二博士および 川西正純博士に感謝します。本実験の便宜を与えられた本学 内藤薬学部部長ならびに伊東教授に感謝し、元素分析を担当された本学 植田泰誠氏に謝意を表します。

名古屋市立大学薬学部

UDC 547.775.07

347. 伊藤磯雄：ピラツォロン誘導体の合成研究 (第9報^{*1})

3*H*-Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine および 3*H*-Pyrazolo-
[4,3-*b*]pyridine 誘導体の合成

Isao Ito : Synthesis of Pyrazolone Derivatives. IX.

Synthesis of 3*H*-Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine and
3*H*-Pyrazolo[4,3-*b*]pyridine Derivatives.

(College of Pharmacy, Nagoya City University^{*2})

Pyrazolopyridine derivatives with nitrogen in 6- or 4-position were synthesized. For that with nitrogen in 6-position, 1-phenyl-2-methyl-3-amino-3-pyrazolin-5-one (I) and ethyl acetoacetate (II) were reacted according to the method of Fierz-David, and the cyclized product, 1,4-dimethyl-2-phenyl-6-hydroxy-1,2-dihydro-3*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3-one, was obtained in one step. The anil compound was prepared from (I) and (II) by the Conrad-Limpach reaction and its compound was further cyclized at 250° to afford 1,6-dimethyl-2-phenyl-4-hydroxy-1,2-dihydro-3*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3-one, which was further derived to the true pyrazolo-pyridine compound.

The derivative with nitrogen in 4-position was started from 3-pyrazoline-3-carboxaldehyde derivative and reacted according to Sugawara's method⁴⁾ and ethyl 1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxo-1,2-dihydro-3*H*-pyrazolo[4,3-*b*]pyridine-6-carboxylate was identified as its platinum salt.

(Received March 29, 1961)

著者はさきに pyrazolopyridine 誘導体の合成のうち、5位に窒素有する 4,5,6,7-tetrahydro-3*H*-pyrazolo[4,3-*c*]pyridine 誘導体を Pictet-Spengler 反応で、また 6位に窒素有する化合物を Pomeranz-Fitsch 反応を応用して合成し、これら化合物について報告した。

本報では quinoline の benzene 核を pyrazolone 核で置換縮合したとみなされる、題記化合物のうち前者は Chart 1 の経路によつて合成したが、また一方 4位に窒素有する化合物も Chart 2 に示す経路によつて、(A) と (B) の2つの方法によつて行なつた。

すなわち著者は第2報¹⁾において合成した 1-phenyl-2-methyl-3-amino-3-pyrazolin-5-one (I) と ethyl acetoacetate (II) を Fierz-David の方法²⁾に準じ、pyridine-xylene 混合溶媒中で煮沸したところ、一挙にその閉環体 3*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine 体 (III) が得られた。

ここに得られた閉環体 (III) を試みに濃硫酸中で処理したが、原物質を定量的に回収した。閉環体 (III) は元素分析の結果より確認した。なお (III) より真正 pyrazolopyridine 体を合成するために、(III) にオキソ塩化リンを作用して得られた 6-chloro 体 (IV) をアルカリと Raney Ni の存在で水素気流中接触還元的に脱ハロゲン化すると (V) を好収量で与えた。

*1 第8報：本誌 81, 1735(1961).

*2 Hagiya-cho, Mizuho-ku, Nagoya.

1) 伊藤：本誌 76, 82(1956).

2) Fierz-David, H. Eduard, E. Ziegler : Helv. Chim. Acta. 11, 779(1928).

つぎに Conrad-Limpach³⁾ (以下 CL) 反応にしたがつて、(I) と (II) に少量の酢酸を加えた benzene 溶媒中で煮沸し、後処理すると anil-(3-aminocrotonate) 体 mp 189° (VI) が得られた。この anil 体 (VI) に少量の固形パラフィンを混入し 250° に加熱した固形パラフィン中に加えて閉環処理して、冷時希塩酸に難溶性の (VII) を得た。(VII) を真正 pyrazolopyridine 体に誘導するためにオキシ塩化リンで反応処理してハロゲン化すると 4-chloro 体 (VIII) を与え、(VIII) はアルカリと Raney Ni の存在下水素気流中で接触還元的に脱ハロゲン化され、円滑に (IX) mp 107° を与え、前に得た (V) と混融の結果明らかに (V) mp 109~110° 濃黄色菱形砂状晶とは異物質である。

Chart 1.

また一方 3H-pyrazolo[4,3-b]pyridine 誘導体を合成するために (A) と (B) の 2 つの方法によつて行なつたが、(A) は菅沢、潮田⁴⁾ が 2'-(1-propenyl)-4',5'-methylenedioxyacetanilide をオキシ塩化リンと反応処理して良好な得量で 2,3-dimethyl-6,7-methylenedioxyquinoline を得たことにより、この方法にしたがつて行なつた。まず予備実験として既知 ethyl 6,7-dimethoxy-3-quinolinecarboxylate (XV) の合成を試みた。

(X) を nitro 化して新化合物 (XI) とし、(XI) を塩化第一錫と濃塩酸の存在下還元して水に不溶性の塩化錫塩として析出する結晶より脱錫して、(XII) 黄色針状晶 mp 94~95° を得た。(XII) は無水醋酸と処理して定量的に *trans* 体 (XIII) mp 191° 淡橙黄色砂状晶を与えた。*trans* 体 (XIII) は benzene 溶媒中オキシ塩化リンと反応し、常法のように処理して低収量 (10.7%) であるが閉環体 (XV) を与えた。本品は文献記載⁵⁾ の融点と一致し、なお picrate mp 228° (decomp) としても確認した。Ruggli⁶⁾ の方法に準じ、*trans* 体 (XIII) を無水エタノールと長時間加熱して得た少量の *cis* 体 (XIV) 無色針状晶 mp 183° は同様に B.N. 反応処理条件で閉環体を得たけれども、その収量を向上させることはできなかった。

そこで予備実験に準じ 3-carboxaldehyde 体 (XVI) を原料とし、つぎのようにして (XXII) を合成した。まず Dutt⁷⁾ 反応にしたがつて (XVI) にマロン酸を縮合して得られた acryl 酸誘導体 (XVII) を nitro 化して (XVIII) と

3) M. Conrad, L. Limpach: Ber. 20, 944, 988(1887); 64, 969(1931).

4) 菅沢, 潮田: 未発表.

5) W. Borsche, J. Barthenbeier: Ann. 548, 50(1941).

6) P. Ruggli, A. Dinger: Helv. Chim. Acta 24, 173(1941); 19, 1288(1936); 20, 37(1937).

7) S. Dutt: Chem. Zentr. 1925, II, 1852.

し、本品を常法通りエタノール、濃硫酸で ester 化し (XIX) とし、これを塩化第一錫と濃塩酸で還元して水に難溶性の塩化錫塩 mp 195° (decomp) を経て飴状物質 (XX) を得た。これを acetyl 化して (XXI) を得たが本品もまた飴状で picrate 黄色針状晶 mp 168° として元素分析の結果により確認した。(XXI) をクロロホルムに溶かしオキシン塩化リンと加熱反応、後処理して得た少量の閉環体 (XXII) は白金塩 mp 108° として元素分析の結果より確認した。

B法は落合、津田等⁸⁾ のピリジルピロール誘導体の合成法に準じ、(XVI) を nitro 化して黄色針状晶 (XXIII) mp 205° を作り、これに ethyl acetoacetate および少量の 3% 水酸化ナトリウム溶液を混じ、Raney Ni の存在下、常圧接触還元して得た縮合体 ethyl 1,5-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-3-oxo-3H-pyrazolo-[4,3-b]pyridine-6-carboxylate (XXII) は飴状物質で白金塩 mp 108° として確認した。本品はA法で得た白金誘導体と同一融点を示し混融点も降下しなかつた。

Chart 2.

実 験 の 部

1,4-Dimethyl-2-phenyl-6-hydroxy-1,2-dihydro-3H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-3-one (III) (I) 0.57 g に ethyl acetoacetate 0.57 g と pyridine 5 滴に xylene 20 cc (別に pyridine 20 cc で反応処理しても同じ結果を得た) を加え油浴中 140°, 24 hr 煮沸、後溶媒を減圧留去し残留物に Et₂O を加え析出する結晶をベンゼンより再結晶し無色針状晶 mp 254~255° として得た。得量 0.4 g (48.7%)。183° より昇華。ベンゼンに難溶、EtOH にやや可溶、希硫酸に難溶。C₁₄H₁₃O₂N₃ Anal. Calcd. C 65.87, H 5.13, N 16.46. Found C 66.15, H 5.24, N 16.81.

試みに上記 mp 254~255° の化合物に閉環反応を行なつた。乾燥した物質 (III) 1 g を氷冷下 100% H₂SO₄ 5 g 中に攪拌して加え 110°, 30 min 加熱後淡褐色溶液を氷水中に滴下し白色結晶析出。結晶を濾取し濾液は活性炭を加え濾過。NaHCO₃ で中和して析出する結晶を水洗。ベンゼンより無色針状晶 mp 254~255° として得た。得量 0.95 g。原料と融点および混融点が一致した。

1,4-Dimethyl-2-phenyl-6-chloro-1,2-dihydro-3H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-3-one (IV) (III) 0.3 g に POCl₃ 3 g を加え 130°, 2 hr 加熱し HCl gas 発生後、減圧下 POCl₃ を留去し残留物に氷水を加え K₂CO₃ アルカリ性で benzene 抽出、Na₂SO₄ 乾燥濾過減圧下溶媒留去、EtOH より再結淡黄色針状晶 mp 122~122.5° として得た。得量 0.2 g (62.5%)。リグロインに熱時可溶、EtOH にやや可溶、ベンゼンに可溶。C₁₄H₁₂ON₃Cl

8) 落合、津田、生熊：本誌 55, 1212(1935).

Anal. Calcd. C 61.41, H 4.41, N 15.35. Found C 61.74, H 4.70, N 15.71.

1,4-Dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3-one (V) (IV) 0.3 g に KOH 0.1 g と水 1 cc, EtOH 20 cc を加え Raney Ni 0.5 g 存在下 H₂ 気流中で接触還元して水素 25 cc を吸収, 後濾過, 濾液を減圧留去. 残留物を benzene 抽出し濾過, 濾液を減圧留去. 濃黄色菱形砂状晶, mp 109~110° (リグロインより再結). 得量 0.23 g (88.46%). C₁₄H₁₃ON₃ Anal. Calcd. C 70.27, H 5.48, N 17.56. Found C 70.48, H 5.68, N 17.32. IR_{max}^{Nujol} (cm⁻¹) $\nu_{C=O}$ 1692. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 260, 330.

Ethyl 3-[(1-phenyl-2-methyl-5-oxo-3-pyrazolin-3-yl)amino]crotonate (VI) (XII) 1 g, ethyl acetate 1 g, AcOH 5 滴に benzene 20 cc を加え 20 hr 油浴中煮沸, 後減圧下溶媒を留去. 析出する結晶を EtOH より再結無色針状晶 mp 189° として得た. 得量 1 g (63.2%), ベンゼンに難溶, EtOH にやや可溶. C₁₆H₁₉O₃N₃ Anal. Calcd. C 63.77, H 6.36, N 13.95. Found C 64.08, H 6.47, N 13.89. IR_{max}^{Nujol} (cm⁻¹) $\nu_{C=O}$ 1715.

1,6-Dimethyl-2-phenyl-4-hydroxy-1,2-dihydro-3H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3-one (VII) 固形パラフィン 3 g を 250° 油浴中加熱下に, 別に anil 体 (VI) 1 g と固形パラフィン 1 g 熔融混合物を加えると一旦温度は 150° に降下し白色球状に結晶析出. さらに攪拌 250°, 20 min, 後冷却し benzene 20 cc を加え加温, 10% HCl 30 cc で 4 回抽出, この抽出液を NaHCO₃ アルカリ性とし析出する結晶をベンゼンより再結無色針状晶 mp 259° として得た. 得量 0.45 g (53.57%). ベンゼンに難溶, EtOH に可溶. 本品は 205° より昇華. 前に得た (III) mp 254~255° と混融点 235~240° に降下し異物質である. C₁₄H₁₃O₂N₃ Anal. Calcd. C 65.87, H 5.13, N 16.46. Found C 65.55, H 5.46, N 16.56.

1,6-Dimethyl-2-phenyl-4-chloro-1,2-dihydro-3H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3-one (VIII) (VII) 0.7 g と POCl₃ 3.5 g を油浴中 130°, 2 hr 加熱し HCl gas 発生止み, 減圧下 POCl₃ を留去し残留物に氷水を加え K₂CO₃ アルカリ性で析出する結晶を benzene 抽出, Na₂SO₄ 乾燥濾過, 溶媒減圧留去. リグロインより淡黄色針状晶 mp 123~124° として得た. ベンゼン, Et₂O に可溶. リグロイン, EtOH にやや可溶. 得量 0.45 g (60%). C₁₄H₁₂ON₃Cl Anal. Calcd. C 61.41, H 4.41, N 15.35. Found C 61.27, H 4.66, N 15.52.

1,6-Dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3-one (IX) (VIII) 0.45 g を KOH 0.1 g と EtOH 15 cc, Raney Ni 1 g の存在で接触還元し H₂ 37 cc を吸収後濾過, 濾液を減圧留去, 残留物を benzene 抽出し濾過溶媒を減圧留去して得られた淡黄色鉛状物質を熱リグロイン抽出. リグロイン留去. 析出する結晶を EtOH より再結, 無色砂状晶 mp 107° として得た. 得量 0.32 g (82.0%). Et₂O に可溶, リグロインに熱時可溶. 石油エーテルに不溶. C₁₄H₁₃ON₃ Anal. Calcd. C 70.27, H 5.48, N 17.56. Found C 70.62, H 5.83, N 17.26. (V) と混融すると融点は 100~104° に降下する. IR_{max}^{Nujol} (cm⁻¹) $\nu_{C=O}$ 1680. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 260, 335.

予備実験 Ethyl 2-nitro-4,5-dimethoxycinnamate (XI) (X) 8 g を 80% HNO₃ 5.6 g と AcOH 15 cc 中に 20° で攪拌下に加えると一部結晶析出するが, なお 1 hr 同じ温度で攪拌後, 氷水を加え析出する結晶を EtOH より再結晶, 黄色葉状晶 mp 147°, 得量 6.8 g (75.5%). C₁₃H₁₅O₆N Anal. Calcd. C 55.51, H 5.33, N 4.98. Found C 55.33, H 5.30, N 4.94.

Ethyl 2-amino-4,5-dimethoxycinnamate (XII) (XI) 7 g に還元試薬 (conc HCl 22 cc に氷冷下 SnCl₂·2H₂O 16.8 g を加えた) を 30° 以下で攪拌下に加える. 1 hr 後色は消失しアミンの塩化錫の塩が析出, 濾取し少量の水に懸濁, K₂CO₃ アルカリ性で Et₂O 抽出. Na₂SO₄ 乾燥濾過溶媒留去. 含水 EtOH より黄色針状晶 mp 94~94.5° として得た. 得量 4.6 g (74.1%). EtOH に易溶, 水に不溶. C₁₃H₁₇O₄N Anal. Calcd. C 62.14, H 6.82, N 5.57. Found C 62.11, H 6.74, N 5.54.

Ethyl 2-acetamido-4,5-dimethoxycinnamate (XIII) a) *trans* 体 (XII) 4.6 g に A₂CO 2 g を氷冷下に加え, 20 min 後水に滴下析出する結晶を EtOH より再結, 淡橙黄色砂状晶 mp 191° として得た. 得量 4.5 g (84.9%), Et₂O に難溶, EtOH にやや難溶. C₁₅H₁₉O₆N Anal. Calcd. C 61.42, H 6.53, N 4.78. Found C 61.48, H 6.53, N 4.68.

b) *cis* 体 (XIV) *trans* 体 2 g を 48 hr, abs EtOH 中で煮沸, 後冷時濾過 EtOH を濃縮し, 最後に得られる *cis* 体を Et₂O 抽出, 溶媒を留去し析出する結晶を Et₂O, EtOH 混液より再結晶し無色針状晶 mp 183° として得た. 得量 0.1 g (5%), Et₂O にやや可溶. EtOH に可溶. C₁₅H₁₉O₆N Anal. Calcd. C 61.24, H 6.53, N 4.78. Found C 61.14, H 6.58, N 4.68.

Ethyl 6,7-dimethoxy-3-quinaldinecarboxylate (XV) *trans* 体 (XIII) 1 g と無水 benzene 5 cc に氷冷下 POCl₃ 3 cc を加え, 油浴中微煮沸 5 hr 後溶媒減圧留去, この中へ氷水と 1% HCl 5 cc を加え濾過し濾液を K₂CO₃ アルカリ性で Et₂O 抽出. Na₂SO₄ 乾燥濾過溶媒留去. 残留物を石油エーテル抽出し溶媒留去. 析出する結晶を石油エーテルより再結晶無色針状晶 mp 116~117° として得た. 得量 0.1 g (10.7%) 文献記載³⁾ の融点と一致した. picrate C₁₅H₁₇O₄N·C₆H₂(NO₂)₃OH 黄色針状晶 mp 227~228° (EtOH より再結) Anal. Calcd. C 49.98, H 3.99, N 11.15. Found C 49.87, H 4.24, N 11.04. IR_{max}^{Nujol} (cm⁻¹) $\nu_{C=O}$ 1730.

cis 体 0.1 g を POCl₃ 5 cc と benzene 3 cc 中で加熱し, *trans* 体の場合と同様に処理して picrate 0.05 g を得た. 黄色針状晶 mp 227~228° (EtOH より再結).

1-Phenyl-2-methyl-5-oxo-3-pyrazoline-3-acrylic acid (XVII) (XVI) 1.5 g (1 mol) にマロン酸 0.9 g

(1.2 mol) と piperidine 3 滴および pyridine 3 cc を加え油浴中 110°, 2 hr 加熱, 後減圧下溶媒留去。残留物を 10% HCl で酸性とし析出する結晶を回収。EtOH より淡黄色砂状晶 mp 254° (decomp) として得た。得量 1.2 g (66.6%)。C₁₃H₁₂O₃N₂ Anal. Calcd. C 63.92, H 4.95, N 11.47. Found C 63.99, H 5.20, N 11.36.

1-Phenyl-2-methyl-4-nitro-5-oxo-3-pyrazoline-3-acrylic acid (XVIII) (XVII) 1.5 g を氷冷攪拌下 70% HNO₃ 9 cc 中に加え 1 hr, 後水冷下で 1 hr 攪拌反応し, 5 倍量の水を加え NaHCO₃ アルカリ性で経過, 母液を pH 3 にして析出する結晶を Me₂CO より再結, 無色砂状晶 mp 262° として得た。得量 0.8 g (45.2%)。水に不溶, EtOH に可溶, Me₂CO に難溶。C₁₃H₁₁O₅N₃ Anal. Calcd. C 53.98, H 3.83, N 14.53. Found C 54.33, H 4.07, N 14.37.

Ethyl 1-phenyl-2-methyl-4-nitro-5-oxo-3-pyrazoline-3-acrylate (XIX) acrylic acid 体 (XVIII) 1 g と conc H₂SO₄ 1 g に EtOH 10 cc を加え水浴上 2 hr 加熱, 後溶媒を減圧留去し残留物に氷水を加えて析出する結晶を NaHCO₃ 水で洗浄, 水洗, EtOH より黄色砂状晶 mp 209~210° として得た。得量 0.6 g (54.54%)。C₁₅H₁₅O₅N₃ Anal. Calcd. C 56.78, H 4.77, N 13.24. Found C 56.53, H 4.98, N 13.56.

Ethyl 1-phenyl-2-methyl-4-acetamido-5-oxo-3-pyrazoline-3-acrylate (XXI) (XIX) 0.5 g を氷冷攪拌下 SnCl₂·2H₂O 1 g と conc HCl 8 cc の中に加え 20 min, 後室温で 1 hr 攪拌し水を加えて析出する塩化錫塩の結晶 mp 195° (decomp) 無色針状晶を水に懸濁し K₂CO₃ アルカリ性で CHCl₃ 抽出。Na₂SO₄ 乾燥経過, 溶媒減圧留去, 残留物は飴状物質 (XX) で直ちに (XX) 0.2 g に Ac₂O 0.6 g を氷冷下加え, しばらくして氷水少量を加え減圧下乾固。飴状物質を EtOH に溶解しアルミナ層に吸着。Et₂O で展開, 溶媒留去, 淡褐色飴状物質, 得量 0.12 g (50.4%), Et₂O にやや可溶。EtOH に可溶。picrate 黄色針状晶 mp 168° (EtOH より再結)。C₁₇H₁₉O₄N₃·HOC₆H₄(NO₂)₃ Anal. Calcd. C 49.46, H 3.97, N 15.05. Found C 49.81, H 4.03, N 14.76.

Ethyl 1,5-dimethyl-2-phenyl-3-oxo-2,3-dihydro-3H-pyrazolo[4,3-b]pyridine-6-carboxylate (XXII)

A 法 (XXI) 0.8 g に POCl₃ 4 cc と CHCl₃ 5 cc を加え, 4 hr 微沸騰, 後溶媒減圧留去, この中へ氷水ならびに 10% HCl を加えて経過, 母液を K₂CO₃ アルカリ性で CHCl₃ 抽出, Na₂SO₄ 乾燥, 経過, 溶媒減圧留去, この残留物を 1% HCl に溶解して活性炭を加え経過, 母液に H₂PtCl₆ (1%) 液を加え析出する結晶を 1% HCl より黄褐色砂状晶 mp 108° として得た。得量 0.1 g (8.33%)。

B 法 (XXIII) 1 g に ethyl acetoacetate 3.1 g と 5% NaOH 5 cc を加え触媒 Pd-C (40%) 0.5 g の存在で 4 hr 接触還元して 180 cc の H₂ を吸収, 後さらに 2 hr 振盪して経過, 母液に CO₂ gas を導入して液が濁り, つぎに K₂CO₃ アルカリ性で BuOH 抽出。K₂CO₃ 乾燥, 溶媒を留去して得られた褐色飴状物質 0.6 g を 1% HCl 5 cc に溶解し活性炭を加えて経過, 母液に 1% H₂PtCl₆ 液を加え析出する沈殿を 1% HCl より再結, 黄褐色砂状晶 mp 108° として得た。得量 0.4 g (20.0%)。A 法で得られた mp 108° と融点ならびに混融点是一致的した。(C₁₇H₁₇O₃N₃)₂PtCl₆ Anal. Calcd. C 39.62, H 3.32, N 8.15, Pt 18.94. Found C 39.62, H 3.70, N 7.83, Pt 18.59.

1-Phenyl-2-methyl-4-nitro-5-oxo-3-pyrazoline-3-carboxaldehyde (XXIII) NaNO₃ 1.7 g (2 mol) と水 4 cc に 98% H₂SO₄ 2 g (2.2 mol) を氷冷下加え, 30° 後 (I) (+H₂O) 2.2 g (1 mol) を少量ずつ加え 1.5 hr (1 部を取り NaHCO₃ で弱酸性にして結晶析出すれば) 氷水中に入れ NaHCO₃ で pH 4 とし析出する黄褐色結晶を回収 Et₂O 洗浄, 熱湯より黄色針状晶 mp 205° として得た。得量 0.8 g (32%), CHCl₃, EtOH, 熱湯に可溶, Et₂O ベンゼンに難溶。C₁₁H₉O₄N₃ Anal. Calcd. C 53.44, H 3.67, N 17.00. Found C 53.36, H 3.97, N 16.74.

本研究に当たり終始御指導御鞭撻を賜わった東京大学 菅沢重彦名誉教授に謹謝申し上げます。また御助言を賜わった東京大学薬学部 山田俊一教授に深謝し, IR の測定に便宜を与えられた田辺製薬東京研究所長 阿部久二博士および 川西正純博士に深謝します。本実験の便宜を与えられた 本学 内藤薬学部部長ならびに伊東教授に感謝し, 本報の予備実験の一部に協力された鈴木 (旧小出) さゑ子嬢にお礼申し上げます。元素分析を担当された本学 植田泰誠氏に謝意を表します。

名古屋市立大学薬学部