なお, 本反応において触媒が如何なる形で作用するものか, その反応機構は全く不明である. この解明は今後の問題とする. (II) はアルカリ性では不安定であつて容易に樹脂様物質に変化する. したがつて常法通りにシアン化カリウムを用いては反応が成功しないものと考えられる.

実 験 の 部

1,3-Dimethylbenzimidazolium iodide (III) Na 0.7 g を MeOH 12 cc に溶解し, これに benzimidazole 3.5 g を溶かし冷却下 MeI 6 cc を少しづつ加えていく. この溶液を封管中, 沸騰水浴中で 1 hr 加熱した後溶媒を留去. 析出した結晶を MeOH より再結. (III) 4.3 g を得. 白色柱状結晶, mp 137~139²⁸⁾.

Phenanthridine-6-carboxaldehyde (I) のベンゾイン縮合 Amberlite IRA-410 (OH 型) 15 cc を (III) 0.8 g, MeOH 20 cc の溶液に加えて一夜放置後, 樹脂を汙去しその汙液に (I) 0.6 g の MeOH 溶液を加えて加熱還流 1 hr. 反応液の色は最初真紅色を呈するが, 結晶を析出し始めるとともに漸次褐色に変化していく. 冷後析出した結晶を汙取. 収量 0.4 g. ピリジンより再結して褐色小針状晶, mp 174~175°. $C_{14}H_9ON$ 計算値 C 81.15, H 4.34, N 6.76, 実験値 C 80.8, H 6.7, phenanthridoin (II) と推定する. (II) は dil HCl, MeOH, MeOH, EtOH, Me_2CO , ベンゼン, $CHCl_3$ に難溶. ピリジンには溶ける.

Quinoline-2-carboxaldehyde (V) のベンゾイン縮合 (III) 1.1 g を MeOH 30 cc に溶かし, 前記同様の OH 型樹脂 20 cc を加えて一夜放置後, 樹脂を汙去した溶液に (V) 0.6 g の MeOH 溶液を加えて加熱還流. 反応液は最初深紅色を呈するが, 加熱と共に漸次褐色に変化していく. 1 hr 加熱後放冷, 析出した結晶を汙取. 収量 0.4 g. ベンゼンあるいはジオキサンより再結して褐色針状晶, mp 230~232°. KCN 法により合成した quinaldoin (VI)^{3,4)} mp 231~232° と一致.

本研究実施に当り御鞭撻を賜つた鶴岡学長に御礼申し上げます. また元素分析を施行された斎藤佳子氏に感謝します.

静岡薬科大学

5) Beil. 23, 132.

UDC 547.821-31+547.831-31:542.941.7

林 英作, 山中 宏, 飯島千穂子: 漆原ニッケルを用いる Quinoline 1-Oxide および 4-置換 Pyridine 1-Oxide の接触還元

Eisaku Hayashi, Hiroshi Yamanaka, and Chihoko Iijima: Catalytic Reduction of Quinoline 1-Oxide and 4-Substituted Pyridine 1-Oxides with Urushibara Nickel.

(Shizuoka College of Pharmacy*1)

Catalytic reduction at ordinary temperature and pressure, using Urushibara nickel-B¹⁾ in methanol, was carried out on quinoline 1-oxide (I), 4-chloropyridine 1-oxide (II), 4-methoxypyridine 1-oxide (III), and 4-benzyloxy-pyridine 1-oxide (IV), and they were respectively deoxygenated. In the case of 4-nitropyridine 1-oxide (IX), reduction in methanol chiefly afforded 4,4'-azopyridine (XI), with a small amount of 4,4'-azoxypyridine 1,1'-dioxide (XII) and 4,4'-hydrazopyridine (XIII). When this reduction is carried out in methanol containing a small amount of acetic acid, 4-aminopyridine (XI) was chiefly produced, besides a small amount of (XI) and (XIII). This is approximately the same as in the use of Raney nickel, except in the case of (IX), but the velocity of the reaction is somewhat slower with Urushibara nickel.

(Received September 29, 1959)

さきに著者等は複素環 N-オキシドの N-オキシド基を還元する方法として Raney Ni を用いる常温常圧接触還元が適当であることを報告した¹⁾が, 本報では Raney Ni と殆んど同様の性質を持つ漆原 Ni (U-Ni) を用いた結果を報告する.

*1 Oshika, Shizuoka.

1) 林, 山中, 清水: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 7, 141, 146(1959).

quinoline 1-oxide (I), 4-chloropyridine 1-oxide (II), 4-methoxypyridine 1-oxide (III) および 4-benzyl-oxypyridine 1-oxide (IV) をそれぞれメタノール中 U-Ni-B²⁾ を触媒として常温常圧下接触還元を行ない、それぞれ quinoline (V), 4-chloropyridine (VI), 4-methoxypyridine (VII) および 4-benzyl-oxypyridine (VIII) を収量よく得た。すなわち反応の方向は Raney Ni を用いた場合と全く同様である。しかし反応の速さは Raney Ni を用いた場合に比較して若干緩慢である。4-nitropyridine 1-oxide (IX) の場合には Raney Ni を用いるとメタノール中あるいはメタノールに少量の酢酸を加えた媒質中、いずれの場合にも収量よく 4-aminopyridine (X) が得られたが、U-Ni-B を用いるとメタノール中で還元すると主として 4,4'-azopyridine (XI) が得られ、少量の 4,4'-azopyridine 1,1'-dioxide (XII) および 4,4'-hydrazopyridine (XIII) が捕捉せられる。また少量の酢酸を加えたメタノール中では主として (X) が得られ少量の (XI) および (XIII) も捕捉せられる。なお反応の速さも Raney Ni の場合に比較して緩慢である。結論として N-オキシド基の接触還元触媒として U-Ni は Raney Ni に比較して特に利点は見出されなかつた。

実 験 の 部

Quinoline 1-oxide (I) の還元 (I) 1 g を MeOH 16 cc に溶かし、U-Ni-B (NiCl₂·6H₂O 4 g より調製²⁾) を加えて H₂ 気流中に振盪。反応終了後 (反応時間 50 min), 触媒を濾去, MeOH を留去, CHCl₃ に溶解, Na₂SO₄ で脱水。CHCl₃ エキスを減圧蒸留。quinoline (V) 0.7 g を得。bp₁₅ 94°, picrate: mp 200°.

4-Chloropyridine 1-oxide (II) の還元 全く同様にして (II) 1 g より 4-chloropyridine (VI) 0.7 g を得 (反応時間 2 hr 20 min). bp₃₀ 45°. CH₃ONa を作用させて 4-methoxypyridine に導き、その picrate mp 170~171° として確認。

4-Methoxypyridine 1-oxide (III) の還元 全く同様にして (II) 1 g より 4-methoxypyridine (VII) 0.65 g を得 (反応時間 2 hr). bp₄₅ 95°. picrate: mp 170~171°.

4-Benzyl-oxypyridine 1-oxide (IV) の還元 (IV) 0.5 g を MeOH 15 cc に溶して還元。反応終了 (反応時間 1 hr) 後、触媒を濾去、溶媒を留去して得た結晶を Et₂O より再結。4-benzyl-oxypyridine (VII) 0.4 g を得。mp 55°.

4-Nitropyridine 1-oxide (IX) の還元 a) (IX) 0.5 g を MeOH 25 cc, Ac₂O 2 cc に溶かし同様に還元。反応終了後 (反応時間 3 hr), 触媒を濾去、溶媒を留去。残渣をベンゼンで抽出。ベンゼンに難溶物質 (A) 20 mg を得。ベンゼン溶液はベンゼンを留去した残渣を石油ベンジン (bp 60~80°) で抽出。石油ベンジンに難溶物質 (B) 50 mg を得。石油ベンジン溶液はこれを濃縮して結晶 (C) 200 mg を得る。A は淡紅色を帯びている結晶で mp 210~216° であるが、MeOH より再結して白色正八面体晶、mp 240°(decomp). C₁₀H₁₀N₄ 計算値 C 64.50, H 5.41, 実験値 C 64.3, H 5.3. 4,4'-hydrazopyridine (XIII)³⁾ と推定する。B は MeOH より再結。赤色針状晶、mp 242°(decomp). 4,4'-azopyridine 1,1'-dioxide (XII)³⁾ である。C は石油ベンジンより再結。橙色針状晶、mp 107°. C₁₀H₈N₄ 計算値 C 65.20, H 4.38, 実験値 C 65.1, H 4.4. 4,4'-azopyridine (XI)⁴⁾ である。

b) (IX) 0.5 g を MeOH 25 cc, AcOH 1.5 cc に溶かし同様に還元。反応終了後 (反応時間 2 hr 10 min), 触媒を濾去し、濾液に Amberlite IRA-410 (OH 型)¹⁾ 15 cc を加えて一昼夜放置。後イオン交換樹脂を濾去、溶媒を留去。残渣を CHCl₃ に溶かし Na₂SO₄ で乾燥。CHCl₃ エキスは CHCl₃ 溶媒により活性 Al₂O₃ クロマトグラフィーにより精製。吸着能の小さい部分より順次、(XI) mp 107°, 20 mg, (XIII) mp 240°, 微量。4-aminopyridine (X) mp 156°, 200 mg を得。

本研究に当り御鞭撻賜わつた東大落合教授並びに本学鴉銅学長に御礼申し上げます。

静岡薬科大学

2) 日本化学会編：実験化学講座 17, 311 (1956) (丸善)。

3) 落合、堅田：本誌 63, 191(1943) に (XIII) mp 213° の記載がある。

4) H. J. den Hertog, *et al.*: Rec. trav. chim. 71, 1145(1952) (C. A. 47, 9327(1953)).