160 [昭 12].

2) 本誌 59, 329 [昭 14].