I-Azabicyclo 化合物の研究 (第 23 報¹⁾) Deoxynupharidine の酢酸水銀酸化について²⁾

荒田義雄, 安田信吾, 藤田瑠美子
金沢大学薬学部³⁾

Studies on 1-Azabicyclo Compounds. XXIII.¹⁾ Mercuric Acetate Oxidation of Deoxynupharidine²⁾

YOSHIO ARATA, SHINGO YASUDA and RUMIKO FUJITA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University³⁾

(Received September 24, 1974)

Mercuric acetate oxidation of deoxynupharidine (I) gave an oily product (II) which formed a crystalline perchlorate (III). When treated with sodium borohydride, III afforded *trans*- and *cis*-quinolizidine derivatives (IVa and IVb). Formula II' was assigned to the structure of II from the infrared spectral data of II, IVa, and IVb.

環状 3 級アミンの酢酸水銀酸化による脱水素化反応に関する報文⁴⁾は少なくない。今回川骨 (*Nuphar japonicum* DC の根茎) アルカロイド deoxynupharidine (I)⁵⁾ および dehydro-deoxynupharidine (VII)⁶⁾ 間に関連づける目的で、前者の酢酸水銀酸化を試み、あわせて eq- および ax-1-methylquinolizidine (XIIa および XIIb) について同様の酸化を行ったのでここに報告する。

I を 5% 酢酸溶液中酢酸水銀酸化を行ったところ、結晶性過塩素酸塩, (III), $C_{15}H_{21}O_2N \cdot HClO_4$, mp 136°, $[\alpha]_D^{25}$: +3.2° を与える新成体 (II) を生成した。この際期待した VII および VIII の生成は認められなかった。過塩素酸塩 (III) の赤外線吸収 (IR) スペクトルでは 1510, 881, および 810 cm^{-1} にフラン環による吸収, 3440 cm^{-1} に水酸基による吸収および 1640 cm^{-1} にフラン環と共役した iminium による吸収を示した。またその核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでは τ 8.33 (3H, s, >CH_3) および 9.05 (3H, d, >CH-CH_3) にそれぞれ C-methyl のシグナルを示した。さらに Leonard⁷⁾ らは 1-, 2-, 3- および 4-methylquinolizidine—何れも 2 種異性体の混合物—をそれぞれ同種の酸化を行って、後三者からは $\Delta^{1,10}$ - または $\Delta^{9,10}$ -dehydro 体を、また前者 (XII) からは dehydro 体 (XV) のかわら 1-hydroxydehydro 体 (XIII) の生成を報告している。以上の事実から判断して、II における水酸基は C_1 に位置しているものと類推できる。したがって II および III の構造は II および III 式でそれぞれ示されるが、 C_1 位にある水酸基および C_7 位 methyl の配位についてはこの段階では明らかではない。ここにおいて過塩素酸塩 (III) を sodium borohydride 還元して dihydro 体 (IV) に誘導、さらに過塩素酸塩の再結晶を経てエタノール難溶性過塩素酸塩, mp 245°, $C_{15}H_{23}O_2N \cdot HClO_4$ およびエタノールに比較的易溶性過塩素酸塩, mp 235—236°, $C_{15}H_{23}O_2N \cdot HClO_4$ に 1:3 比で分別した。前者塩からの遊離塩基 (IVa) は四塩化炭素溶液中 IR スペクトルを測定したところ、*trans*-quinolizidine に基因する 2800, 2780, および 2740 cm^{-1} の吸収の他、水酸基による 3480 (br) , および $3620\text{ (sh)}\text{ cm}^{-1}$ なる吸収を示した。さらに希釈した溶液中

1) 第 22 報: Y. Arata, T. Aoki, M. Hanaoka, M. Kamei, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 23, 333 (1975).

2) 日本薬学会北陸支部例会で発表, 1967 年 6 月。

3) Location: 13-1, Takara-machi, Kanazawa, 920, Japan.

4) A.G. Cook, "Enamines," Marcel Dekker, New York and London, 1969, pp. 68—79.

5) a) 荒田義雄, 大橋 力, 薬誌, 77, 236 (1957); b) Y. Arata, T. Nakanishi, Y. Asaoka, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 10, 675 (1962); c) D.C. Aldridge, J.J. Armstrong, R.N. Speake, W.B. Turner, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1667; d) K. Oda, H. Koyama, *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 1450.

6) Y. Arata, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 907 (1965).

7) N.J. Leonard, R.W. Fulmer, A.S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3457 (1956).

では前者吸収は消失したが遊離水酸基による後者吸収は残存していた。他方、後者塩からの遊離塩基 (IVb) の四塩化炭素溶液中の IR スペクトルでは濃度に無関係な分子内水素結合した水酸基の吸収を 3480 cm^{-1} に示したが *trans*-quinolizidine による吸収帯は見られなかった。IVb および IVa の $\text{C}_4\text{-H}$ のシグナルは τ 6.17 (d-d, $J=4.0, 10.5\text{ Hz}$), および τ 7.18 (br-d, $J=10.5\text{ Hz}$) にそれぞれ現れ大きな coupling constant を有していることからこれらの $\text{C}_4\text{-H}$ はともに axial 配位でありしたがって $\text{C}_4\text{-furyl}$ 基は equatorial 配位であることが判明した。一方 IVb の $\text{C}_4\text{-H}$ の chemical shift は IVa のそれと比較して約 1 ppm 低磁場に認められることから IVa は *trans*-quinolizidine, IVb は *cis*-quinolizidine であることはさらに確実となった。⁸⁾ 次に $\text{C}_7\text{-methyl}$ が axial 配位である deoxynupharidine (I), I の C_7 の epimer であり $\text{C}_7\text{-methyl}$ が equatorial に配位する allodeoxynupharidine,⁹⁾ IVa および IVb の NMR スペクトル値 (Table I) に基いて後二者のもつ $\text{C}_7\text{-methyl}$ の配位に検討を加えた。

すなわち前二者の比較に於て, axial $\text{C}_7\text{-methyl}$ は equatorial のそれに比べてより大きな coupling constant をもってより低磁場に現れている。¹⁰⁾ IVa の $\text{C}_7\text{-methyl}$ の chemical shift, coupling constant はともに I のそれによく近似していることから IVa の $\text{C}_7\text{-methyl}$ は axial 配位をとっているものと推定される。したがって IVa は IVa' の立体配座をとっていることが判明した。一方 IVb の $\text{C}_7\text{-methyl}$ の NMR データはむしろ allodeoxynupharidine のそれに近似している。この事実に基づいて, IVb は axial- $\text{C}_7\text{-methyl}$ を含む 6 員環が chair 型の立体配座 (IVb') では $\text{C}_7\text{-methyl}$ および $\text{C}_4\text{-H}$ 間に大きな立体障害があるためこれを避けて boat 型となり $\text{C}_7\text{-methyl}$ が equatorial になった IVb'' に示されるような立体配座をとっ

Chart 1

Chart 2

- 8) F. Bohlmann, D. Schumann, C. Arndt, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2705.
- 9) Y. Arata, T. Ohashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **13**, 1247 (1965).
- 10) Methylquinolizidine 類の NMR でも同様の傾向が見られる; T.M. Moynehan, K. Schofield, R.A.Y. Jones, A.R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2637.

TABLE I. NMR Spectral Data of Deoxynupharidine and Related Compounds

	C ₁ -Methyl		C ₇ -Methyl	
	τ	J (Hz)	τ	J (Hz)
Deoxynupharidine (I)	9.12	5.5	9.02	7.2
Allodeoxynupharidine	9.10	5.5	9.28	6.0
Compound IVa	8.72	—	9.02	7.1
Compound IVb	8.92	—	9.34	6.1

Fig. 1

ているものと推定される。

したがって II およびその塩 (III) の立体構造はそれぞれ II' および III' 式であることが明らかとなった。I から II の生成機構は Chart 2 に示す通り XII から XIII へのそれと同様、I から VIII を経由して IX を、さらに二重結合の共役系への移動によって X を経て II を生成したと思われる。この過程中 VIII に acetate ion が一側面から立体選択的に攻撃した結果 II のみを生成したものと推察される。

化合物 IVa の thionyl chloride によるクロール化、つづいてアルカリで処理して過塩素酸塩、mp 242.5—243° を与える dehydro 体 (Va) に誘導した。IVb についても同様の反応を行って過塩素酸塩、mp 202—204° を与える dehydro 体 (Vb) をえた。Va および Vb の IR スペクトルではいずれも enamine 或は末端メチレンに帰せらるべき吸収を示さなかったことから両化合物に対しそれぞれ Va および Vb 式を与えた。Vb はパラジウム-炭素を触媒とした接触還元によって 1 モル相当の水素を吸収して dihydro 体 (VIb); 臭化水素酸塩、mp 266—267° を生成した。VIb の IR スペクトルでは 1500, 873, 787 cm⁻¹ にフラン環に基因する吸収を示したが、Bohlmann 吸収帯を示さなかった。したがって VIb は *cis*-quinolizidine 体と推定されるが、C₁ 位の methyl 基の配位は解明されなかった。

上述の反応に関連して、eq- および ax-1-methylquinolizidine (XIIa および XIIb) の酢酸水銀酸化反応を検討した。Bohlmann¹¹⁾ らの方法にしたがって合成した 1-methylquinolizidin-4-one (XI) を分取 gaschromatography により異性体 XIa および XIb に 1:1 比で分離、さらに lithium aluminum hydride (LAH) 還元して、既知の XIIa¹²⁾; picrate, mp 164.5—166° および XIIb¹²⁾; picrate, mp 185.5—186° にそれぞれ誘導した。また XIIa および XIIb は XI の LAH 還元体から picrate を経由して別途誘導することができた。

ここにおいて、XIIa を酢酸水銀酸化したところ、過塩素酸塩 (XIV), mp 223—224°, IR cm⁻¹ 3430 (OH), 1675 (iminium), を与える hydroxydehydro 体 (XIII) を生成した。過塩素酸塩 (XIV) は標品⁷⁾ のそれと混融して融点降下を示さなかった。他方 XIIb について同様の酸化を行って XIII; 過塩素酸塩 (XIV), mp 223—224° および enamine 体 (XV); 過塩素酸塩 (XVI), mp 251—253° を 1.8:1 比でえた。過塩素酸塩 (XIV) の

11) F. Bohlmann, E. Winterfeldt, P. Studt, H. Laurent, G. Boroschewski, K.-M. Kleine, *Ber.*, **94**, 3151 (1961).

12) M. Kotake, I. Kawasaki, T. Okamoto, S. Matsutani, S. Kusumoto, T. Kaneko, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 1335 (1962).

sodium borohydride 還元では dihydro 体 (XVII), mp 98—99° を生成した. 稀釈四塩化炭素溶液中の XVII の IR スペクトルでは遊離水酸基による吸収 (3590 cm^{-1}) および Bohlmann 吸収帯 (2785, 2740 cm^{-1}) を示した. これらの事実から本物質に対し XVII 式を提出した. III の sodium borohydride 還元では, 生成物に選択性はみられなかったが, XIV の場合, 1-methyl の反対側から試薬の攻撃をうけて一方的に XVII を生じたのであろう.

かくして I の酢酸水銀酸化では期待した dehydro-deoxynupharidine (VII) はえられなかったが, 1-hydroxydehydro 化合物 (II') を生成しその立体構造を明らかにすることができた.

実験の部¹³⁾

Deoxynupharidine の酢酸水銀酸化 (4-(3-Furyl)-1-hydroxy-1,7-dimethyl-1,6,7,8,9,10-hexahydro-2H-quinolizine (II) の生成) Deoxynupharidine (I) 6.0 g の 5% AcOH (400 ml) 溶液中に酢酸水銀 48.0 g を加えて, 攪拌しながら 75°, 1 hr, さらに 85°, 1.5 hr 加熱する. 冷後析出沈殿物を濾去. 濾液は H_2S を通じながら 1 hr 放置. 析出沈殿物を濾別. 沈殿は EtOH で洗浄. 濾液と洗液を合併して HCl 酸性となし減圧下濃縮する. 残液 (約 200 ml) は Na_2CO_3 アルカリ性となし, エーテルと数回振とう, エーテル層は水洗, 後 Na_2SO_4 で乾燥, 溶媒留去. 残留物は減圧蒸留. bp 120—125°/3 mmHg の淡黄色粘稠液体 (II) をえる. 収量 3.0 g (47%). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 3440 (OH), 1640 (enamine), 875, 794 (furan).

過塩素酸塩 (III): AcOEt から再結晶, 無色針状晶. mp 136°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3440 (OH), 1640 (iminium), 1510, 881, 810 (furan). NMR (3% solution in CDCl_3) τ : 9.05 (3H, d, $J=7.0$ Hz, $-\text{CH}_3$), 8.33 (3H, s, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{NCl}$: C, 51.80; H, 6.38; N, 4.03. Found: C, 52.03; H, 6.54; N, 4.23.

4-(3-Furyl)-1-hydroxy-1,7-dimethyloctahydroquinolizine (IVa および IVb) III 5.4 g の EtOH (80 ml) 溶液に冷却下 NaBH_4 2.0 g を徐々に加え一夜放置. 希塩酸を加え過剰の NaBH_4 を分解したのち, 減圧下 EtOH 留去. 残留物に Na_2CO_3 水溶液を加えアルカリ性となしエーテルと数回振とうする. エーテル層は水洗, Na_2SO_4 で乾燥, 溶媒留去. 残留物は減圧蒸留. bp 124—125°/5 mmHg の無色粘稠液体 (IVa および IVb の混合物) 3.6 g (92%) をえる. 混合物は過塩素酸塩となし EtOH から再結晶をくり返し比較的難溶性塩 (IVa 過塩素酸塩) および易溶性塩 (IVb 過塩素酸塩) に約 1:3 の比で分別される.

IVa: 難溶性過塩素酸塩からの遊離塩基, bp 124—125°/5 mmHg の無色液体. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm^{-1} : 3620 (OH), 2800, 2780, 2740 (*trans*-quinolizidine). NMR (2% solution in CCl_4) τ : 9.02 (3H, d, $J=7.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), 8.72 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 7.18 (1H, br-d, $J=10.5$ Hz, $>\text{C}-\text{H}$). 過塩素酸塩, EtOH から再結晶. 無色砂状晶, mp 245° (decomp.). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{NCl}$: C, 51.50; H, 6.92; N, 4.00. Found: C, 51.63; H, 6.91; N, 4.27.

IVb: 易溶性過塩素酸塩からの遊離塩基, bp 124—125°/5 mmHg の無色液体. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm^{-1} : 3480 (OH). NMR (6% solution in CCl_4) τ : 9.34 (3H, d, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), 8.92 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 6.17 (1H, d-d, $J=4.0, 10.5$ Hz, $>\text{C}-\text{H}$). 過塩素酸塩: EtOH から再結晶. 無色板状晶, mp 235—236°. Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{NCl}$: C, 51.50, H, 6.92; N, 4.00. Found: C, 51.66; H, 7.06; N, 4.16.

4-(3-Furyl)-1,7-dimethyl-3,6,7,8,9,10-hexahydro-4H-quinolizine (Va および Vb) Va: IVa 0.6 g の無水 CHCl_3 (10 ml) の溶液に氷冷しながら SOCl_2 0.3 g を加えて室温で一夜放置, 減圧下溶媒留去. 残留物に 10%

Chart 3

13) 融点は柳本マイクロ融点測定装置で測定. 融点および沸点は未補正, IR は日本分光 IR 402-G, NMR は日本電子 PS-100 で (内部規準として tetramethylsilane 使用) 測定, ガスクロマトグラフィーは島津 GC-1C 型を使用.

NaOH 水溶液を加えてアルカリ性となしエーテルと振とう。エーテル層は水洗, Na_2SO_4 で乾燥, 溶媒留去。残留物は減圧蒸留。bp 125—130° (浴温)/4 mmHg の淡黄色液体 (Va), 収量 0.3 g (54%)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ cm^{-1} : 1503, 871, 789 (furan)。

過塩素酸塩: EtOH から再結晶。無色板状晶, mp 242.5—243° (decomp.)。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NCl}$: C, 54.30; H, 6.68; N, 4.22. Found: C, 53.97; H, 6.77; N, 4.14.

Vb: IVb 0.5 g のピリジン (20 ml) 溶液に冷却しながら SOCl_2 0.2 g を加え, 室温で 3 hr 放置。溶媒を減圧留去。残留物に Na_2CO_3 水溶液を加えてアルカリ性となしエーテルと振とう。エーテル層は水洗, Na_2SO_4 で乾燥のち溶媒留去。残留物から bp 120—130° (浴温)/4 mmHg の淡黄色液体 (Vb) がえられる。収量 0.3 g (65%)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ cm^{-1} : 1500, 870, 781 (furan)。

過塩素酸塩: AcOEt から再結晶。無色針状晶, mp 202—204°。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NCl}$: C, 54.30; H, 6.68; N, 4.22. Found: C, 54.22; H, 6.69; N, 4.19.

Vb の接触還元 (4-(3-Furyl)-1,7-dimethyloctahydroquinolizine の生成) Vb 1.428 g は EtOH (50 ml) 中 Pd-C (0.2 g) を触媒として 5° で接触還元を行う。145 ml の水素を吸収したところで還元を中止する。触媒を分別, 母液は減圧下 EtOH 留去。残留物に Na_2CO_3 水溶液を加えてアルカリ性となしエーテルと振とうする。エーテル層は水洗, Na_2SO_4 で乾燥, 溶媒留去。残留物を減圧蒸留, bp 125° (浴温)/3 mmHg の無色液体 (VIb) がえられる。収量 551 mg (38%)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ cm^{-1} : 1500, 873, 787 (furan)。

臭化水素酸塩: EtOH·AcOEt (1:1) 混液から再結晶, 無色砂状晶, mp 266—267°。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}\cdot\text{NBr}$: C, 57.32; H, 7.70; N, 4.46. Found: C, 57.13; H, 7.93; N, 4.70.

eq- および ax-1-Methyloctahydroquinolizine (XIIa および XIIb) 1) XII Picrate の再結晶を経由する方法—Lithium aluminum hydride (LAH) 600 mg の無水 tetrahydrofuran (THF) けん濁液に攪拌しながら, XI (497 mg) の THF (5 ml) 溶液を加え室温で 2 hr, さらに還流下 4 hr 攪拌する。冷後水を加え過剰の LAH を分解。THF 留去。残留物をエーテル中に振取。エーテル層は水洗, Na_2SO_4 で乾燥のちエーテル留去。残留物を減圧蒸留。bp 100° (浴温)/18 mmHg の無色液体 (XII) をえる。収量 320 mg (70%)。XII の picrate を AcOEt·benzene (1:1) 混液から再結晶をくり返し比較的難溶性の XIIb picrate と易溶性の XIIa picrate を 1:1 比に分離。

XIIa Picrate: EtOH から再結晶。黄色針状晶, mp 164.5—166° (lit⁹) mp 162—164°。Anal. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$: C, 50.26; H, 5.80; N, 14.65. Found: C, 50.37; H, 5.80; N, 14.46.

XIIb Picrate: EtOH から再結晶。黄色板状晶, mp 185.5—186° (lit⁹) mp 185—188°。Anal. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$: C, 50.26; H, 5.80; N, 14.65. Found: C, 50.15; H, 5.91; N, 14.82.

2) XI の分取 Gas Chromatography を経由する方法—1-Methyloctahydroquinolizine-4-one (XI) の立体異性体 (XIa および XIb) の分離は gas chromatography により次の条件で行う。Column L: 3 m. Temp. 210°, packing: PEG-20M, Support: Celite 545 (60—80 mesh). Carrier Gas: He. Flow Rate: 50 ml/min. Injection temp. 300°。

留分 1: Retention time 30 min

留分 2: Retention time 36.5 min

留分 1 (XIa) の LAH 還元は上述の方法に従って行う。還元体 (XIIa) の IR は先に得られた XIIa のそれと合致。本物質の picrate; mp 164.5—166°, は XIIa のそれと混融し融点降下を認めない。

留分 2 (XIb) は上述の通り LAH で還元を行う。還元体 (XIIb) の IR は先に得られた XIIb のそれと合致。本品の picrate, mp 185.5—186°, は先に得られた XIIb のそれと混融して融点降下を示さない。

XIIa の酢酸水銀酸化 (1-Hydroxy-1-methyl-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-quinolizine (XIII) の生成) XIIa (2.5 g) の 5% AcOH (200 ml) 溶液中に酢酸水銀 (25 g) を加え攪拌しながら 1.5 hr, 85—90° に加熱, 冷後析出する沈殿を分別。母液に H_2S を通じながら 0.5 hr 放置。沈殿物は遠心分離により除去。上澄液は HCl 酸性となし減圧下濃縮, 残留液に Na_2CO_3 を加えてアルカリ性となしエーテルと振とうする。エーテル層水洗, Na_2SO_4 で乾燥, エーテル留去。残留物は減圧蒸留。bp 115—120° (浴温)/18 mmHg の淡黄色液体 (XIII) をえる。収量 1.0 g (37%)。

過塩素酸塩: EtOH から再結晶。無色針状晶, mp 223—224° (lit⁷) 219—220°。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3430 (OH) 1675 (iminium)。Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NCl}$: C, 45.03; H, 6.80; N, 5.25. Found: C, 44.85; H, 6.85; N, 5.21.

XIIb の酢酸水銀酸化 (XIII および XV の生成) XIIb 5.8 g の 5% AcOH (400 ml) 溶液に酢酸水銀 (50 g) を加え上述同様酸化を行い, bp 95—100° (浴温)/18 mmHg の留分 (XV) を収量 1.0 g (17%) で, および bp 115—120° (浴温)/18 mmHg の留分 (XIII) を収量 2.1 g (33%) でえる。

XV の過塩素酸塩 (XVI): EtOH から再結晶, 無色針状晶, mp 251—253° (lit⁷) 252—253°。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 1685 (iminium)。Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl}$: C, 47.72; H, 7.21; N, 5.56. Found: C, 47.74; H, 7.21; N, 5.74.

XIII の過塩素酸塩 (XIV): EtOH から再結晶。無色針状晶, mp 223—224°。本品の IR は先にえた XIV のそれと合致。また両者は混融して融点降下を示さない。

1-Hydroxy-1-methyl-1,3,4,6,7,8,9,10-octahydro-quinolizine (XVII) XIV 0.5 g の EtOH (30 ml) 溶液に NaBH_4 0.2 g を加え室温で一夜放置。過剰の NaBH_4 を希 HCl で分解, 反応液は減圧下 EtOH 留去。残留物

に NaOH 水溶液を加えてアルカリ性となしエーテルと振とう。エーテル層水洗, Na_2SO_4 で乾燥。エーテル除去, 残留物は減圧蒸留。bp 120° (浴温)/18 mmHg (XVII) の留出後固化する無色液体。収量 250 mg (79%)。iso- Pr_2O から再結晶。無色針状晶, mp $98-99^\circ$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{OCl}}$ cm^{-1} : 3590 (OH), 2785, 2740 (*trans*-quinolizidine)。Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$: C, 70.96; H, 11.32; N, 8.28. Found: C, 70.74; H, 11.08; N, 8.42.

謝辞 本研究において核磁気共鳴スペクトルの測定, および元素分析を担当された本学部 板谷芳京氏に深く感謝する。