37. 濱名政和：Pyridin 系アミノキシドの一新脱オキシ反応 (第7報)

Triphenylphosphit による Pyridin 系アミノキシドの脱オキシ反応

Masatomo Hamana: A New Desoxidation Reaction of Aromatic Tertiary Amine Oxides. VII. Desoxidation of Aromatic Tertiary Amine Oxides by Triphenyl Phosphite.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu)

PCl_3 及び PBr_3 は Pyridin 系アミノキシドに対し脱オキシ剤として作用するのみでなく、それ自身亜リン酸のハロゲン酸であり、更に脱オキシ反応によつて生成する POCl_3 及び POBr_3 のために二、三副反応が生じたが、Triphenylphosphit $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ ではかかる副反応の可能性がなく、脱オキシ剤としてのみ反応するものと思われる。ただ PCl_3 の Cl を Elektronegativität のより小さい Br に変えると反応性が減少した事から、更に Elektronegativität の小さい Phenoxy 基に変えると反応性が更に減少する事が予想される。事実この事は反応の進行状況からも明らかで、反応条件を強めて反応を行わせた。

次に PCl_3 及び PBr_3 では反応の結果生成する POCl_3 及び POBr_3 は一方の成績体が第三級塩基であるため分離が不可能であるが、 $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ の場合には生成する Triphenylphosphat $\text{O}\leftarrow\text{P}(\text{O}\phi)_3$ は酸性を有せず、分離証明が可能と思われるのでこの点の吟味を行い目的を達し得た。

Pyridin-N-oxyd 誘導体と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 実験結果を Table I に示す。Table I. Pyridin-N-oxyd 誘導体と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応

原料	実験番号	溶媒	$\text{P}(\text{O}\phi)_3$ ^{a)} (mol)	反 応	成 績 体	%
1	AcOEt	1.6	水浴上 4 hr 加温		72
2	"	2.0	" 5 hr "	4-Nitropyridin は捕捉せず 原料	80
	3	"	2.6	" 14 hr "	同じく 原料	84
4	abs EtOH	2.4	水浴上 5 hr 加温, 原料は次第に溶け, 橙黄色澄明となる		20
5	AcOEt	2.3	水浴上 8 hr 加温, 原料は次第に溶けるが, なお少量の不溶物残る		46
					原料	40

a) Noak¹⁾ の方法に従い $[\text{PCl}_3 + 3 \phi\text{OH} \rightarrow \text{P}(\text{O}\phi)_3 + 3 \text{HCl}]$ 合成, 乾燥気流中減圧蒸留し, $K_{\text{P}10}$ 210° のものをデシケーター中に貯え使用した。

反応成績体は一度希塩酸で抽出してから処理した。

1) E. Noak: Ann. 218, 96.

Chinolin-N-oxyd 誘導体と $P(O\phi)_3$ との反応 Pyridin-N-oxyd 誘導体の場合と同様に反応させて次の結果を得た.

Table II. Chinolin-N-oxyd 誘導体と $P(O\phi)_3$ との反応

原 料	実験 番号	溶 媒	$P(O\phi)_3$ (mol)	反 応	成 績 体 %
	6	AcOEt	1.5	水浴上 4 hr 加温	71
	7	$CHCl_3$	2.5	// 6 hr //	4-Nitrochinolin は捕捉せず 原 料 10
	8	AcOEt	2.5	// 10 hr //	同上 原 料 33
	9	abs EtOH	3	// 5 hr //	 3 H ₂ O 13 原 料 16
	10	AcOEt	2.3	// 6 hr //	21.5

以上の如く Pyridin 系, Chinolin 系の何れに於いても結果は同様である. 即ち $P(O\phi)_3$ は PCl_3 , PBr_3 と同様に脱オキシ作用を有するが, 其の力は遙かに小さい. Pyridin- 及び Chinolin-N-oxyd は共に約 70%脱オキシ化されるが, 反応時間の延長を考えれば $P(O\phi)_3$ の脱オキシ力は明らかに小さい. 特に両 4-Nitro 体 N-oxyd の場合反応性の減少は顯著で目的物は得られない. これに反し 4-Amino 体 N-oxyd では何れも他に較べ収量は比較的好く, 特に PBr_3 の場合の低い収量と比較すると特長的である.

Chinolin-N-oxyd と $P(O\phi)_3$ との反応 Triphenylphosphat の生成 Triphenylphosphat $PO(O\phi)_3$ を分離する目的で Chinolin-N-oxyd 2 g を 0.975 mol の $P(O\phi)_3$ と酢酸エチル中 6 時間加熱し, その目的に到達し得た. 即ち反応混合物に少量の酢酸エチルを加え 10%塩酸で塩基分を抽出すると Chinolin 0.3 g (27.7%), 原料 1.0 g (67%) を得. 塩酸に転溶せざる部分を 5% NaOH と振盪し可溶分を除き, 酢酸エチルに残溶せる部分をエーテル溶液としてアルミナを用い液体クロマトグラフにかける. 吸着能の小さな部分を再び NaOH と振盪可溶分を除きエーテル-石油エーテルで処理すると Fp 49~51° の白色針晶 0.1 g を得る. Triphenylphosphat²⁾ と混融するに融点降下を示さない. 純品の収量は 0.1 g で反応に与かつた Phosphit から計算すると 13.8%に過ぎないが, 粗品は約 0.5 g で同じく 69%となる. 以上より Chinolin-N-oxyd と $P(O\phi)_3$ との反応では次の如く, Chinolin と $P(O\phi)_3$ とが生成する事が明らかとなった.

なおこの場合 Chinolin の収量は僅か 27.7%にすぎない. これは $P(O\phi)_3$ の使用量小なるためと考え, その mol 数による反応の進行状態を吟味し Table III の如き結果を得た.

2) Heim: Ber. **16**, 1764 (1883).

Table III. Chinolin-N-oxyd と P(Oφ)₃ との反応

実験 番号	溶 媒	P(Oφ) ₃ (mol)	反 応	成 績 体 %
				原料
11	CHCl ₃	0.975	水浴上 4 hr 加温	11.9	61.7
12 ^{a)}	AcOEt	〃	〃 6 hr 〃	27.7	67
13	〃	1.5	〃 4 hr 〃	70	10
14	〃	0.333	〃 6 hr 〃	17.9 P(Oφ) ₃ 量から計 算すると 53.7	75

a) 12 は上記 PO(Oφ)₃ 捕捉の実験.

以上の結果から P(Oφ)₃ を 1 mol 用いた場合には 1.5 mol またはそれ以上用いた場合に較べ収量は著しく減少する事が明らかになったが、0.333 mol の如く少量用いた場合の収量の減少はそれ程でなく、何れか一方を過剰とした場合反応の進行が促進されるものと思われる。

PCl₃, PBr₃, P(Oφ)₃ による Pyridin 系アミノキシドの脱オキシ反応についての考察 一般に芳香族第三級アミノキシドは非水性溶媒中 PX₃ (X=Cl, Br, Oφ) と反応して脱オキシ化され対応する第三級アミンと O←PX₃ とを生ずる。即ち $\text{>N-O} + \text{PX}_3 \longrightarrow \text{>N} + \text{O-PX}_3$ 。実際にこの行程で反応が進行する事は、Chinolin-N-oxyd と P(Oφ)₃ との反応成績体から O←P(Oφ)₃ を分離確認する事によつて証明し得た。PCl₃ 及び PBr₃ の反応では一方の成績体が第三級アミンであるため、POCl₃, POBr₃ を直接には証明し得ないが、副反応の検討により間接に証明される。即ち 4-Nitropyridin-N-oxyd は PCl₃ によつてまず 4-Nitropyridin に脱オキシ化され、反応時間を長くすると更に変化をうけ 4-Chlorpyridin と N-(4'-Pyridyl)-4-pyridon とを副生する (第3報, III-1 式)。この第二次の反応が POCl₃ によるものである事は次の二つの事実³⁾ から明らかである。即ち、(i) 4-Nitropyridin は PCl₃ と反応しない。(ii) 4-Nitropyridin に POCl₃ を作用させると N-(4'-Pyridyl)-4-pyridon を生ずる。また 4-Nitrochinolin-N-oxyd と PCl₃ との反応を吟味した結果第4報 (IV-1) 式に示した如く二方向に反応が進行する事が明らかとなつたが、2,4-Dichlorchinolin と 4-Chlorcarbostyryl の生成は 4-Chlorchinolin-N-oxyd と POCl₃ との反応によるものであろう。更に 4-Oxychinolin-N-oxyd と PCl₃, PBr₃ との反応に於いても少量の 4-Chlor- 及び 4-Brom-chinolin の生成がみられるが、これは POCl₃ または POBr₃ と 4-Oxychinolin との二次的な反応によるものであろう。

Meisenheimer⁴⁾, Bobrauski⁵⁾ によれば Pyridin- 及び Chinolin-N-oxyd を無機酸クロリド特にスルフルクロリドと加熱すると N-オキシド基がはずれ 2 または 4 位に Cl がは入る。

また板井⁶⁾ は 4-Nitropyridin-N-oxyd, 4-Nitrochinolin-N-oxyd に酸クロリドを作用させるとはじめ NO₂ 基が Cl で置換され、更に N-オキシド基がはずれ 2-Cl 体及び 2-OH 体を生ずる事を明らかにした (第4報, IV-1 式)。而して第二段階の反応は酸クロリドの酸が強い程、又反応条件が強い程生起する割合が大きい。

PCl₃, PBr₃ が亜磷酸のハロゲンである点を考えれば上記の如く酸クロリドとして N-オキシド基と反応する事も考え得るわけであるが、実験結果によれば PCl₃, PBr₃ は酸クロリドとしては N-オキシドと反応しない。即ち Pyridin-, Chinolin-N-oxyd との反応によつて何等ハロゲン化体は生成せず、また他の化合物との反応でも PCl₃, PBr₃ それ自身が直接酸クロリドとして N-オキシド基と反応したと見做し得る例を見出す事は困難である。即ち PCl₃, PBr₃, P(Oφ)₃ は Trivalenz の P-化合物としての共通性によつて上記の如き脱オキシ反応に与かる

3) 浜名, 吉村: 本誌 72, 1051 (1952).

4) Meisenheimer: Ber. 59, 1852 (1926).

5) Bobrauski et al.: Ber. 71, 578; 2285 (1938).

6) 板井: 本誌 65, 70 (1945).

ものとするのが妥当である。然らば本反応の機構は如何と云うに、一応次の三つが考えられる。

(1) 原子状酸素の単なる移動。 (2) N-オキシドの O 原子が Trivalent P 化合物 PX_3 の P に配位的に結合し P の Octet が一時的に Decet に拡大され、この不安定な Transition Zustand が安定化する時に N-O 結合が切れる。

(3) 2 位に一度 PX_3 が附加して反応が進行する。

この内 (3) の機構であるが、2-C δ^+ への PX_3 の附加力は P の電子密度が高い程従つて X の Elektronegativität が小さい程大きいから、 $P(O\phi)_3 > PBr_3 > PCl_3$ の順に反応性が大となるわけである。然るに実験結果は全く逆で反応性は $PCl_3 > PBr_3 > P(O\phi)_3$ で (3) の機構は事実と一致しない。次に (1) と (2) であるが、芳香族アミノオキシド基の N-O 結合の強固な点、また冷時乃至水浴上での加温で本反応が進行する点からして、(1) の如く単なる原子状酸素の移動と考えるよりも一応 (2) の如き Transition Zustand による活性化エネルギーの減少を考えた方が妥当である。而して実験の結果も機構 (2) でよく説明され得る。即ちまず脱オキシ化剤 PX_3 についてみると、X の Elektronegativität が大きい程 P の電子密度は小さく $\text{>N} \rightarrow \text{O}$ の $\ddot{\text{O}}$ の P への配位力が強まるわけで、実験結果もこれと完全に一致し $PCl_3 > PBr_3 > P(O\phi)_3$ の順に脱オキシ力強い。

次にもし (2) の機構で反応が進むものとする PX_3 による脱オキシ反応は芳香族のみならず脂肪族第三級アミノオキシドでも行われてよい。事実 Dimethylanilin-N-oxyd は PCl_3 によつて円滑に脱オキシ化されて Dimethylanilin を生成する。更に置換基の影響であるが、置換基の N-オキシド基への影響は一応次の分極効果によつて考える事が出来る。

Pyridin-N-oxyd, Chinolin-N-oxyd とその 4- NO_2 -置換体とを比較すると明らかに前者の方が活性が大きく冷時既に反応が進行する。4-Nitropyridin-N-oxyd に冷時 PCl_3 を作用させると原料の回収がみられ、また $P(O\phi)_3$ の作用では両 4-Nitro-N-oxyd 共脱オキシ化されぬが、Pyridin- 及び Chinolin-N-oxyd では相当量の反応が生起する。ただ 4-Nitrochinolin-N-oxyd では NO_2 基の方が N-オキシド基よりも PCl_3 に対して反応性が強くやや複雑な反応を示すが、これは別途に考える可き問題である。

①型の化合物としては 4-Äthoxychinolin-N-oxyd を PCl_3 とクロロホルム溶液中で反応せしめ好収量で 4-Äthoxychinolin を得た一例のみで他との比較は出来ないが、脱オキシ化が容易なる事は充分うかがい得る所である。問題は活性水素を有する②型化合物で、この場合には上の予想と一致せず第三級アミンの収量はよくない。まず 4-Oxy-pyridin-N-oxyd 及び 4-Oxychinolin-N-oxyd であるが、落合教授及び林^{7,8)}はその

化学的性質を吟味し、次の (a), (b), (c) の内 (b) 式によつて最もよくその化学的性質を表し得る事を報告している。

7) 落合、林：本誌 67, 151, 154 (1947).

8) 林：本誌 71, 213 (1951).

従つて 4-Oxy-N-oxyd 体と PX_3 との反応では上に述べた (d) なる分極に主として支配されるか、または (b) なる式が主として寄与するかによつて活性が逆となる。実験結果は (b) 式の寄与を大とする考え方と一致している。而してこの場合 (b) 式の 4 位の >C=O^- 基と N-オキシド基 $\text{>N}^+-\text{OH}$ を比較すると PX_3 に対する配位力は明らかに前者が大きく、③の形成による (b) 式の固定化の可能性がある、ますます N-オキシドの脱オキシ化は抑制される事となる。更に 4-Oxy-N-oxyd 体が非水性溶媒に極めて難溶な点も反応性の小さい事実の一因をなしていよう。

4-Aminopyridin-N-oxyd, 4-Aminochinolin-N-oxyd に於いては上の (b) 型構造の寄与はオキシ体と較べ遙かに小さいが、やはり溶解度の小なる事と相まつて反応性の減少の因をなしていると考えられる。4-Amino-N-oxyd で特長的なのは PBr_3 に対する活性が小さいのに反し、 $P(O\phi)_3$ に対する活性が相対的に可成り大きい事実である。もし 4-Amino-N-oxyd が PCl_3 , PBr_3 とは (b) 型で反応して ④ を形成し得るが、P の電子密度の相対的に大きい $P(O\phi)_3$ とはこの型の結合をなし得ないものとする (オキシ体では可能と考える)、(b) 型構造の固定化が不可能となり上の事実は一応理解出来る。一方 4-Oxy 体、4-Amino 体の何れに於いてもアセタートとして PCl_3 と作用させると収量の増加が見られる。この内 4-Amino-N-oxyd のアセタートは N-Acetate で、この場合には溶解度の増加と共に活性水素が抑えられるが、反対に NH_2 基の +M 効果はアセチル基で抑制される。これ等の原因の総和の結果前者の効果が強くやや収量の増加がみられるのであろう。

問題は 4-Oxy-N-oxyd であつて、そのアセタートが N-Acetoxy 体である事実を考えると上の (b) 型の固定化は大きく当然収量の減少がみられてよいわけであるが事実は逆である。無水酢酸でアセタートとしてそのまままたは酢酸エチル溶液として PCl_3 を加えると直ちに混濁し、遊離の N-オキシドの場合と同様に餾餾の物質を生じアセタートの分解を思わせる。この場合 PCl_3 によつて直ちに N-Acetoxy 基が分解すると同時に PCl_3 が N-O の O 原子と結合するものと考えたと一応実験の結果は説明付けられる。

最後に副反応についてみるに、その最も著しいのは 4-Nitro-N-oxyd である。

4-Nitropyridin-N-oxyd と PCl_3 との反応は第3報 (III-1) 式に従つて進行し、副反応 (B) は反応時間を長くすると生じし明らかに N-オキシド基の方が NO_2 基より PCl_3 に対する反応性が大きい。然るに 4-Nitrochinolin-N-oxyd では第4報 (IV-2) 式に示した如く二方向に反応が進行する。而して (B) 方向の反応の方が大きく、特に酢酸エチル中では (A) 方向の反応はみとめられない。即ちこの場合には Pyridin 誘導体と逆に NO_2 基の方が N-オキシド基よりも PCl_3 に対し反応性が大きい。一般に 4-Nitropyridin-N-oxyd 及び 4-Nitrochinolin-N-oxyd の NO_2 基は N-オキシド基の -I 効果のため NO_2^- として離れ易く Nucleophil 置換に対し活性を示し、且つ Chinolin 誘導体では更にその Naphthoid としての性質が加わり Pyridin 誘導体にくらべこの活性化が増加している事は既に多数報告されているが、上の例の如き画然たる差のみられる場合は殆んどない。

Pyridin 核の Benzoid としての性質と Chinolin 核の Naphthoid としての性質との相異によるこの種の反応性の相異は 4-Nitropyridin と 4-Nitrochinolin とにも見られる。即ち前者をクロロホルム中 PCl_3 と加温して

も何等の反応も起きないが後者を PBr_3 と同様な条件下反応させると好収量で 4-Bromchinolin を与える。 PBr_3 が PCl_3 と逆に 4-Nitrochinolin-N-oxyd の 4-NO_2 基よりも N-オキシド基に対し反応性の大きい事実を考えれば 4-Nitropyridin と 4-Nitrochinolin とのこの反応性の相異もまた極めて著しいものといわねばならない。同じ様に 4-Oxychinolin-N-oxyd と PCl_3 及び PBr_3 との反応では副産物として 4-Cl 体及び 4-Br 体が少量生成するが、4-Oxypyridin-N-oxyd ではかかる副反応は生起しない。

本研究に際しては終始恩師落合英二教授の御懇切なる御指導を賜つた。ここに心から感謝の意を表する。

実 験 の 部

Pyridin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 (1): N-オキシド 1 g, $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 5.1 g を酢酸エチル 10 cc 中で合し水浴上で 4 時間沸騰せしめる。冷後 10%塩酸で充分可溶分を抽出、これを苛性ソーダアルカリ性として析出する Pyridin をエーテルで抽出。Kp 105~110°, 収量 0.6 g. 黄色針状, Fp 163° の Pikrat として混融確認。

4-Nitropyridin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 i) (2): N-オキシド 0.5 g を $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 2.2 g と酢酸エチル 10 cc 中、水浴上で 5 時間沸騰せしめる。反応液は黄色澄明。冷後 10%塩酸で充分振盪し塩酸溶液を苛性アルカリ性としクロロホルムで抽出すると抽出分として黄色結晶性物質を得。これを石油エーテルで温浸するも可溶分なく、残渣をアセトンから再結晶すると Fp 158~159° の原料 0.4 g を回収す。

ii) (3): N-オキシド 0.5 g, $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 2.8 g を酢酸エチル 10 cc 中 14 時間 i) と同様に反応させ、同様に処理すると原料 0.42 g を回収する。

4-Oxypyridin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 (4): N-オキシド 0.5 g を $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 3.3 g と無水エタノール 10 cc 中、水浴上で 5 時間沸騰させる。内容物は次第に溶解し橙黄色澄明となる。冷後ベンゾール 10 cc を加え 10%塩酸で抽出し塩酸溶液を減圧乾固し、残渣に少量の H_2O を加えソーダアルカリ性として再び減圧乾固。残渣を本精とアセトンで処理するとアセトン可溶分として粗 γ -Pyridon 0.1 g を得。Pikrat (Zp 236~237°) として確認。

4-Aminopyridin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 (5): N-オキシド 0.5 g を $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 3.2 g と 10 cc の酢酸エチル中水浴上で 8 時間加温すると、次第に原料は溶解するもなお少量は不溶のままである。冷後 10%塩酸で抽出、塩酸溶液を減圧乾固、残渣に H_2O を加えソーダアルカリ性として再び減圧乾固。残渣を本精で抽出し可溶分をベンゾールで温浸すると Fp 155~156° の 4-Aminopyridin 0.2 g を得。ベンゾールに不溶な部分をエタノール-酢酸エチルで抽出すると 0.2 g の原料を回収。Pikrat (Zp 198~200°) として混融確認。

Chinolin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 i) (6): N-オキシド 1 g を酢酸エチル 10 cc 中 $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 3.2 g と水浴上で 4 時間沸騰せしめ、Pyridin-N-oxyd の場合と同様に処理し Chinolin 0.63 g を得。Kp₅ 105~110° (浴温), Pikrat (Fp 193~200°) として混融確認。

4-Nitrochinolin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 i) (7): N-オキシド 0.5 g をクロロホルム 15 cc 中 $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 2.0 g と水浴上で 6 時間沸騰せしめ、冷後 10%塩酸で充分振盪し塩酸溶液を苛性ソーダアルカリ性としクロロホルム抽出すると原料 0.05 g (Fp 150~152°) を得。

ii) (8): N-オキシド 0.3 g, $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 1.2 g を酢酸エチル 8 cc 中水浴上で 10 時間沸騰せしめ、同様に処理すると原料 (Fp 154°) 0.1 g を回収。

4-Oxychinolin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 (9): N-オキシド 0.25 g を無水エタノール 7 cc 中 $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 1.45 g と水浴上で 5 時間沸騰させる。加熱と共に内容物は徐々に溶け、かすかに混濁せる淡黄褐色溶液となる。ベンゾール 10 cc を加え 10%塩酸で充分抽出し、塩酸溶液をソーダアルカリ性として BuOH で抽出、抽出分を $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CHCl}_3$ (1:4) に溶かしアルミナで液体クロマトグラフにかけると吸着能の小さな順に次の二物質を得る。(1) 4-Oxychinolin 0.04 g: Fp 195~196° (< CH_3OH -Aceton) プリズム晶、混融確認。(2) 原料 0.04 g: Zp 239° (< CH_3OH), 白色針晶、混融で確認。

4-Aminochinolin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 (10): N-オキシド 0.5 g を酢酸エチル 10 cc 中 $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 2.2 g と水浴上で 6 時間沸騰せしむ。懸濁せる原料は濃褐色粘稠となる。冷後酢酸エチル 10 cc を加え 10%塩酸で充分抽出し、塩酸溶液を活性炭処理後減圧乾固し、少量の H_2O を加えソーダアルカリ性として酢酸エチルで抽出、抽出分をアセトン溶液とし、アルミナ層に吸着せしめ Aceton- CH_3OH で溶離させると 4-Aminochinolin 0.13 g を得。Fp 150~151° (ベンゾールから), 混融確認。

Chinolin-N-oxyd と $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ との反応 ii) (12): Chinolin-N-oxyd (Dihydrat) 2 g を酢酸エチルと加温 azeotropisch に脱水後酢酸エチル 15 cc 中 $\text{P}(\text{O}\phi)_3$ 2.5 g と沸騰水浴上で 6 時間加温す。冷後反応混合物に少量の酢酸エチルを加え 10%塩酸で抽出し、塩酸溶液を炭酸加里で弱アルカリ性としエーテル抽出、ついで炭酸加里を飽和せしめクロロホルムで抽出。エーテル溶液から Chinolin を得。Kp₅ 75~80° (浴温), 0.3 g, Pikrat (Fp 199.5~200.5°) として混融確認。クロロホルム溶液から原料 N-オキシドを得。Dihydrat として 1.0 g, Pikrat (Fp 142°) として混融確認す。塩酸抽出の残りの酢酸エチル層を 5%苛性ソーダと振盪、水洗後 CaCl_2 で乾燥し酢酸エチルを留去するとやや Phenol 臭の淡赤橙色油 2.2 g を得。エーテル溶液として径 1.3 cm, 長さ 10 cm のアルミナ層を通し計 200 cc のエーテルで展開溶離させる。初めの 10 cc には流出物なし。次の 20

cc より油状物質 0.9 g を得 (以後は Phenol 様物質が少量宛流出). これを一度エーテルに溶かし 5%苛性ソーダと振盪後, エーテル可溶分をエーテル-石油エーテルで処理すると粗結晶 0.5 g を得. これをやや多量の石油エーテルで温浸し石油エーテル溶液を放置すると 0.1 g の無色長針晶を得. エーテル-石油エーテルから再結晶すると Fp 49~50° の無色針晶となる. Triphenylphosphat²⁾ と混融確認.

iii) (11): Chinolin-N-oxyd (Dihydrat) 3 g を上と同様に脱水後クロロホルム 30 cc 中 $P(O\phi)_3$ 5 g と水浴上で4時間沸騰せしめ, 10%塩酸可溶分を上と同様に処理すると Chinolin 0.25 g, 原料 1.85 g を得.

iv) (13): N-オキシド 1 g, $P(O\phi)_3$ 3.2 g, 酢酸エチル 10 cc で同様4時間反応せしめると同じく Chinolin 0.55 g と原料 0.1 g を得.

v) (14): N-オキシド 3.6 g, $P(O\phi)_3$ 2 g, 酢酸エチル 40 cc で同様6時間反応せしめると Chinolin 0.45 g と原料 2.7 g を得.

九州大学医学部薬学科

Summary

1) Triphenyl phosphite also effects desoxidation of amine oxides of pyridine series, similar to the action of phosphorus tribromide or trichloride, but its desoxidative power is far smaller.

2) This difference is especially marked in the case of the 4-nitro group from which no desoxidation product is obtained. On the other hand, a comparatively good yield is obtained in the case of the 4-amino compound, which is in sharp contrast with the poor yield from this compound by phosphorus tribromide.

3) The reaction product from quinoline 1-oxide and triphenyl phosphite was examined and the following course of reaction was confirmed by the isolation of triphenyl phosphate.

4) The desoxidation reaction of the amine oxides of the pyridine series by phosphorus trichloride, phosphorus tribromide, and triphenyl phosphite was compared and summarized, and considerations were made of the reaction course, reaction mechanism, and side-reactions.

(Received September 15, 1954)