水素化リチウムアルミニウムによる Vinylogous Ester の還元 (第 5 報¹⁾)

的場勝英, 宮林紀子, 山崎高応

富山大学薬学部²⁾Reduction of Some Vinylogous Esters with Lithium Aluminum Hydride. V¹⁾

KATSUhide MATOBA, NORIKO MIYABAYASHI, and TAKAO YAMAZAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama³⁾

(Received January 20, 1973)

With excess lithium aluminum hydride, 2-methyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (III), 2-ethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (IV), and 2,5-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (VI) were reduced to the corresponding allyl alcohols, 2-methyl-2-cyclopentenol (Xa), 2-ethyl-2-cyclopentenol (XIa), and 2,5-dimethyl-2-cyclopentenol (XIIa), respectively. On the other hand, 2,4-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (V) was reduced to 2,4-dimethyl-2-cyclopentenol (XIVa), 2,5-dimethyl-2-cyclopentenone (XIII_(Vc)), and 2,4-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenol (XVc). Mechanism of this reduction and the substituent effect are described.

著者らは先に acutumine (I) の 5 員環 vinylogous ester との関連において, モデル化合物として γ 位ないしは δ 位に水酸基を有する 5 員環 vinylogous ester の水素化リチウムアルミニウム (以下 LAH と略す) による還元について重点的に報告してきた.¹⁾ その中で著者らは 6 員環 vinylogous ester では全く見ることはできなかった還元様式, すなわち, vinylogous ester に対し LAH の 1,4 付加ひきつづき, 1,2 付加が起って allyl alcohol となる還元様式が 5 員環 vinylogous ester ではよく見かけられ, 中でも α 位に *n*-butyl 基を有する 5 員環 vinylogous ester, 2-*n*-butyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (II) ではこの様式による生成物が唯一の生成物であることを見出した.³⁾ 今回このような反応様式が α 位に *n*-butyl 基以外の alkyl 置換基を有する 5 員環 vinylogous ester でも一般的に起るのかという点を検討するため 2-methyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (III) および 2-ethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (IV) について LAH 還元を行ないかつまた 5 員環 vinylogous ester の γ 位あるいは δ 位に methyl 基を入れる事により前報¹⁾ で報告した水酸基以外の置換基効果を段階的に検討する第 1 段階として, また併せて前報¹⁾ に述べた mechanism の正当性を再確認するために 2,4-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (V) およびその異性体である 2,5-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (VI) についても LAH 還元を行ない生成物を検討したのでここに報告する.

まず III—VI の合成について述べる. III および IV の直接の原料となる 2-alkylcyclopentane-1,3-dione (VIIa および VIIb) は Schick らの方法⁴⁾ に従って合成しおのおのにジアゾメタンを加えることにより III および IV とした. また V および VI の直接の原料となる 2,4-dimethylcyclopentane-1,3-dione (VIIc) は 2-methylsuccinic acid を原料として Schick らの方法⁴⁾ を準用して製した. ただし反応混合物を氷水に注いだものを一夜放置しても析出した結晶はわずかであるがニトロメタン層と, 水層を抽出するに用いたベンゼン層を合しこれを水で抽出することにより VIIc の収量を上げることができた. 得られた diketone VIIc にジアゾメタンを働かせて vinylogous ester の混合物を得た. カラム温度 140° のガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略す) で面積比が 1:1.38 の 2 つの peak を示すことを確認しアルミナカラムクロマトグラフィーにより 2 つの物質

1) 第 4 報: 的場勝英, 山崎高応, 薬誌, 92, 213 (1972).

2) Location: Gofuku, Toyama.

3) 的場勝英, 吉井勝美, 吉岡満子, 山崎高応, 佐々木喜男, 薬誌, 89, 506 (1969).

4) H. Schick, G. Lehmann, G. Hilgetag, *Chem. Ber.*, 102, 3238 (1969).

Chart 1

を油状物として単離した。その中、先に溶離してくる物は核磁気共鳴スペクトル (以下 NMR と略す) で vinylic methyl が aliphatic methyl の付け根の proton と homoallyl coupling⁵⁾ することによって結合定数 1.5 Hz の doublet に現われるのに反し後に溶離してくる物はこの homoallyl coupling が結合定数 1.5 Hz の triplet に現われる。この事実より先に溶離してくるものは 2,4-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (V) であり、後に溶離してくるものは 2-methyl-3-methoxy-4-hydroxy-2-cyclopentenone (VIII) およびその異性体である 2-methyl-3-methoxy-5-hydroxy-2-cyclopentenone (IX) において典型的に見られるものであるが、これら 2 つは紫外線吸収スペクトル (以下 UV と略す) で IX の方が VIII に比し長波長側にその最大吸収波長を示すが、V, VI の場合もこれと平行な結果を与えた。すなわち IX に相当する VI が VIII に相当する V よりも 1.5 m μ 長波長に最大吸収を示した。この事実からも NMR より導き出した結論が支持された。

Chart 2

5) C.M. Cimarusti, J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, **31**, 4118 (1966); M. Anteunis, F. Compennolle, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **76**, 482 (1967).

つぎにここに得た III—VI 4 種の vinylogous ester の LAH による還元について述べる。還元条件および後処理の方法は II を還元した時と同様であった。³⁾ III および IV から得られる還元生成物はともに GLC で単一の peak であり赤外線吸収スペクトル (以下 IR と略す) で水酸基の吸収を示し carbonyl 基による吸収を示さない事、また NMR で vinylic proton が 1 個分現われる事よりおのおの相当する allyl alcohol 体、2-methyl-2-cyclopentenol (Xa) および 2-ethyl-2-cyclopentenol (XIa) であると推定しおのおの *p*-nitrobenzoate (Xb および XIb) として確認した。このように II—IV のような α 位 alkyl 置換基のみを有する 5 員環 vinylogous ester はすべて相当する allyl alcohol に還元され、6 員環のそれらに比し著しく相異することを確認した。

つぎに V および VI の LAH 還元の結果について述べる。諸条件は III, IV の場合と同様であった。まず VI の場合還元生成物は GLC で、III, IV の場合と同様単一 peak を示し IR で水酸基による吸収を示し carbonyl band を示さない事、NMR で vinylic methyl 1 個と 1 個分の vinylic proton を示すことから allyl alcohol 体、2,5-dimethyl-2-cyclopentenol (XIIa) と推定し *p*-nitrobenzoate (XIIb) として組成を確認した。今得られた allyl alcohol 体が 2,4-dimethyl-2-cyclopentenol (XIVa) でないことは XIIa を無水クロム酸-ピリジン錯体で酸化することによって文献⁶⁾ 既知の 2,5-dimethyl-2-cyclopentenone (XIII_{(v)c})⁷⁾ としさらにこれを 2,4-dinitrophenylhydrazine (XIII_{(v)d}) に導くことにより確認することができた。

つぎに V の場合であるが反応処理直後では GLC で 3 つの peak (以下これらの peak に起因する生成物を保持時間の短い物より A, B, C とする) を示すが 3 日間室温放置することによって C は B に完全に移行した。この段階でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない A, B を単離し蒸留し精製した。得られた B は IR で 5 員環 α,β -unsaturated ketone の吸収を示すことから 2,5-dimethyl-2-cyclopentenone (XIII_{(v)c}) と推定し、GLC で XIIa を酸化して得た XIII_{(v)c} と同時注入法で一致する事から確認した。また XIII_{(v)c} の 2,4-dinitrophenylhydrazine (XIII_{(v)d}) は XIII_{(v)d} と融点、IR で完全に一致した。また室温放置によって B に移行した C は XIII_{(v)c} への中間体、2,4-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenol (XV) であると推定した。

一方 A はその IR, NMR より 2,4-dimethyl-2-cyclopentenol (XIVa) と推定し *p*-nitrobenzoate (XIVb) として組成を確認すると共に XIVa を無水クロム酸-ピリジン錯体で酸化することにより文献⁹⁾ 既知の 2,4-dimethyl-2-cyclopentenone (XVIc) としさらにそれを 2,4-dinitrophenylhydrazine (XVIId) に導くことにより確認することができた。XVIc と XIIIc は GLC で明白に保持時間が異っていた。また XVIId と XIIIId は融点にかなりの差があり IR の指紋領域にかなりの相違が見られた。なお V よりの生成物 XIVa (A), XIII_{(v)c} (B), XV (C) の比率は 71:13:16 であった。

以上のようにして III—VI の LAH による還元生成物の構造が明らかになった訳であるがこれらはすべて前報¹⁾ において述べた機構に合致するものであり、V よりの結果から γ 位に methyl 基があると 5 員環 vinylogous ester に特徴的な 1,4 付加がこの methyl 基によって幾分立体的に阻害され 1,2 付加が進行すると考えられる。以後置換基効果の著しい alkyl 置換基を γ 位あるいは δ 位に入れ反応を検討していきたい。

実 験 の 部

融点および沸点 (浴温) は未補正。TLC には Silica gel G を使用。IR は日本分光 IR-E で、UV は日立 EPS-2 で NMR は日本電子 C-60A で測定。NMR 測定に際しては内部標準として Me₄Si を使用。化学シフトは ppm で示し結合定数 (*J*) は Hz で示した。なお分裂の様式には次の略号を用いた。s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet, br=broad. GLC は Shimadzu GC-3AF を用い carrier gas は N₂ (40 ml/min) を用い、カラム充填剤は 5% SE-30 であった。また NMR における水酸基の signal は D₂O 添加により確認した。

LiAlH₄ 還元的一般的方法 無水 ether に懸濁した LiAlH₄ を攪拌、氷冷した所へ vinylogous ester の ether 溶液を滴下する (LiAlH₄ は理論量の約 10 倍を使用した): 混合物を室温 3 hr 反応させた後 hydride 1 に対し 6 の割合の NH₄Cl を加え後水により氷冷下 complex を分解し不溶物をろ去したる液と、不溶物を洗った液とを合し常圧で溶媒留去。GLC で product を分析した。収量はほぼ定量的であった。

6) V.A. Mironov, T.M. Fadeeva, G.M. Kuz'yants, A.A. Akhrem, *Izv. Akad. Nauk' SSSR, Ser. Khim.*, 1966, 2211 [*C.A.*, 66, 75719_n (1967)].

7) VI から得られた XIII という意味で後述する V から得られた XIII と区別するための表現である。

8) I.N. Nazarov, I.I. Zaretskaya, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 27, 624 (1957) [*C.A.*, 51, 16316_r (1957)].

2-Methyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (III) 文献⁴⁾にしたがって合成した 2-methylcyclopentane-1,3-dione (VIIa) の ether 懸濁液に過剰の CH_2N_2 etherate を注入し一夜放置後溶媒常圧留去結晶性物質を *n*-hexane-ether 混液より再結晶, 無色針状晶 III: mp 63—65°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 66.64; H, 7.99. Found: C, 66.37; H, 7.76. IR (Nujol): $\nu_{\text{C=O}}$ 1630 cm^{-1} . NMR (CCl_4): 1.54 (3H, t, $J=1.5$, vinylic CH_3), 2.12—2.75 (4H, m, $2 \times \text{CH}_2$), 3.90 (3H, s, OCH_3).

III の LAH 還元生成物 生成物は GLC (カラム温度 80°) では単一の peak を示した. ミクロ蒸留. bp (3 mmHg) <80°. 2-Methyl-2-cyclopentenol (Xa): IR (film): ν_{OH} 3320 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): 1.50—1.90 (5H, m, vinylic CH_2 と $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$), 2.05—2.40 (2H, m, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.74 (1H, s, $-\text{OH}$), 4.57 (1H, m, $>\text{CH}-\text{OH}$), 5.50 (1H, br. s, vinylic H).

2-Methyl-2-cyclopentenyl-*p*-nitrobenzoate (Xb) Xa の pyridine 溶液に約 2 倍量の *p*-nitrobenzoyl chloride を添加, 水浴で少時加温して chloride を溶解させ一夜室温放置, 反応混合物を氷冷し水で過剰の chloride を分解した後, 溶媒を減圧下留去, 残渣を熱時 ether 抽出 ether 層を 10% HCl, 10% Na_2CO_3 , 飽和 NaCl 水で洗った後 MgSO_4 で乾燥. 溶媒常圧留去. シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない結晶性物質を得る. 収率 70%. 石油エーテルより再結晶. Xb: mp 71—73°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$: C, 63.15; H, 5.30; N, 5.67. Found: C, 62.86; H, 5.22; N, 5.96. IR (Nujol) cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1730, $\nu_{\text{N=O}}$ 1535.

2-Ethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (IV) 文献^{4,9)}の方法によってえた 2-ethylcyclopentane-1,3-dione (VIIb) を III の場合と同様にメチル化し得られた結晶性残渣を *n*-hexane より再結晶吸湿性の結晶を得る. IV: mp 31—33°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$: C, 64.40; H, 8.72. Found: C, 64.21; H, 8.61. IR (Nujol): $\nu_{\text{C=O}}$ 1640 cm^{-1} . NMR (CCl_4): 0.97 (3H, t, $J=7$, CH_3-CH_2-), 1.95—2.80 (6H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ と $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.98 (3H, s, OCH_3).

IV の LAH 還元生成物 生成物は GLC (80°) で単一の peak を示す. ミクロ蒸留 bp (3 mmHg) <80°. 2-Ethyl-2-cyclopentenol (XIa): IR (CHCl_3): ν_{OH} 3380 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): 1.07 (3H, t, $J=7.5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40—2.75 (6H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ と $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.85 (1H, s, $-\text{OH}$), 4.65 (1H, m, $>\text{CH}-\text{OH}$), 5.50 (1H, br. s, vinylic H).

2-Ethyl-2-cyclopentenyl-*p*-nitrobenzoate (XIb) Xa より Xb を得たと同様の方法で XIa を ester 化した. 得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ得られる粗結晶を石油エーテルより再結晶. 収率 65%. XIb: mp 47—49°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$: C, 64.36; H, 5.79; N, 5.36. Found: C, 64.12; H, 5.76; N, 5.60. IR (Nujol) cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1733, $\nu_{\text{N=O}}$ 1535.

2,4-Dimethylcyclopentane-1,3-dione (VIIc) 文献¹⁰⁾にしたがって ethyl crotonate と NaCN から合成した methylsuccinic acid 13.2 g (0.1 mole) を, 40 cc の CH_3NO_2 中に溶解させた 40 g (0.3 mole) の AlCl_3 中に徐々に加え HCl gas 発生が止まった後 EtCOCl 27.6 g (0.3 mole) を滴下. 滴下終了後浴温 80° とし 3 hr 攪拌. 黒色となった反応混合物を氷水中にあげ冷蔵庫に一夜放置, 粗結晶 7 g を得る. また結晶を除いた後油状物と, 水層を抽出したベンゼンとを合し水で抽出, この水層を濃縮することによってかなり純粋な結晶 6 g を得た. 得られた結晶を合せ水より再結晶して VIIc を 12 g 得る. VIIc: mp 136—138°. FeCl_3 反応, 黒紫色. *Anal.* Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 66.64; H, 7.99. Found: C, 66.84; H, 7.98. IR (Nujol) cm^{-1} : ν_{OH} 3340, $\nu_{\text{C=O}}$ 1570. NMR (d_5 -pyridine): 1.23 (3H, d, $J=7.5$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.88 (3H, s, vinylic CH_3), 10.88 (1H, s, $-\text{OH}$).

2,4-Dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (V) および 2,5-Dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenone (VI) 上に得た VIIc に常法通り過剰の CH_2N_2 を働かせ一夜放置後溶媒を常圧留去. 得られる油状物は acetone: $\text{CHCl}_3 = 1:1$ を展開溶媒とする TLC では R_f 0.70 の one spot であるがカラム温度 140° の GLC では t_R 6.8 min (V) と t_R 7.8 min (VI) の two peak であり V: VI = 1:1.14, 1.42, 1.58 であった. 両者はアルミナカラムクロマトグラフィーで展開溶媒を *n*-hexane: ether (5:1) として根気よく展開することによって分離することができた. この場合前半より V が後半より VI が溶離してきた. V: bp (3 mmHg) 75°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot 1/4 \text{H}_2\text{O}$: C, 66.41; H, 8.71. Found: C, 66.36; H, 8.50. IR (film) cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1620, 1680, 1730. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ : 252.0. NMR (CCl_4): 1.18 (3H, d, $J=6$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.68 (3H, d, $J=1.5$, vinylic CH_3), 4.05 (3H, s, OCH_3). VI: bp (5 mmHg) 105°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 68.54; H, 8.63. Found: C, 68.80; H, 8.74. IR (film) cm^{-1} : 1625, 1685, 1735. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ : 253.5. NMR (CCl_4): 1.07 (3H, d, $J=8$, $>\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.50 (3H, t, $J=1.5$, vinylic CH_3), 3.93 (3H, s, OCH_3).

VI の LAH 還元生成物 油状の生成物は GLC (カラム温度 80°) で単一の peak を与える (t_R : 4 min) TLC (CHCl_3) R_f 0.40. 2,5-Dimethyl-2-cyclopentenol (XIIa). bp (10 mmHg) 80°—90°. IR (CHCl_3): ν_{OH} 3380 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): 1.02 (3H, m, $>\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.73 (3H, nearly s, vinylic CH_3), 2.38 (1H, s, $-\text{OH}$), 3.80—4.60 (1H, m, $>\text{CH}-\text{OH}$), 5.43 (1H, br. s, vinylic H).

2,5-Dimethyl-2-cyclopentenyl-*p*-nitrobenzoate (XIIb) 上に得た XIIa を常法通り *p*-nitrobenzoate とした. Ether より再結晶. mp 94—111°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$: C, 64.36; H, 5.79; N, 5.36. Found: C, 64.24;

9) J.M. Nilsson, F. Merenyi, Fr. Patent 1403810 (1965) [*C.A.*, 63, 17931 (1965)]; H. Smith, Brit. Patent 1051836 (1966) [*C.A.*, 66, 55104a (1967)].

10) G.B. Brown, "Org. Syn," Vol. 26, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1946, p. 54.

H, 5.81; N, 5.49. IR (Nujol) cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1730, 1710, $\nu_{\text{N=O}}$ 1530. NMR (CCl_4): 0.90—1.35 (3H, m, >CH-CH_3), 1.75 (3H, br. s, vinylic CH_3), 5.50, 5.68 (各 1H, m, >CH-O と vinylic H), 8.23 (4H, s, aromatic H).

XIIa の CrO_3 -pyridine による酸化 XIIa を pyridine に溶解させておきこれに過剰の無水 CrO_3 -pyridine complex の pyridine 溶液を氷冷攪拌下滴下後室温 1 夜放置. 氷水に反応混合物を割り ether で抽出. Ether 層を 10% HCl ついで飽和 NaCl 水で洗い MgSO_4 で乾燥. 溶媒常圧濃縮. GLC (80°): t_R 5.3 min. 濃縮した ether 溶液に 2,4-dinitrophenylhydrazine 試液を加え得られる結晶を EtOH から再結晶. XIII(vi)d: 赤色針状結晶, mp 196—197° (文献⁹) 値 194.5—196°. Anal. Calcd. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$: C, 53.79; H, 4.86; N, 19.30. Found: C, 53.62; H, 4.93; N, 19.12.

V の LAH 還元生成物 油状の生成物は GLC (80°) の面積強度比で 71(2,4-dimethyl-2-cyclopentenol, XIVa, t_R 4.3 min): 13 (2,5-dimethyl-2-cyclopentenone, XIII(v)e, t_R 5.3 min): 16 (2,4-dimethyl-3-methoxy-2-cyclopentenol, XVI, t_R 6.3 min) の 3 つの peak を示し 3 日間室温放置しておくとも XVI は XIII(v)e に完全に移行する. この時点での TLC (CHCl_3) は R_f 0.40 (XIVa), 0.81 (XIII(v)e) であった. シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない両者を単離しおのおのマイクロ蒸留を行なった. bp (10 mmHg) $<80^\circ$ XIVa: IR (CHCl_3): ν_{OH} 3420 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): 1.03 (3H, m, >CH-CH_3), 1.78 (3H, br. s, vinylic CH_3), 4.40 (1H, br, >CH-OH), 5.48 (1H, m, vinylic H). XIII(v)e: IR (CHCl_3): $\nu_{\text{C=O}}$ 1694 cm^{-1} . XIII(v)e は GLC の同時注入法で XIII(v)c と完全に一致した.

2,4-Dimethyl-2-cyclopentenyl-*p*-nitrobenzoate (XIVb) 上に得た XIVa を常法通り ester 化した. bp (0.4 mmHg) 135° , 非晶体. Anal. Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$: C, 64.36; H, 5.79; N, 5.36. Found: C, 64.47; H, 5.91; N, 5.44. IR (film) cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1722, ν_{NO} 1530. NMR (CCl_4): 1.10, 1.13 (おのおの d, $J=6.5$, >CH-CH_3), 1.78 (3H, s, vinylic CH_3), 5.67, 5.83 (各 1H, m, >CH-O と vinylic H), 8.26 (4H, s, aromatic H).

2,5-Dimethyl-2-cyclopentenone-2,4-dinitrophenylhydrazone (XIII(vi)d) XIII(v)e の EtOH 溶液に 2,4-dinitrophenylhydrazine 試液を加え一夜放置, 析出した結晶を EtOH から再結晶. 赤色針状結晶. mp 196—198°. XIII(vi)d と混融において融点降下なく IR (KBr) は両者完全に一致した.

XIVa の CrO_3 -Pyridine による酸化 XIIa の場合と同様に酸化し ether を常圧濃縮. GLC (80°) t_R 5.6 min. XIIIc とは GLC の同時注入法で明らかに異なることを確認. 2,4-Dinitrophenylhydrazine 試液を加えさらに ether を濃縮すると結晶が析出. EtOH から再結晶. 2,4-Dimethyl-2-cyclopentenone-2,4-dinitrophenylhydrazone (XVIId): 赤色プリズム晶. mp 212—214° (文献⁹) 値 mp 211°. Anal. Calcd. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$: C, 53.79; H, 4.86; N, 19.30. Found: C, 53.73; H, 5.05; N, 19.24. IR (KBr) では XIIIId と指紋領域においてかなりの相異が見られた.

謝辞 終りに臨み NMR を測定して下さいました当学部 森腰正弘氏, 元素分析を担当して下さいました本学部高見春男氏に感謝致します.