UDC 547.832.5.07

83. 中野三郎：2,2'-Biquinoline 誘導体に関する研究 (第7報^{*1})

2,2'-Biquinoline 誘導体の合成 その5

Saburo Nakano : Studies on 2,2'-Biquinoline Derivatives. VII.

Syntheses of 2,2'-Biquinoline Derivatives. (5).

(Meiji College of Pharmacy^{*2})

Application of ethyl benzoylacetate to *o*- and *m*-anisidine, and *o*- and *m*-phenetidine gave *o*- and 2-benzoyl-*m*-acetanisidide, and *o*- and 2-benzoyl-*m*-acetophenetidide, which, together with the corresponding para compound obtained earlier, was cyclized by the action of polyphosphoric acid into 4-phenyl-6-methoxy-, -7-methoxy-, -8-methoxy-, -6-ethoxy-, -7-ethoxy-, and -8-ethoxy-carbostyrils. These carbostyrils were heated with phosphoryl bromide to form 2-bromo-4-phenyl-6-, -7-, and -8-methoxyquinolines, and 2-bromo-4-phenyl-6-, -7-, and -8-ethoxyquinolines, which were dimerized to prepare 4,4'-diphenyl-6,6'-dimethoxy-, -7,7'-dimethoxy-, -8,8'-dimethoxy-, -6,6'-diethoxy-, -7,7'-diethoxy-, and -8,8'-diethoxy-2,2'-biquinolines.

4,4'-Dimethyl-8,8'-dimethoxy-2,2'-biquinoline was treated with hydrobromic acid to form 4,4'-dimethyl-2,2'-biquinoline-8,8'-diol and its reaction with the 7,7'-diol derivative, with application of benzoyl chloride, afforded 4,4'-dimethyl-8,8'- and -7,7'-bisbenzoyloxy-2,2'-biquinoline. 4,4'-Dimethyl-8,8'-bisacetoxo-2,2'-biquinoline was obtained by treatment with acetic anhydride.

(Received April 21, 1961)

前報¹⁾で anisidine, phenetidine に ethyl acetoacetate を作用させたものを出発原料とした 2,2'-biquinoline 誘導体の合成を報告したが、今回は ethyl benzoylacetate を作用させて出発原料とし Chart 1 の合成経過により 4,4'-diphenyl-2,2'-biquinoline の alkoxy 誘導体を6種合成した。

Chart 1.

*1 第6報：本誌 82, 491(1962).

1) 中野：本誌 80, 1510 (1960),

*2 Nozawa-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

まず 2-benzoylacetyl 誘導体の合成は Foglino,²⁾ Andrisano³⁾ の追試を行ない *p* 体の (Ia), (VIa) から (IIa), (Va) をほとんど同程度の収率で得た。同様にして *m* 体の (Ib), (IVb) から (IIb), (Vb) を合成した。この場合結晶の析出が悪く長い間放置することによって結晶を得た。しかし *m* 体と ethyl acetoacetate からの (VIIb), および ethoxy 体は結晶として得られずそのままの行程に進んだのに比較して今回は結晶化

2) Foglino: Chem. Zentr. 1898 I, 501.

3) R. Andrisano: Boll. sci. facoltà chim. ind. Bologna 8, 4(1950) (C.A. 44, 9675c (1950)).

した点が異なった。o 体からは p 体同様に容易に結晶を析出し目的物の (IIc), (Vc) を得ることができた。

これらの原料から閉環を行なって carbostyryl を合成した例は記載がなく Backeberg⁴⁾ および Monti, Cirelli⁵⁾ 等は常法による濃硫酸での閉環では (VIIc) から (VIIIc) が得られないと報告しているが著者は磷酸、無水磷酸の混液で閉環を行ない (VIIIc) を得たので, (IIa)~(IIc), (Va)~(Vc) から carbostyryl の合成に磷酸、無水磷酸の混液を用いたところ好収率で閉環を行なうことができた。しかし濃硫酸、濃硫酸および磷酸の混液では目的物は得られなかった。またベンゼン, p-トルエンスルホン酸による Brody 等⁶⁾ の方法によると低収率で (IIIa) が得られた。

Fig. 1.

— 4-methyl-6-methoxycarbostyryl
 - - - 4-methyl-7-methoxycarbostyryl
 —•— 4-methyl-8-methoxycarbostyryl

Fig. 2.

— 4-phenyl-6-methoxycarbostyryl
 - - - 4-phenyl-7-methoxycarbostyryl
 —•— 4-phenyl-8-methoxycarbostyryl

Fig. 3.

— 4-phenyl-6-ethoxycarbostyryl
 - - - 4-phenyl-7-ethoxycarbostyryl
 —•— 4-phenyl-8-ethoxycarbostyryl

Fig. 1~3. Ultraviolet Spectra

4) O. G. Backeberg: J. Chem. Soc. **1933**, 1031.

5) L. Monti, C. Cirelli: Gazz. chim. ital. **66**, 723(1936) (C.A. **31**, 3487(1937)).

6) F. Brody, J. J. Leavitt, R. S. Long: U.S. Pat. 2,754,293.

Fig. 1 は Monti, Cirelli等⁹⁾の追試によって得たところの 4-methylcarbostyryl 誘導体の (VIIa), (VIIb) と前報¹⁾で報告した 8-methoxy 体 (VIIc) の UV スペクトルである. 今回合成した 4-phenylcarbostyryl の methoxy 体の UV を Fig. 2 に, ethoxy 体の UV を Fig. 3 に示した. 4-methyl の代わりに phenyl 基が入っても波形には変化がほとんどなくその他の置換の位置 (6,7,8) で吸収曲線は大いに異なる. 同じ位置の置換体は同じような形の曲線を示している. 2-benzoylacetaniside (II) および phenetidide (V) の *o*-, *m*-, *p*-体からの閉環は Fig. 1 の化合物と同じ閉環反応が行なわれたものと考えられる. また IR スペクトルの測定結果 (Nujol 法) CH の面外変角振動を観察すると (IIIa), (IIIb), (VIa), (VIb) は隣接 2 水素の CH 変角振動と考えられる強い吸収が $810\sim 800\text{ cm}^{-1}$ にあるが (IIIc), (VIc) にはその範囲になく強い吸収が $735\sim 730\text{ cm}^{-1}$ にあった. 4-methyl 体 (VIIc) にも同様に 740 cm^{-1} に現われた. (IIIc), (VIc), (VIIc) いずれも 8 置換体は同じような吸収が現われている. 一方すでに報告した 4,4'-diphenyl-2,2'-biquinoline の dimethyl 置換体 (IXa), (IXb), (IXc) の隣接 5 水素の振動は $698\sim 696\text{ cm}^{-1}$ に強く現われているが (762 cm^{-1} にやや弱く), 同様に (IIIa), (IIIb), (IIIc), (VIa), (VIb), (VIc) にも $705\sim 700\text{ cm}^{-1}$ に強く現われている (約 770 cm^{-1} では 6,7,8 置換となるにしたがいだんだん弱くなる). これらの事実からも Fig. 1 の物質と同じ閉環反応が生じたことがうかがわれる.

つぎにこれらの carbostyryl をオキシ臭化磷により 2-ブロム化して (Xa), (Xb), (Xc), (XIVa), (XIVb), (XIVc) を得たがこの際副反応として 2-bromo-4-phenylquinolinol と思われる Beilstein 陽性, 水酸化ナトリウムに可溶の物質を得たがこれらについては検討中である. ここに得た 2-ブロム体は前報¹⁾ 同様一般の製法により dimerization して 2,2'-biquinoline 誘導体とした. 6,6'-, 7,7'-置換体は一価の銅と呈色するが 8,8'- は呈色しない.

また Chart 2 に示すように 4,4'-dimethyl-8,8'-dimethoxy-2,2'-biquinoline (XX) から臭化水素酸の作用により (XXI) とし, acetyl 化, benzoyl 化して (XXII), (XXIII) の二種および (XVIII) より benzoyloxy 体の (XIX) を合成した.

実 験 の 部

2-Benzoyl-*m*-acetanisidide (IIb) (Ib) 10 g, キシレン 20 cc, ピリジン 1 滴の混液を ethyl benzoyl-acetate 19 g, キシレン 20 cc, ピリジン 1 滴の混液中に $140\sim 150^\circ$ で 3.5 hr で添加しさらに 2 hr 反応を継続し, 反応物を放置後析出した結晶を濾取し 12.7 g を得, 収率 63.0%. EtOH より 4 回再結晶して無色針状結晶, mp $84\sim 85^\circ$. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ Anal. Calcd. C 71.36, H 5.61, N 5.20. Found C 71.58, H 5.66, N 5.24.

2-Benzoyl-*o*-acetanisidide (IIc) (Ic) 6.2 g, キシレン 12.5 cc, ピリジン 1 滴の混液を ethyl benzoyl-acetate 12 g, キシレン 12.5 cc, ピリジン 1 滴の混液中に $145\sim 155^\circ$ で 2.5 hr で添加しさらに 1.5 hr 反応を継続し結晶 14.2 g を得. EtOH より 1 回再結晶して 12.3 g, 収率 91.0%, mp $81\sim 83^\circ$. EtOH より 5 回再結晶して無色針状結晶, mp $84\sim 85^\circ$. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ Anal. Calcd. N 5.20. Found N 5.08.

2-Benzoyl-*m*-acetophenetidide (Vb) (IVb) 5 g, キシレン 12.5 cc, ピリジン 1 滴の混液を ethyl benzoylacetate 7 g, キシレン 12.5 cc, ピリジン 1 滴の混液中に 140~145° で 5.3 hr で添加し, キシレンを真空で留去し放置し析出した結晶を濾取し 8.7 g を得, 収率 85.8%. EtOH より 4 回再結晶して無色微細針状結晶, mp 101.5~103°. $C_{17}H_{17}O_3N$ Anal. Calcd. C 72.06, H 6.05, N 4.94. Found C 71.88, H 6.15, N 5.00.

2-Benzoyl-*o*-acetophenetidide (Vc) (IVc) 13.7 g, キシレン 25 cc, ピリジン 1 滴の混液を ethyl benzoylacetate 23 g, キシレン 25 cc, ピリジン 1 滴の混液中に 155~160° で 2 hr で添加し, さらに 2 hr 反応を継続し黄色針状結晶 26 g を得, 収率 95.9%. EtOH 5 回再結晶して無色針状結晶, mp 90.5~91.5°. $C_{17}H_{17}O_3N$ Anal. Calcd. C 72.06, H 6.05, N 4.94. Found C 72.03, H 6.27, N 4.78.

4-Phenyl-6-methoxycarbostyryl (IIIa) (IIa) 3.5 g, H_3PO_4 18 cc, P_2O_5 18 g を水浴中 3.5 hr 加熱後氷水中に注加し NaOH, Na_2CO_3 でアルカリ性として生じた沈殿を濾過, 水洗, 乾燥後 2.5 g を得, 収率 76.5%. EtOH より再結晶して 1 g を得, 収率 30.6%, mp 252~254° (decomp). EtOH より 3 回再結晶して無色針状結晶, mp 253~254° (decomp). $C_{16}H_{13}O_2N$ Anal. Calcd. C 76.47, H 5.22, N 5.57. Found C 76.34, H 5.43, N 5.68. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 213 (4.58), 236 (4.57), 268 (4.04), 354 (3.81).

4-Phenyl-7-methoxycarbostyryl (IIIb) (IIb) 5 g, H_3PO_4 25 cc, P_2O_5 25 g を水浴中 6 hr 加熱後氷水中に注加し濾過, 水洗, 乾燥後 3 g を得. 収率 64.3%. EtOH より 1 回再結晶して 2.1 g 得, mp 234~236°, 収率 42.9%. さらに 2 回再結晶して微細針状結晶, mp 236~237°. $C_{16}H_{13}O_2N$ Anal. Calcd. C 76.47, H 5.22, N 5.57. Found C 76.29, H 5.26, N 5.31. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 219 (4.67), 330 (4.10), 343 (4.04).

4-Phenyl-8-methoxycarbostyryl (IIIc) (IIc) 5 g, H_3PO_4 25 cc, P_2O_5 25 g を水浴中 5 hr 加熱後氷水中に注加し NaOH でアルカリ性として濾過, 水洗, 乾燥後 2.2 g を得. 収率 47.2%, EtOH で 1 回再結晶, 収率 34.3%, なお NaOH でアルカリ性にせず生成した沈殿を同様に処理して, 収率 68.6%, EtOH で 1 回再結晶して収率 57.9%, EtOH で 3 回再結晶したもの無色鱗片状結晶, mp 185~186°. $C_{16}H_{13}O_2N$ Anal. Calcd. C 76.47, H 5.22, N 5.57. Found C 76.22, H 5.47, N 5.36. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 221 (4.49), 259 (4.37), 290 (3.87), 345 (3.51).

4-Phenyl-6-ethoxycarbostyryl (VIa) (Va) 4.4 g, H_3PO_4 25 cc, P_2O_5 25 g を水浴中 4 hr 加熱後氷水中に注加し NaOH アルカリ性として濾過, 水洗, 乾燥後 3 g を得, 収率 69.7%. 多量の EtOH より再結晶して 2.2 g を得, 収率 51.1%, mp 233~235°. EtOH より 3 回再結晶して無色針状結晶 mp 237~237.5°. $C_{17}H_{15}O_2N$ Anal. Calcd. C 76.96, H 5.70, N 5.28. Found C 76.73, H 5.92, N 5.28. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 214 (4.55), 237 (4.58), 273 (3.90), 358 (3.77).

4-Phenyl-7-ethoxycarbostyryl (VIb) (Vb) 5 g, H_3PO_4 25 cc, P_2O_5 25 g を水浴中 5 hr 加熱後氷水中に注加し沈殿を濾過, Na_2CO_3 溶液で洗浄, さらに水洗, 乾燥後 4.1 g を得, 収率 83.9%, EtOH より 4 回再結晶して無色針状結晶, mp 216~216.5°. $C_{17}H_{15}O_2N$ Anal. Calcd. C 76.96, H 5.70, N 5.28. Found C 76.66, H 5.87, N 5.27. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 220 (4.70), 330 (4.12), 344 (4.06).

4-Phenyl-8-ethoxycarbostyryl (VIc) (Vc) 5 g, H_3PO_4 25 cc, P_2O_5 25 g を水浴中 4 hr 加熱後, 反応物を氷水中に注加し沈殿を濾過, Na_2CO_3 溶液つぎに水で洗浄, 乾燥後 4 g を得, 収率 81.8%, mp 196~201°. EtOH より再結晶して 2.8 g を得, 収率 57.1%. EtOH より 3 回再結晶して無色針状結晶 mp 203~204°. $C_{17}H_{15}O_2N$ Anal. Calcd. C 76.96, H 5.70, N 5.28. Found C 76.79, H 5.89, N 5.30. UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ) 221 (4.48), 260 (4.36), 291 (3.84), 345 (3.48).

2-Bromo-4-phenyl-6-methoxyquinoline (Xa) (IIIa) 1.5 g, POBr₃ 3 g を 120~130° で 30 min 加熱後氷水中に注加し Na_2CO_3 アルカリ性とし濾過, 水洗, 乾燥後粉末 1.5 g を得, 収率 80.0%. EtOH より再結晶して 0.75 g を得, 収率 40.0%. EtOH より 3 回再結晶して微黄緑色~無色針状結晶 mp 110~111°. $C_{16}H_{12}ONBr$ Anal. Calcd. C 61.16, H 3.85, N 4.46. Found C 60.88, H 4.09, N 4.45.

2-Bromo-4-phenyl-7-methoxyquinoline (Xb) (IIIb) 1.7 g, POBr₃ 3 g を 120~130° で 1 hr 加熱後氷水中に注加し Na_2CO_3 アルカリ性とし濾過, 水洗, 乾燥後粉末 1.8 g を得, 収率 84.7%, mp 122~126°. EtOH で 1 回再結晶して 1.2 g を得, 収率 56.5%. EtOH で 3 回再結晶して無色針状結晶 mp 127.5~128°. $C_{16}H_{12}ONBr$ Anal. Calcd. C 61.16, H 3.85, N 4.46. Found C 61.50, H 3.92, N 4.65.

2-Bromo-4-phenyl-8-methoxyquinoline (Xc) (IIIc) 3 g, POBr₃ 7 g を 120° で 1 hr つぎに 100° で 2 hr 加熱後氷水中に注加し Na_2CO_3 アルカリ性とし濾過, 水洗, 乾燥後 3.4 g を得, 収率 80.0%. EtOH で 1 回再結晶して 1.8 g を得, 収率 48.0%. EtOH で 3 回再結晶して無色鱗片状結晶 mp 129~130°. $C_{16}H_{12}ONBr$ Anal. Calcd. C 61.16, H 3.85, N 4.46. Found C 61.21, H 4.11, N 4.56.

2-Bromo-4-phenyl-6-ethoxyquinoline (XIVa) (VIa) 2 g, POBr₃ 5 g を 120° で 1 hr 加熱後氷水中に注加し Na_2CO_3 アルカリ性とし濾過, 水洗, 乾燥後 2.1 g を得, 収率 84.9%. EtOH で 1 回再結晶して 1.5 g を得, 収率 60.6%. EtOH で 3 回再結晶して無色針状結晶 mp 125~126°. $C_{17}H_{14}ONBr$ Anal. Calcd. C 62.21, H 4.30, N 4.27. Found C 62.47, H 4.49, N 4.56.

2-Bromo-4-phenyl-7-ethoxyquinoline (XIVb) (VIb) 3 g, POBr₃ 30 g を 110° で 1 hr 加熱後, 氷水中に注加し Na_2CO_3 アルカリ性とし濾過, 水洗, 乾燥後 3.6 g を得, 収率 97.0%. EtOH で 1 回再結晶し, 収率 80.8%, EtOH で 4 回再結晶して微黄色粒状結晶 mp 96~96.5°. $C_{17}H_{14}ONBr$ Anal. Calcd. C 62.21, H

4.30, N 4.27. Found C 62.23, H 4.57, N 4.28.

2-Bromo-4-phenyl-8-ethoxyquinoline (XIVc) (Vlc) 2.5 g, POBr₃ 6.3 g を 120° で 2 hr 加熱後氷水中に注加し Na₂CO₃ アルカリ性とし、濾過、水洗、乾燥後 2.9 g を得、収率 93.8%, EtOH で 1 回再結晶して 2.2 g, 収率 71.1%, mp 123~125°. EtOH で 3 回再結晶して無色針状結晶 mp 124~125°. C₁₇H₁₄ONBr Anal. Calcd. C 62.21, H 4.30, N 4.27. Found C 62.50, H 4.47, N 4.01.

4,4'-Diphenyl-6,6'-dimethoxy-2,2'-biquinoline (XI) (Xa) 0.9 g を 5% MeOH 性 KOH 40 cc に溶解し Pd-CaCO₃ 1 g を加え NH₂NH₂·H₂O 1 cc を 1.5 hr で添加し反応を 8 hr 継続する。反応温度 65~75°. 触媒をベンゼンで抽出し 120 mg を得、収率 17.9%. ベンゼンで 3 回再結晶して mp 338~338.5° (decomp) の無色結晶性粉末。C₃₂H₂₄O₂N₂ Anal. Calcd. C 82.03, H 5.16, N 5.98. Found C 81.85, H 5.40, N 5.81.

4,4'-Diphenyl-7,7'-dimethoxy-2,2'-biquinoline (XII) (Xb) 1.2 g を 5% MeOH 性 KOH 60 cc に溶解し Pd-CaCO₃ 1.2 g を加え、NH₂NH₂·H₂O 1.2 cc を 2 hr で添加し反応を 5 hr 継続する。反応温度 65~75°. 触媒をベンゼンで抽出し 410 mg を得、収率 45.8%. ベンゼンで 3 回再結晶して mp 278° (decomp) の無色針状結晶。C₃₂H₂₄O₂N₂ Anal. Calcd. C 82.03, H 5.16, N 5.98. Found C 81.78, H 5.16, N 5.80.

4,4'-Diphenyl-8,8'-dimethoxy-2,2'-biquinoline (XIII) (Xc) 1.2 g を 5% MeOH 性 KOH 90 cc に溶解し Pd-CaCO₃ 2 g を加え、NH₂NH₂·H₂O 2 cc を 3 hr で添加し反応を 5 hr 継続する。反応温度 65~75°. 触媒をベンゼンで抽出し 250 mg を得、収率 27.9%. ベンゼンで 3 回再結晶して mp 311° (decomp) の無色針状結晶。C₃₂H₂₄O₂N₂ Anal. Calcd. C 82.03, H 5.16, N 5.98. Found C 81.91, H 5.30, N 6.21.

4,4'-Diphenyl-6,6'-diethoxy-2,2'-biquinoline (XV) (XIVa) 1.5 g を 5% MeOH 性 KOH 80 cc に溶解し Pd-CaCO₃ 1.5 g を加え、NH₂NH₂·H₂O 1.5 cc を 3 hr で添加し反応を 6 hr 継続する。反応温度 65~75°. 触媒をベンゼンで抽出し 250 mg を得、収率 22.0%. ベンゼンで 2 回再結晶して mp 296~297° の無色微細針状結晶。C₃₄H₂₈O₂N₂ Anal. Calcd. C 82.23, H 5.68, N 5.64. Found C 81.95, H 5.81, N 5.46.

4,4'-Diphenyl-7,7'-diethoxy-2,2'-biquinoline (XVI) (XIVb) 1 g を 5% MeOH 性 KOH 20 cc に溶解し Pd-CaCO₃ 2 g を加え、NH₂NH₂·H₂O 1 cc を 3 hr で添加し反応を 3 hr 継続する。反応温度 65~75°. 触媒をベンゼンで抽出し 270 mg を得、収率 35.7%. ベンゼンで 4 回再結晶して mp 210~211° の無色針状結晶。C₃₄H₂₈O₂N₂ Anal. Calcd. C 82.23, H 5.68, N 5.64. Found C 82.21, H 5.93, N 5.85.

4,4'-Diphenyl-8,8'-diethoxy-2,2'-biquinoline (XVII) (XIVc) 1.9 g を 5% MeOH 性 KOH 90 cc に溶かし Pd-CaCO₃ 2 g を加え、NH₂NH₂·H₂O 2 cc を 3 hr で添加し反応を 5 hr 継続する。反応温度 65~75°. 触媒をベンゼンで抽出し 560 mg を得、収率 39.0%. ベンゼンで 3 回再結晶して mp 284° の無色菱状結晶。C₃₄H₂₈O₂N₂ Anal. Calcd. C 82.23, H 5.68, N 5.64. Found C 82.40, H 5.81, N 5.36.

4,4'-Dimethyl-7,7'-bisbenzoyloxy-2,2'-biquinoline (XIX) 4,4'-Dimethyl-[2,2'-biquinoline]-7,7'-diol (XVIII) 200 mg に 10% NaOH 4 cc と BzCl 1.7 cc を加え室温で 3 hr 振盪する。生成した白沈を濾過し熱湯でよく洗浄した後ベンゼンで抽出し結晶 13 mg を得、収率 4.5%. ベンゼンで 3 回再結晶して mp 307~309° (decomp) の無色針状結晶。C₃₄H₂₄O₄N₂ Anal. Calcd. C 77.85, H 4.61, N 5.34. Found C 77.65, H 4.88, N 5.36.

4,4'-Dimethyl-[2,2'-biquinoline]-8,8'-diol (XXI) 4,4'-Dimethyl-8,8'-dimethoxy-2,2'-biquinoline (XX) 1.8 g に 48% HBr 25 cc, 次亜リン酸 1.8 cc を加え直火で約 11 hr 還流する。はじめ赤色となり溶解し 3~4 hr 後暗褐色になり沈殿を生ずる。反応後水中に注加し生成した黄沈を濾取、水洗し再沈により精製する。微に灰色の粉末 1.1 g を得、収率 66.8%, mp 328~329° (decomp). C₂₀H₁₆O₂N₂ Anal. Calcd. N 8.86. Found N 8.64.

4,4'-Dimethyl-8,8'-disacetoxy-2,2'-biquinoline (XXII) (XXI) 300 mg に Ac₂O 2 cc, 濃硫酸 2 滴を加え直火で 2 hr 還流する。黄色から暗色に変わった反応液を約 50 cc の 5% AcONa 溶液中に注加し一晩放置後、濾過、水洗し Me₂CO より再結晶し無色針状結晶 250 mg を得、収率 65.8%. さらに Me₂CO より 2 回再結晶して mp 291.5~293°. C₂₄H₂₀O₄N₂ Anal. Calcd. C 71.98, H 5.03, N 7.00. Found C 71.88, H 5.21, N 7.13.

4,4'-Dimethyl-8,8'-bisbenzoyloxy-2,2'-biquinoline (XXIII) (XXI) 300 mg に 10% NaOH 6 cc と BzCl 2.5 cc を加え室温で 2 hr 振盪する。生成した白沈を濾取し熱湯でよく洗浄しベンゼンで抽出し結晶 380 mg を得、収率 76.4%. ベンゼンで 2 回再結晶して無色微細針状結晶を得、mp 293~294° (decomp). C₃₄H₂₄O₄N₂ Anal. Calcd. C 77.85, H 4.61, N 5.34. Found C 77.69, H 4.72, N 5.08.

本研究にあたり終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲を賜った京大薬学部 宇野豊三教授、御激励および御便宜を賜った明治薬科大学 恩田学長、御鞭撻を賜った 高木誠司先生に深謝致します。また元素分析を施行された京大元素分析センターの諸氏、IR スペクトルを測定された京大薬学部 町田、浜中両氏および Sadtler Research Laboratories ならびに実験に協力頂いた明治薬科大学の森氏および分析学研究室の方々に感謝致します。