U. D. C. 547.554 : 541.653

292. 高松秀二： 光学活性フェニルプロパノールアミン誘導体に関する研究 (第1報)

不斉転位による光学活性 α -Aminopropiophenone 類の生成

Hideji Takamatsu : Studies on Optically Active Phenylpropanolamine Derivatives. I. Preparation of Optically Active α -Aminopropiophenones by Asymmetric Transformation.

(Research Laboratory, Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.*)

α -Aminopropiophenones easily undergo racemization by enolization due to their tautomerism. This property was utilized in their optical resolution with *d*-tartaric acid derivatives and optically active compounds were obtained in a good yield by asymmetric transformation. Such transformation did not occur when *d*-camphor- β -sulfonic acid was used. By this means, optically active compounds of α -amino-, α -methylamino-, α -dimethylamino-, α -piperidino-, and α -benzylmethylamino-propiophenones were prepared.

(Received April 20, 1956)

光学活性の α -aminopropiophenone 類はその構造上ケトエノール互変異性により容易にラセミ化する事が推測される。事実 Freudenberg 等¹⁾ は *D*-(+)-dimethylalanine dimethylamide と、 C_6H_5MgI より合成した *d*- α -dimethylaminopropiophenone が漸次ラセミ化する事を認めている。また α -aminopropiophenone 類の光学分割に関しては二、三のものについてドイツ特許²⁾ があるが、それによると分割剤として光学活性マンデル酸、そのメチルエーテルまたは樟脳酸を用いている。例えば α -methylaminopropiophenone に *l*-マンデル酸を用いて *l*- α -methylaminopropiophenone *l*-mandelate を得、これを還元して *l*-ephedrine を得ているがこの分割の際母液に残った *d* 体は希塩酸と処理してラセミ化せしめる事が出来ると記載している。この場合 *l*-樟脳酸を用いると反転により良好な収率で *l* 体の塩を得ると報告しているが、諸性質等の記載はなく然もこれ等の分割剤は何れも経済的に有利なものとはいえない。著者は α -aminopropiophenone 類のラセミ化し易い性質を利用して入手容易な光学活性酸を用いて Turner 等³⁾ のいわゆる second order asymmetric transformation により能率よく一方の光学活性体に導く事が出来れば *l*-ephedrine その他種々の光学活性 phenylpropanolamine 類を経済的にも有利に合成し得るものと考えこの目的に添って α -aminopropiophenone (I), α -methylaminopropiophenone (II), α -dimethylaminopropiophenone (III), α -piperidinopropiophenone (IV), 及び α -benzylmethylaminopropiophenone (V) の光学分割を検討した。分割剤として使用した光学活性酸は *d*-酒石酸 (T 酸と略称), ジアセチル-*d*-酒石酸 (AT 酸), ジベンゾイル-*d*-酒石酸 (BT 酸), *d*- α , α' -ジメトキシコハク酸 (MS 酸), *l*-マンデル酸 (M 酸), *d*-樟脳酸 (C 酸) 及び *d*-樟脳- β -スルホン酸 (CS 酸), 等であつてこれ等を組合せ偏左右異性体の塩の生成及びその収率を吟味した。その結果 Table I に示す如く光学活性 α -aminopropiophenone 類の塩を得る事に成功した。

Table I より判る様に AT 酸, BT 酸, MS 酸及び C 酸を分割剤として用いた場合は使用した *dl* 塩基が全部一方の光学活性塩基の塩になつたものとしての計算の上に立つて良好な収率で活性塩基を得る事が出来た。この事は結晶の析出と母液中に残存する対等の塩基のラセミ化が連立的に繰返された結果一方の光学活性体がラセミ体を経てその対掌体に転位したもので、いわゆる second order asymmetric transformation の行われた事を示すものである。この様に溶液中ラセミ化し易いので *d*-(IV) BT 酸酸性塩, *d*-(III) MS 酸酸性塩を得る場合の如きは偏左右異性体間の溶解度の差が小なる為か不注意な再結晶を行うと光学活性塩基のラセミ化によ

* Ebie Kami-2 chome, Fukushima-ku, Osaka.

1) Freudenberg, Nikolai : Ann. **510**, 228(1934). 2) D. R. P. 639, 126.

3) Rodd : "Chemistry of Carbon Compounds" Elsevier Publishing Co., **1A**, 150(1951).

Table I. $C_6H_5COCH(NRR')CH_3$.

NRR': NH_2 (I), $NHCH_3$ (II), $N(CH_3)_2$ (III), $N<\text{cyclohexyl}>$ (IV), $N(CH_3)CH_2C_6H_5$ (V).
 diacetyl-*d*-tartaric acid (AT), dibenzoyl-*d*-tartaric acid (BT),
d- α, α' -dimethoxysuccinic acid (MS), *l*-mandelic acid (M),
d-camphor- β -sulfonic acid (CS).

No.		Yield (%)	m.p. (°C)	$[\alpha]_D^{25}(CH_3OH)$
1	<i>l</i> -(I) CS	40	202~202.5	+ 1.2°
2	<i>d</i> -(I) M	30	108~110	- 25.6°
3	<i>l</i> -(II) BT neutral salt	91	140~141	-102.0°
4	<i>l</i> -(II) MS acid salt	84	79~ 81	+ 23.0°
5	<i>l</i> -(II) M	41	110~110.5	- 79.4°
6	<i>d</i> -(II) C acid salt	70	124~126	+ 31.5°
7	<i>l</i> -(III) AT // //	70	152	- 40.5°
8	<i>l</i> -(III) BT acid salt	80	148	- 97.0°
9	<i>l</i> -(III) C // //	ca. 60	86~87.5	+ 18.0°
10	<i>l</i> -(III) CS	40	101~103	-4.5°, -14.8° (H ₂ O)
11	<i>d</i> -(III) MS acid salt	ca. 60	109~112	+ 38°
12	<i>d</i> -(IV) BT // //	87	149	- 59.6°
13	<i>l</i> -(V) AT // //	90.5	133.5	- 30.4°, -23.0° (H ₂ O)
14	<i>d</i> -(V) MS // //	81.5	127~129	+59.8°, +41.5° (H ₂ O)

註：収率は *dl* 体が全部 *d* (または *l*) 体に転位したものとして計算した値である。

り却つて純度が低下する事がある。しかし他方 (II) を BT 酸中性塩として光学活性体を得る場合の如きは冷却下速やかに *l*-(II) の塩を析出せしめ転位が進行しない中に母液に塩酸を加えるとラセミ化が防止されて *d* 体を安定に得る事が出来た。

次に M 酸及び CS 酸を分割剤として用いた時は収率は不良であつて M 酸を使用した場合例えば (II) の分割に於いて *l*-(II) M 酸塩を除いた母液を調べると *d*-(II) は得られず *dl*-(II) が回収された。然るに CS 酸を用いた場合は通常の分割と同様であつて asymmetric transformation は起らず例えば (III) の分割に見られる如く *d* 体と *l* 体に分割された。この場合塩のまま溶液中長く加熱するか或いは塩基を遊離せしめるとラセミ化を起すのでこれにより更に分割し得るが、次の様な方法でも *l*-(III) のみを高収率で得られる。即ち計算量の半量の CS 酸を用い *l*-(III) の塩を析出せしめ母液に残つた *d*-(III) を放置または暫時加温後、更にその所要量の半量の酸を加え *l*-(III) の塩を析出せしめる。これを繰返すとラセミ体全部を殆んど定量的に *l*-(III) に転位せしめる事が出来る。なお Table I 中 No. 11 は多量のラセミ体が混入しており、また No. 9 は実験の部に記載の如く C 酸が 20~30% が混入している事が認められたがこれは分割の際塩の加水分解により難溶な C 酸が析出したものと考えられる。

次にこれ等の塩より遊離させて得た塩基やその塩酸塩を Table II に示す。これ等の塩基の比旋光度は塩類にエーテルとアルカリを加えてエーテル層を乾燥後、減圧でエーテルを充分留去して直ちに測定したものでその間の操作に約 30 分を要した時の値であつて放置すると漸次ラセミ化する事が認められたが塩酸塩は安定であつた。

Table II.

No.	$[\alpha]_D^{25}(CH_3OH)$	HCl salt	
		m.p. (°C)	$[\alpha]_D^{25}(H_2O)$
1	<i>d</i> -(I)	175~176	+47.1°
2	<i>l</i> -(II) -48.3°, -53.5° (N-HCl)	173~175	-50.3°
3	<i>d</i> -(II) +50.0°	174~176	+52.0°
4	<i>l</i> -(III) -63.5°, -66.8° (N-HCl)	197~199	-52.5°
5	<i>d</i> -(IV) +40.5°, +39.6° (N-HCl)		
6	<i>l</i> -(V) -52.0°, -24.3° (N-HCl)		
7	<i>d</i> -(V) -55.7°, +26.2° (N-HCl)		

この実験の間に於いてアミノケトン類の光学活性酸塩の溶液を長日数放置すると屢々少量の結晶が得られ、かかる結晶の生成は加温する事により促進される事が認められた。これ等の結晶を検討した処、アミノケトン体の C-N 間が切れて生成したと考えられるアミンの塩であつて実験の部に記載の如く methylamine T 酸酸性塩、

benzylmethylamine BT 酸酸性塩等の塩が捕捉された。この分解反応については第6報に於いて詳細に検討する。

実験の部

α -Aminopropiophenone (I) の分割。 a) ***l*-(I) *d*-camphor- β -sulfonate** CS 酸⁴⁾ ($[\alpha]_D^{25}$: +40.5° (c=2.2, CH₃OH)) 4.7 g を NaOH 0.8 g, 水 5 cc に溶解, *dl*-(I)·HCl⁵⁾ 3.7 g を加え結晶種を入れ, 氷室に放置, 2~3 日後析出する結晶をとりエタノール, アセトンより再結晶。3.0 g (40%, *dl* 体が全部 *l* 体になったとして計算。以下同じ)。mp 202~202.5°, 針状晶, $[\alpha]_D^{25}$: +1.2° (c=2.44, CH₃OH)。C₉H₁₁ON·C₁₀H₁₆O₄S 計算値 C 59.80, H 7.10, N 3.68, S 8.40, 実験値 C 59.50, H 7.33, N 3.71, S 8.65。b) ***d*-(I) *l*-mandelate** M 酸⁶⁾ ($[\alpha]_D^{25}$: -156.5° (c=0.8, CH₃OH)) 1.0 g を 2*N* NaOH 3.3 cc に溶解, *dl*-(I)·HCl 2.1 g を加え, 放置後析出結晶をとり水より再結晶。0.6 g (30%), mp 108~110°, 柱状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: -25.6° (c=1.52, CH₃OH)。C₉H₁₁ON·C₈H₈O₃ 計算値 C 67.8, H 6.35, N 4.65, 実験値 C 67.77, H 6.15, N 4.95。 *d*-(I)·HCl: 前記の塩をエタノール塩酸に溶解, エーテルを加え析出する結晶をエタノール・エーテルより再結晶, mp 175~176°, 針状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: +47.1° (c=0.85, H₂O)。C₉H₁₁ON·HCl 計算値 Cl 19.1, 実験値 Cl 19.7。

α -Methylaminopropiophenone (II) の分割。 a) ***l*-(II) dibenzoyl-*d*-tartrate 中性塩** BT 酸⁷⁾ (hydrate, $[\alpha]_D^{25}$: -109.0° (c=1.6, CH₃OH)) 3.75 g, *dl*-(II)⁸⁾ 3.4 g を酢酸エチル 16 cc に溶解, 放置, 析出結晶 6.2 g (91%) を得。必要あれば水またはエタノールより再結晶, mp 140~141°(decomp), 柱状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: -102.0° (c=5.0, CH₃OH)。C₂₀H₂₆O₂N₂·C₁₈H₁₄O₈ 計算値 C 66.6, H 5.85, N 4.10, 実験値 C 66.0, H 5.80, N 4.60。 *l*-(II): $[\alpha]_D^{25}$: -48.3° (c=2.0, CH₃OH), -53.5° (c=2.0, *N* HCl)。 *l*-(II)·HCl: mp 173~175°, 針状晶 (エタノール・アセトン)。吸湿性, $[\alpha]_D^{25}$: -50.3° (c=5.3, H₂O)。C₁₀H₁₃ON·HCl 計算値 Cl 17.75, 実験値 Cl 18.0。分割の際, 結晶種を加え冷時速やかに結晶を析出せしめ, その母液を希塩酸と振ると *d*-(II)·HCl 水溶液を得。b) ***l*-(II) *d*- α , α' -dimethoxysuccinate 酸性塩** *dl*-(II) 1.6 g, MS 酸⁹⁾ ($[\alpha]_D^{25}$: +79.6° (c=0.9, CH₃OH)) 1.8 g をエタノール 3 cc に溶解, 析出結晶を無水エタノールより再結晶。3.0 g (84%), mp 79~81°, 稜柱状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: +23.0° (c=1, CH₃OH)。C₁₀H₁₃ON·C₆H₁₀O₆·H₂O 計算値 C 53.5, H 7.0, N 3.9, H₂O 5.0, 実験値 C 53.3, H 7.2, N 3.9, H₂O 4.7。 *l*-(II): $[\alpha]_D^{25}$: -53.2° (c=8.4, *N* HCl)。c) ***l*-(II) *l*-mandelate** *dl*-(II) 1.9 g, M 酸 1.8 g を酢酸エチル 7 cc に溶解, 結晶種を加え 2 日後析出する結晶をとり酢酸エチルより再結晶, 1.5 g (41%), mp 110~110.5°, 板状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: -79.4° (c=1.6, CH₃OH)。C₁₀H₁₃ON·C₈H₈O₃ 計算値 C 68.6, H 6.71, N 4.45, 実験値 C 68.1, H 6.70, N 4.56。d) ***d*-(II) *d*-camphorate 酸性塩** *dl*-(II) 1.6 g, C 酸¹⁰⁾ ($[\alpha]_D^{25}$: +47.5° (c=1.0, CH₃OH)) 2.0 g を無水エタノール 1 cc に溶解, エーテル 6 cc を加えると結晶を析出, 1 時間後更にエーテル 4 cc を追加, 結晶をとる。2.5 g (70%), mp 124~126°, 稜柱状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: +31.5° (c=2.0, CH₃OH)。C₁₀H₁₃ON·C₁₀H₁₆O₄ 計算値 C 66.15, H 8.05, N 3.86, 実験値 C 66.32, H 8.07, N 4.23。 *d*-(II): $[\alpha]_D^{25}$: +50.0° (c=4.4, CH₃OH)。 *d*-(II)·HCl: 上記塩をエタノール塩酸に溶解, エーテルを加う。mp 174~176°, 針状晶 (エタノール・エーテル), 吸湿性。 $[\alpha]_D^{25}$: +52.0° (c=3.1, H₂O)。C₁₀H₁₃ON·HCl 計算値 Cl 17.75, 実験値 Cl 17.73。

α -Dimethylaminopropiophenone (III) の分割。 a) ***l*-(III) diacetyl-*d*-tartrate 酸性塩** AT 酸無水物¹¹⁾ ($[\alpha]_D^{25}$: +62.0° (c=5, acetone)) 14 g を酢酸エチル 30 cc, 水 1.2 cc に溶解, *dl*-(III)¹²⁾ 10.6 g を加え, 放置, 析出する結晶をメタノールより再結晶。17 g (70%), mp 152°(decomp), 稜柱状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: -40.5° (c=2.0, CH₃OH)。C₁₁H₁₅ON·C₈H₁₀O₈ 計算値 C 55.6, H 6.15, N 3.41, 実験値 C 54.93, H 6.03, N 3.65。 *l*-(III): $[\alpha]_D^{25}$: -63.5° (c=4.2, CH₃OH), $[\alpha]_D^{25}$: -85.3° (c=5.0, C₆H₆), -66.8° (c=2.4, *N*-HCl)。 *l*-(III)·HCl: mp 197~199°, 稜柱状晶 (エタノール・アセトン)。 $[\alpha]_D^{25}$: -52.5° (c=6.0, H₂O)。C₁₁H₁₅ON·HCl 計算値 Cl 16.5, 実験値 Cl 16.0。b) ***l*-(III) dibenzoyl-*d*-tartrate 酸性塩** *dl*-(III) 5.3 g, BT 酸 (hydrate) 11 g をエタノール 25 cc に溶解, 析出する結晶をとる。12.5 g (80%), mp 148°(decomp), 柱状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: -97.0° (c=5.0, CH₃OH)。C₁₁H₁₅ON·C₁₈H₁₄O₈ 計算値 C 65.0, H 5.46, N 2.61, 実験値 C 65.15, H 5.70, N 2.82。c) ***l*-(III) *d*-camphorate 酸性塩** *dl*-(III) 3.5 g, C 酸 4 g を水 6 cc に加温溶解, 析出する結晶を水より再結晶。4.5 g mp 86~87.5°, 針状晶。 $[\alpha]_D^{25}$: +18.0° (c=5.0, CH₃OH)。本品は C 酸を 20~30% 混入。即ち本品をメタノール

4) Reyhler: Bull. soc. chim. France **19**, 120 (1898).

5) Schmidt: Ber. **22**, 3249 (1889).

6) Roger: J. Chem. Soc. **1935**, 1544.

7) Bulter, Cretcher: J. Am. Chem. Soc. **55**, 2605 (1933); Lucas, Baumgarten: Ibid. **63**, 1653 (1941).

8) Adams, Hyde, Browing: Ibid. **50**, 2290 (1928).

9) Irvine, Purdie: J. Chem. Soc. **79**, 957 (1901).

10) Noyes: Am. Chem. J. **16**, 500 (1894).

11) Chattaway, Parkes: J. Chem. Soc. **123**, 663 (1923).

12) Thomson, Stevens: Ibid. **1932**, 1932.

中放置してラセミ化せしめると $[\alpha]_D^{25} : +27.2^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH). 他方 *dl*-(III) と C 酸のそれぞれ計算量をメタノール溶液とすると $[\alpha]_D^{25} : +21.5^\circ$ ($c=4.0$, CH_3OH) を示し, 多量の水より再結晶すると C 酸を多量析出すること, 及び分析値より推定. *l*-(III) : $[\alpha]_D^{25} : -60.0^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH). **d) *l*-(III) *d*-camphor- β -sulfonate 1 水加物** *dl*-(III) 1.8 g, CS 酸 2.4 g を酢酸エチル 4 cc に溶解, 析出する結晶を酢酸エチルより再結晶. 1.5 g (40%). mp 101~103°, 針状晶. $[\alpha]_D^{25} : -4.5^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH), -14.8° ($c=5.0$, H_2O). $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 59.0, H 7.80, N 3.30, S 7.5, H_2O 4.2, 実験値 C 58.6, H 8.10, N 3.30, S 7.6, H_2O 3.6. *dl*-(III) 3.5 g, CS 酸 2.4 g を酢酸エチル 3 cc に溶解, 析出結晶を濾取, 濾液を数時間約 50° に加温, または 2~3 日放置後, CS 酸 1.2 g を加え結晶を析出せしむ. この操作を更に 2 回行い得たる結晶を合し酢酸エチルより再結晶し目的物 5.0 g (85%) を得. *l*-(III) : $[\alpha]_D^{25} : -62.0^\circ$ ($c=10$, CH_3OH). *d*-(III) : 分割の母液にアルカリを加えエーテルにとると若干 *dl* 体を含む粗製品を得. **e) *d*-(III) *d*- α, α' -dimethoxysuccinate 酸性塩 1 水加物** エタノール中結晶化せしむ. mp 109~112° (decomp), 稜柱状晶. $[\alpha]_D^{25} : +38^\circ$ ($c=2.7$, CH_3OH). 本品は *dl* 体を含む. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 54.7, H 7.27, N 3.75, H_2O 4.83, 実験値 C 55.0, H 7.49, N 3.65, H_2O 4.50.

***d*- α -Piperidinopropiophenone dibenzoyl-*d*-tartrate 酸性塩** *dl*-(IV)¹³ 2.2 g, BT 酸 (hydrate) 3.8 g を無水エタノール 10 cc に溶解, 静置, 数日後析出する結晶をとる. 5.0 g (87%). mp 149° (decomp), 針状晶. $[\alpha]_D^{25} : -59.6^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH). $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ 計算値 C 66.8, H 5.78, N 2.44, 実験値 C 66.7, H 5.41, N 2.42. *d*-(IV) : 油状, $[\alpha]_D^{25} : +40.5^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH), $+39.6^\circ$ ($c=5.0$, $N \text{ HCl}$).

α -Benzylmethylaminopropiophenone (V) の分割. **a) *l*-(V) diacetyl-*d*-tartrate 酸性塩** AT 酸無水物 22 g をアセトン 60 cc, 水 1.8 cc に溶解, *dl*-(V)¹⁴ 25 g を加え放置, 析出する結晶をアセトン洗浄, 43.5 g (90.5%). mp 133.5° (decomp). $[\alpha]_D^{25} : -30.4^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH), -23.0° ($c=5.0$, H_2O). $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ 計算値 C 61.6, H 5.9, N 2.9, 実験値 C 61.4, H 6.4, N 3.0. *l*-(V) : 油状 $[\alpha]_D^{25} : -52.0^\circ$ ($c=5.0$, CH_3OH), -40.5° ($c=5.1$, acetone), -68.8° ($c=5.0$, C_6H_6), -24.3° ($c=4.2$, $N \text{ HCl}$). **b) *d*-(V) *d*- α, α' -dimethoxysuccinate 酸性塩** *dl*-(V) 2.5 g, MS 酸 1.8 g を無水エタノール 5 cc に溶解, 析出する結晶を無水エタノールまたはアセトンより再結晶, 3.5 g (81.5%). mp 127~129°, 柱状晶. $[\alpha]_D^{25} : +59.8^\circ$ ($c=3.2$, CH_3OH), $+41.5^\circ$ ($c=2.2$, H_2O). $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ 計算値 C 64.10, H 6.73, N 3.25, 実験値 C 64.36, H 6.59, N 3.43. *d*-(V) : $[\alpha]_D^{25} : +55.7^\circ$ ($c=10$, CH_3OH), $+26.2^\circ$ ($c=5$, $N \text{ HCl}$).

α -Aminopropiophenone 類の分解. **a) ammonium *d*- α, α' -dimethoxysuccinate 酸性塩** *dl*-(I) の MS 酸酸性塩をエタノール中放置して得. mp 233° (decomp), 稜柱状晶 (メタノール). **b) methylamine *d*-tartrate 酸性塩** *dl*-(II) 及び T 塩をエタノール中数週間放置または暫時加熱し得. mp 174° (decomp), 柱状晶 (希エタノール). $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 計算値 C 33.15, H 6.08, N 7.73, 実験値 C 33.25, H 6.00, N 7.77.

c) methylamine *d*- α, α' -dimethoxysuccinate 酸性塩 1 水加物 *dl*-(II) を MS 酸塩としてエタノール中数週間放置して得. mp 132~135° (decomp), 針状晶 (エタノール). $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 37.0, H 7.5, N 6.2, 実験値 C 37.3, H 7.4, N 6.4. **d) methylamine dibenzoyl-*d*-tartrate 酸性塩** *dl*-(II) BT 酸性塩をアセトン中加温すると析出. mp 183° (decomp), 骰子状晶 (エタノール). $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ 計算値 C 58.6, H 4.9, N 3.6, 実験値 C 58.7, H 5.3, N 3.6. **e) methylamine dibenzoyl-*d*-tartrate 中性塩** *l*-(II)・BT 酸中性塩のエタノール再結晶母液にエーテルを加えると少量析出. mp 180° (decomp), 稜柱状晶 (エタノール). $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ 計算値 N 6.7, 実験値 N 6.7. **f) piperidine *d*-camphorate 酸性塩** *dl*-(V), C 酸のアセトン・エーテル溶液を長時間放置後析出. mp 189~191°, 稜柱状晶 (エタノール・アセトン), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 計算値 N 4.91, 実験値 N 4.75. **g) benzylmethylamine *d*-tartrate 酸性塩** *dl*-(IV), T 酸をアセトン中放置すると析出. mp 108~110° (decomp), 稜柱状晶 (エタノール). $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 計算値 N 5.16, 実験値 N 5.27. **h) benzylmethylamine dibenzoyl-*d*-tartrate 酸性塩** *dl*-(IV) の BT 酸酸性塩のアセトンまたはエタノール溶液を長く放置或いは数時間加熱すると析出. mp 173° (decomp), 柱状晶 (エタノール). $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ 計算値 C 65.2, H 5.22, N 2.93, 実験値 C 65.3, H 5.34, N 3.20. 以上 a)~h) の塩類はそれぞれアミンと酸より製せる塩類の性質に一致.

大日本製薬株式会社研究部