Quinazoline 類と Hydroxylamine-O-sulfonic Acid の反応について¹⁾春日和教,^{2a)} 広部雅昭, 岡本敏彦²⁾東京大学薬学部²⁾Reaction of Quinazolines with Hydroxylamine-O-sulfonic Acid¹⁾KAZUNORI KASUGA,^{2a)} MASAOKI HIROBE and TOSHIHIKO OKAMOTO²⁾Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo²⁾

(Received January 18, 1974)

In continuation of a previous work resulting in the formation of pyrimidine N-oxide derivatives by the reaction of pyrimidine derivatives with hydroxylamine-O-sulfonic acid, the unusual reaction of hydroxylamine-O-sulfonic acid was attempted with quinazoline derivatives in the same way as in the reaction of pyrimidine. Quinazoline (I) gave N-(3,4-dihydro-4-quinazolinyl)hydroxylamine-O-sulfonic acid (II), N-(*o*-cyanophenyl)-formamide (III), indazole (IV), and 4-aminoquinazoline (V). 4-Methylquinazoline (VI) gave only 4-methylquinazoline 3-oxide (VII), while 2-methylquinazoline (VIII) gave N-(2-methyl-3,4-dihydro-4-quinazolinyl)hydroxylamine-O-sulfonic acid (IX), N-(*o*-cyanophenyl)acetamide (X), 2-methylbenzimidazole (XI), and 2-methyl-4-aminoquinazoline (XII).

先に著者らは置換 pyrimidine 誘導体と HAS³⁾ とを反応して、求電子的 N-amination を試みたところ、予想に反して N-oxide 誘導体を得たことについて報告した。⁴⁾

その生成機構は quinazoline 誘導体と hydroxylamine との反応で、quinazoline 3-oxide を生成する反応⁵⁾ と、きわめて類似していると思われるので、pyrimidine と類似体である quinazoline 誘導体についても、HAS との反応を行ない、HAS と hydroxylamine との反応類似性および特異性を明らかにする目的で実験を行なった。

1. Quinazoline (I)

I と HAS の水溶液を 60°, 5 分間反応させると 50% の収率で結晶 (II) が得られた。II は $C_8H_9O_4N_3S$ の組成式を有する mp 191—192° (decomp.) の結晶で赤外線 (IR) スペクトルで 1223, 1057 cm^{-1} にスルホン酸に基づく吸収があるなどから N-(3,4-dihydro-4-quinazolinyl)hydroxylamine-O-sulfonic acid であることを推定した。また、hydroxylamine-O-sulfonic acid のみでも 86.5% の収率で生成する。

単離した II を等モル量の KOH 水溶液中で 70°, 2 時間反応させ、生成物をアルミナクロマトで分離精製すると Chart 1 に示したような収率で I, N-(*o*-cyanophenyl)formamide (III), indazole (IV) および 4-aminoquinazoline (V) を得た。各生成物の構造は、元素分析値, IR, 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルおよび合成的手段を用いて決定した。I は原料の IR スペクトルと一致し, IV は cyclohexanone より別途合成⁶⁾ し, また V も 4-chloroquinazoline より別途合成⁷⁾ して確認した。

1) a) 本報は「芳香族複素環化合物の反応機構」(第 13 報)である。第 12 報: 長谷川稔, 岡本敏彦, 薬誌, 93, 1019 (1973); b) 複素環化学討論会, 第 5 回, 岐阜, 1972 年 11 月, p. 38; c) 日本薬学会, 第 93 年 年会, 東京, 1973 年 4 月, p. II-87.

2) Location: Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo; a) Present address: Kyorin Chemical Laboratory, Ukima 1-3, Kita-ku, Tokyo.

3) HAS: hydroxylamine-O-sulfonic acid を等モル量の KOH で中和した NH_2OSO_3K 水溶液。

4) K. Kasuga, M. Hirobe, T. Okamoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 22, 1814 (1974).

5) 足立亀久夫, 薬誌, 77, 510, 514 (1957); 林 英作, 静岡薬科大学開校十周年記念論文集, 1963, 31.

6) C. Hinsworth, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 4, 1963, 536.

7) N.J. Leonrd, D.Y. Curtin, *J. Org. Chem.*, 11, 341 (1946).

Chart 1

Chart 2

また、II を単離せずに I と HAS を 1—2 モル比で 70°, 4 時間反応させると Chart 1 に示した収率で単離されたが、2 モル比の場合は III は得られなかった。

I と HAS の反応で HAS の求核的反応を示唆する付加体 II が得られたのは、初めての例である。

なお、hydroxylamine との反応では quinazoline 3-oxide が得られている。⁵⁾

2. 4-Methylquinazoline (VI)

VI を同様に反応させると 4-methylquinazoline 3-oxide (VII) を 24.7% の収率で得られた。しかし、この反応中 II のような付加体の生成は見られなかった。VII は VI から別途合成⁵⁾して確認した。

Hydroxylamine の反応では同様に VII が得られている。⁵⁾

3. 2-Methylquinazoline (VIII)

VIII と 2 モル比の HAS と反応すると付加体である N-(3,4-dihydro-2-methyl-4-quinazolinyl)hydroxylamine-O-sulfonic acid (IX) が 85.6% の収率で得られた。IX は先に得られた II と IR スペクトルが良く一致する。

単離した IX を等モル比の KOH と同様に反応させ、生成物をアルミナクロマトで分離精製すると Chart 3 に示した収率で VIII, N-(o-cyanophenyl)acetamide (X), 2-methylbenzimidazole (XI), および 4-amino-2-me-

Chart 3

thylquinazoline (XII) が得られた。X は先に得られた III と IR スペクトルが良く一致し、XI は *o*-phenylenediamine より別途合成⁸⁾ して確認した。

また、IX を単離せずに VIII と等モル量の HAS を同様に反応させると X, XI, XII がそれぞれ得られた。

以上のような実験結果より、この生成機構を考察するとピリミジン環部分の置換基および位置によって異なる生成物が得られる。このことは *o*-スルホン酸の強い電子求引性と脱離しやすい性質が隣接プロトンをそれぞれ活性化し、その結果、以下に述べる各 “path” が競争的に進行し各生成物を与えるものと考えられる。

Path a のように 4 位炭素上の活性化されたプロトンが脱離すれば V を、また、path b のように 3 位窒素上のプロトンの脱離により、NH₂OSO₃H 基が脱離すれば I に戻ると考えられる。

次に、path c において -NHOSO₃H 基の窒素上のプロトンが脱離した場合は開環し XIII を、さらに -OSO₃H 基は炭素上のプロトンを引き抜いて硫酸として脱離し benzonitrile 中間体 (XV) を生成する。生成した XV のイミノ基は容易に加水分解されて formamide 基に変わり III を与える。この際、path d のように XIV のオルト位窒素からのプロトンの引き抜きと -OSO₃H 基の脱離が協奏的に起って ring contraction すれば XVIII になり、XVIII のイミノ基に水が付加し formamide が脱離することによって IV を与える。

また、IV を生成する際に開環および再閉環機構を伴わず、path e のような II の互変異性体 II' を経て XVII の中間体から ring contraction を起し XVIII を生成するとも考えられる。

次に、XIII から N-oxide 体 (XX) が生成しないことは、-OSO₃H 基の強い電子吸引性のために XIII' になるより XIII から硫酸の脱離が優先するためニトリル体 (XV) を与えると考えられる。

VI から VII の生成機構は、まず、2 位に HAS が付加し、2, 3 位の結合が開裂し XXIV になり、NH₃, SO₃ の脱離により VII を生成すると思われる (Chart 6)。

8) M.A. Phillops, *J. Chem. Soc.*, 1928, 2395.

Chart 6

Chart 7

次に、付加体 (IX) は 2-メチル基の hyper conjugation により azirizine 環を有する XXVI になり、これが ring expansion になり 4-methyl-3H-1,3,5-benzotriazepine (XXVII) を生じ、XXVII は 12π -ring system を有する化合物でより安定な 10π -ring system に転移し XXVIII を生じ、XXIX を経て imidazole (XI) に至る path f が考えられるが、その際、同様に形成されると思われる XXVIII' を経由する生成物が全く得られないことから path f は考えにくい。これに対して XXVII に水が付加し XXX を経て開環し XXXI になり、これが再開環 XXXII して XI を生成すると考える。また、付加体 IX は同様に path a, b, c も通って反応し VIII, X, XII を生成したものと推定される (Chart 7)。

Chart 8

Path g は類似の化合物である benzodiazepine から benzimidazole に変換する ring contraction の反応機構からの類推においても支持される.⁹⁾

また, IX から XXVII への ring expansion の機構を経ず, XI が生成するためには, quinazoline 2,3 結合を開裂する Chart 9 に示した機構が考えられる.

この機構は Beckmann 転位を経由しなければならない. そこで著者は Chart 10 に示したような実験を行ない, この機構を経由しないことを確かめた.

すなわち, N-(*o*-formylphenyl)acetamide (XXXIII) と HAS を同条件下で反応すると, N-(*o*-cyanophenyl)acetamide (X) と *o*-acetamidobenzamide (XXXIV) が得られた. この生成機構は, やはり $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基の強い電子吸引性に基づく, 隣接プロトンの活性化によりそれぞれ path a, path b の機構により生成したと考えられ,

Chart 9

Chart 10

9) T.A. Barltrop, C.G. Richards, D.M. Russell, G. Ryback, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1132.

Chart 11

この場合、中間体からは Beckmann 転位を起した benzimidazole 体は得られなかったもので、2—3 結合の開裂機構を否定した (Chart 10).

このようなアルデヒドからニトリル体に変換する反応を一般化するために、benzaldehyde (XXXV), hydrocinnamaldehyde (XXXVII) と HAS を反応すると好収率でニトリル体 (XXXVI, XXXVIII) に変換された。

また、すでに Horner¹⁰⁾ らにより XXXV と条件は異なるが、 $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ との反応で benzaldoxime あるいは benzamide を得たことが報告されているが、ニトリル体を得た例はなく、HAS の一つの応用例である。

以上の結果より、quinazoline 誘導体と HAS との反応では、hydroxylamine の場合と異なった環変換反応が起ることが明らかとなり、いずれの反応も HAS の特異的な反応であることが結論された。

実験の部

融点は未補正、赤外線吸収 (IR) スペクトルは日本分光製 DS-403G 型、mass スペクトルは日立 RM60 型、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは日本電子製 PS-100 型を用い、TMS を内部基準として値で表示した。

1) **N-(3,4-Dihydro-4-quinazolinyl)hydroxyamine-O-sulfonic Acid (II)** i) $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 1.13 g を H_2O 4.2 ml に溶解した中に、 KOH 0.56 g を H_2O 3 ml に溶解した溶液を 0° 以下で滴下し、 $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ 水溶液を調製する。Quinazoline (I) 0.65 g を H_2O 3 ml に溶解し 65° に加温し、上記の $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ 水溶液を滴下すると、5—10 min で結晶を生ずる。冷して結晶を濾取、冷水で洗い乾燥。 H_2O より再結すると 0.6 g (50%) の無色針状晶を得る。mp $191\text{--}192^\circ$ (decomp.). Anal. Calcd. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$: C, 39.51; H, 3.73; N, 17.28. Found: C, 39.38; H, 3.78; N, 17.18. Mass Spectrum m/e : 130 (分子量 243-HAS 113). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1233, 1057 (SO_2).

ii) I 3 g を H_2O 18.5 ml に溶解し 65° に加温、 $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 2.61 g を H_2O 9.7 ml に溶解した溶液を滴下、上記と同様反応し処理。4.849 g (86.5%) の II を得る。

2) **II と KOH の反応** H_2O 10 ml に KOH 0.28 g を溶解した中に II 1.2 g を加えて 70° , 2 hr 攪拌。冷時、飽和 K_2CO_3 水を加えてアルカリ性にして CH_2Cl_2 で抽出乾燥。 CH_2Cl_2 を留去、残渣は、アルミナカラムで分離精製する。第 1 溶出物 (CH_2Cl_2); quinazoline (I), 208.2 mg (32%). この化合物は原料の quinazoline と IR スペクトルが一致した。第 2 溶出物 (CH_2Cl_2); N-(*o*-cyanophenyl) formamide (III), 71.6 mg (26.6%). mp $125\text{--}127^\circ$, 無色針状晶 (*n*-hexane- C_6H_6). Anal. Calcd. $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_2$: C, 65.75; H, 4.14; N, 19.17. Found: C, 65.86; H, 4.22; N, 19.27. Mass Spectrum m/e : 146 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2225 (C=N), 1707, 1658 (NHCO). NMR (in $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) τ : -0.32 (1H, b, NH, D_2O で消失), 1.68 (1H, s, -CHO), 2.26 (3H, m, aromatic proton), 2.68 (1H, d, aromatic proton). 第 3 溶出物 (CH_2Cl_2); 1H-indazole (IV), 44.6 mg (14.7%). mp 149° . 無色針状晶 (H_2O). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$: C, 71.16; H, 5.12; N, 23.72. Found: C, 71.10; H, 5.21; N, 24.55. Mass Spectrum m/e : 118 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3410 (NH). NMR (in $\text{CDCl}_3 + \text{Me}_2\text{SO}-d_6$) τ : -0.88 (1H, b, NH), 2.08 (1H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 2.52 (1H, d, $\text{C}_4\text{-H}$), 2.94 (1H, t, $\text{C}_5\text{-H}$), 2.72 (1H, t, $\text{C}_6\text{-H}$), 2.34 (1H, d, $\text{C}_7\text{-H}$). IV は cyclohexanone より別途合成した標品⁷⁾ と IR スペクトルおよび融点が全く一致した。第 4 溶出物 (5% MeOH 含有 $-\text{CH}_2\text{Cl}_2$); 4-aminoquinazoline (V), 7 mg (0.96%). mp $248\text{--}249^\circ$, 淡黄色針状晶 (昇華性) (C_6H_6). Anal. Calcd. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$: C, 66.19; H, 4.86; N, 28.95. Found: C, 66.25; H, 4.94; N, 28.77. Mass Spectrum m/e : 145 (M^+). V は 4-chloroquinazoline より別途合成した標品⁸⁾ と IR スペクトルおよび融点が全く一致した。

3) **Quinazoline (I) と $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応** I 3.9 g を H_2O 24 ml に溶解し 60° に加温、用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 3.39 g, H_2O 12.6 ml; KOH 1.68 g, H_2O 9 ml) 水溶液を滴下、 $70\text{--}72^\circ$ で 4 hr 攪拌、冷時、飽和 K_2CO_3 aq. でアルカリ性にして CH_2Cl_2 で抽出乾燥。 CH_2Cl_2 を留去、残渣はアルミナカラムで分離精製する。2) と同様に I 780 mg (20.2%), III 0.35 mg (0.2%), IV 107.2 mg (3.0%), V 306.6 mg (7%) を得る。これらの化合物は先に得られたものと IR スペクトルが一致した。

4) **I と $2\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応** I, 2 g を H_2O 13 ml に溶解し 60° に加温。用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 3.48 g, H_2O 15 ml; KOH 1.72 g, H_2O 13 ml) 水溶液を滴下、以下、2) と同様処理。I 0.539 g (26.9%), IV 67 mg (3.6%), V 0.176 g (7.9%) を得る。

10) L. Horner, A. Christmann, *Angew. Chem.*, **75**, 715 (1963).

5) 4-Methylquinazoline (VI) と $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応 VI 3 g を H_2O 18 ml に溶解し 60° に加温, 用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 2.4 g, H_2O 9 ml; KOH 1.17 g, H_2O 6 ml) 水溶液を滴下, 以下, 3) と同様に反応後処理. 第 1 溶出物; 回収 VI, 1.317 g (43.9%). 第 2 溶出物; 4-methylquinazoline 3-oxide (VII), 0.818 g (24.7%). mp $178-179^\circ$, 淡黄色針状晶 (C_6H_6). *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$: C, 67.48; H, 5.03; N, 17.49. Found: C, 67.59; H, 5.01; N, 17.51. Mass Spectrum m/e : 160 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1310 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$). NMR (in CDCl_3): 0.96 (1H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 1.92—2.35 (4H, aromatic proton), 7.11 (3H, s, CH_3). この化合物は VI より別途合成した標品⁶⁾と IR スペクトルおよび融点が全く一致した.

6) N-(2-Methyl-3,4-dihydro-4-quinazolinyl)hydroxyamine-O-sulfonic Acid (IX) 2-Methylquinazoline (VIII) 2.16 g を H_2O 10.5 ml に溶解し 65° に加温, 用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 3.39 g, H_2O 12.6 ml; KOH 1.68 g, H_2O 0.9 ml) 水溶液を滴加, 以下, 1) と同様に反応し処理. 2.9 g (85.8%) の無色プリズム晶 (H_2O) を得る. mp $213-215^\circ$ (decomp.). *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$: C, 42.03; H, 4.31; N, 16.34. Found: C, 41.95; H, 4.32; N, 16.46. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1240, 1055 (SO_2).

7) 2-Methylquinazoline (VIII) と $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応 VIII 1.44 g を H_2O 7 ml に溶解し 60° に加温, 用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 1.13 g, H_2O 4.2 ml; KOH 0.56 g, H_2O 3 ml) 水溶液を滴下, 以下, 3) と同様に反応後処理. 第 1 溶出物 (CH_2Cl_2); 回収 VIII 0.2983 g (20.8%). 第 2 溶出物 (CH_2Cl_2); N-(*o*-cyanophenyl)acetamide (X), 54 mg (4.86%). mp $128-129^\circ$, 無色針状晶 (*n*-hexane- C_6H_6). *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_3$: C, 67.48; H, 5.03; N, 17.49. Found: C, 67.58; H, 5.08; N, 17.44. Mass Spectrum m/e : 160 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2235 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1704, 1576 (CONH). NMR (in CDCl_3) τ : 1.68 (1H, d, $J_{3,4}=9$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$), 2.32 (1H, b, NH, D_2O 換で消失), 2.48 (2H, m, $\text{C}_8\text{-H}$, $\text{C}_4\text{-H}$), 2.8 (1H, d, $J_{4,5}=9$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.74 (3H, s, CH_3). 第 3 溶出物 (CH_2Cl_2); 2-methylbenzimidazole (XI), 21.7 mg (2.4%). mp $177-178^\circ$, 無色針状晶 (C_6H_6). *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$: C, 72.70; H, 6.10; N, 21.20. Found: C, 72.62; H, 6.07; N, 20.98. Mass Spectrum m/e : 132 (M^+). NMR (in $\text{Me}_2\text{SO}-d_6\text{-CDCl}_3$) τ : -0.34 (1H, s, NH), 2.47—2.5 (aromatic proton 4H), 7.43 (3H, s, CH_3). XI は *o*-phenylenediamine より別途合成した標品⁹⁾と IR スペクトルおよび融点が全く一致した. 第 4 溶出物 (5% MeOH 含有 $-\text{CH}_2\text{Cl}_2$); 2-methyl-4-aminoquinazoline (XII), 467.1 mg (29.4%). mp $234-235^\circ$, 無色針状晶 (C_6H_6). *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$: C, 67.90; H, 5.70; N, 26.40. Found: C, 67.93; H, 5.72; N, 26.33. Mass Spectrum m/e : 159 (M^+).

8) II と KOH の反応 H_2O 20 ml に KOH 0.56 g を溶解した中に, IX 2.25 g を加え 70° , 2 hr 攪拌, 以下, 2) と同様処理. 第 1 溶出物; 回収 VIII, 0.4375 g (27.5%). 第 2 溶出物; 痕跡の X. 第 3 溶出物; XI, 0.114 g (8.7%). 第 4 溶出物; XII, 0.105 g (6.59%). これらの化合物の IR スペクトルと一致した.

9) N-(*o*-Formylphenyl)acetamide (XXXIII) と $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応 XXXIII 1.63 g を H_2O 16 ml に加え 60° で加温, 用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 1.13 g, H_2O 6 ml; KOH 0.56 g, H_2O 4.5 ml) 水溶液を滴下, 70° , 2 hr 攪拌. 冷時, 飽和 K_2CO_3 aq. でアルカリ性にして CH_2Cl_2 で抽出乾燥. CH_2Cl_2 留去, 残渣はアルミナカラム (CH_2Cl_2) で分離精製する. 第 1 溶出物; N-(*o*-cyanophenyl)acetamide (X), 790.3 mg (49.4%). このものは 7) の X の IR のスペクトルおよび融点が全く一致した. 第 2 溶出物; *o*-acetamidobenzamide (XXXIV), 476.9 mg (26.8%). mp $186-189^\circ$, 無色針状晶 (CH_3CN). *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$: C, 60.66; H, 5.66; N, 15.72. Found: C, 60.63; H, 5.78; N, 15.76. Mass Spectrum m/e : 178 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1675, 1623 (CONH , CONH_2).

10) Benzaldehyde (XXXV) と $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応 XXXV 3.18 g を H_2O 27 ml, MeOH 15 ml に溶解し 60° で加温. 用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 3.39 g, H_2O 12 ml; KOH 1.68 g, H_2O 9 ml) 水溶液を滴下, 70° , 1 hr 攪拌, 以下, 9) と同様処理, 残渣は $85^\circ/20$ mmHg で蒸留すると benzonitrile (XXXVI), 2.94 g (95%) を得る. 標品の IR スペクトルと同一し一致した.

11) Hydrocinnamaldehyde (XXXVII) と $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ の反応 XXXVII 4.02 g を H_2O 10 ml, MeOH 20 ml に溶解し, 60° で用時調製した $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{K}$ ($\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 5.07 g, H_2O 20 ml; KOH 2.52 g, H_2O 10 ml) 水溶液を滴下, 70° , 2 hr 攪拌. 以下, 9) と同様処理する. 残渣は $92^\circ/2.5$ mmHg で蒸留すると hydrocinnamitrile (XXXVIII) 2.981 g (76%) を得る. *Anal.* Calcd. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$: C, 82.40; H, 6.92. Found: C, 82.25; H, 6.99. Mass Spectrum m/e : 131 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$).

謝辞 本研究に当たり, 元素分析および各種スペクトルを測定された本学中央分析室の諸氏に感謝します.