トリアルキルボランの反応 (第1報¹⁾) トリアルキルボランと
芳香族アミン N-オキシドとの反応

工藤忠宏, 野瀬敦子,^{2a)} 浜名政和^{2b)}

第一薬科大学,^{2a)} 九州大学薬学部^{2b)}

Reaction of Trialkylborane. I.¹⁾ The Reaction of Trialkylborane
with Aromatic Amine N-Oxides

TADAHIRO KUDO, ATSUKO NOSE^{2a)} and MASATOMO HAMANA^{2b)}

Daichi College of Pharmacy,^{2a)} and Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University^{2b)}

(Received May 24, 1974)

Reaction of trialkylboranes with aromatic amine N-oxides and their boron trifluoride adducts was investigated. Reaction of trialkylboranes with aromatic amine N-oxides such as quinoline 1-oxide (II), lepidine 1-oxide (VI) and pyridine 1-oxide (IX) afforded 2-alkyl derivatives, and that with isoquinoline 2-oxide (VIII) gave 1-alkyl derivatives. 2-Cyclohexylquinoline 1-oxide (III) was obtained with 2-cyclohexylquinoline (IV) by the reaction of tricyclohexylborane (I) with II. 4-Alkyl derivatives were obtained from the reaction of trialkylboranes with aromatic amine N-oxide boron trifluorides. However, lepidine 1-oxide boron trifluoride (XXVII) which has a substituent in 4-position gave 2-alkyl derivative.

鈴木ら³⁾により trialkylborane と α,β -不飽和カルボニル化合物との反応により β -アルキル飽和ケトンが得られて以来, trialkylborane の反応に関しては多くの報告があるが異項環化合物との反応についての研究例はこれまできわめて少く, 宮本ら⁴⁾により acridine との反応で 9-alkylacridane と少量の 9-alkylacridine が得られ, また Köster ら⁵⁾による N-oxide の脱オキシ反応に関する報告があるに過ぎない. 今回著者らは aromatic N-oxide と trialkylborane との反応を検討し若干の興味ある知見を得た.

まず tricyclohexylborane (I) と quinoline 1-oxide (II) との EtOH 中における反応を検討した. 室温では I は EtOH 中不溶のまま反応が進行しないが加熱還流 (6 hr) すると I は漸次溶解し, 28% の 2-cyclohexylquinoline 1-oxide (III), 少量の 2-cyclohexylquinoline (IV) (5%) および quinoline (V) (20%) が得られた. III は加藤ら⁶⁾の方法によって II と cyclohexylmagnesium bromide との反応で得たものと一致し, また III をパラジウム炭素存在下接触還元すると IV が得られた (Chart 1).

ついで 2, 3 反応溶媒をかえ同様に I と II とを 6 hr 加熱還流下反応させ Table I に示した結果を得た. すなわち III の収率は EtOH の場合がもっともよく, MeOH および CHCl_3 ではかなり低下した IV の収率

- 1) 日本薬学会第 92 年会で発表, 大阪, 1972 年 4 月.
- 2) Location: a) Tamagawa-cho, Minami-ku, Fukuoka; b) Katakasu, Higashi-ku, Fukuoka.
- 3) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5708 (1967).
- 4) N. Miyamoto, S. Ishiama, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4577.
- 5) R. Köster, Y. Morita, *Ann. Chem.*, **704**, 70 (1967).
- 6) 加藤鉄三, 山中 宏, 引地 学, 薬誌, **85**, 331 (1965).

TABLE I. The Yield (%) of the Products from the Reaction of Tricyclohexylborane (I) with Quinoline 1-Oxide (II) in Several Solvents

Product	EtOH	MeOH	CHCl ₃	H ₂ O	THF	Benzene
III	28	3	1	—	—	—
IV	5	14	3	—	—	—
V	20	48	45	18	24	20

は MeOH の場合が最もよい結果が得られた。一方水および典型的な aprotic solvent である tetrahydrofuran (THF), benzene 中では III, IV は全然得られず quinoline への還元反応のみが進行した。

ついで lepidine 1-oxide (VI), quinaldine 1-oxide (VII), isoquinoline 2-oxide (VIII) および pyridine 1-oxide (IX) と I との EtOH 中における同様条件下の反応を行なった。VI からは 50% の収率にて 2-cyclohexyl-lepidine (X) が得られ, VIII からは低収率 (1.8%) の 1-cyclohexylisoquinoline (XI) とときわめて少量の構造不明の塩基 (XII) が生成し, また IX よりは少量ながら 2-cyclohexylpyridine (XIII) (6%) が得られた。これらの反応ではいずれの場合にもそれぞれ対応する原料の脱オキシ体が生成したが, II の場合の III に相当する置換 N-oxide 誘導体は種々の精査にもかかわらず認められなかった。一方 2-位にメチル基を有する VII の反応では置換反応は進行せず 55% の quinaldine を得, 35% の VII が回収された。X, XI および XIII はゼレン脱水素によりそれぞれ 2-phenyllepidine (XIV), 1-phenylisoquinoline (XV) および 2-phenylpyridine (XVI) を与える。

さらに 2, 3 の低級 trialkylborane について同様な反応を試みたが一般に I にくらべいちじるしく反応性が低く, II または VIII と tributylborane (XVII) との反応よりそれぞれ少量の 2-butylquinoline (XVIII) と 1-butylisoquinoline (XIX) を, また tripropylborane (XX) との反応より少量の 2-propylquinoline (XXI) と痕跡の 1-propylisoquinoline (XXII) を得たに止まった。これらの場合にも前と同様にかなりの量の脱オキシ体が生成した (Chart 2)。

さらにこれらの aromatic amine N-oxide の BF₃ 付加物と I との反応を行なったところ N-oxide の場合と

Chart 2

TABLE II. Reaction of Trialkylborane and Aromatic Amine N-Oxide

Tri-alkyl-borane (mole)	Amine N-oxide (mole)	Reaction condition			Product	Yield (%)	mp (°C)	bp (°C (mmHg))	Picrate ^{a)} mp (°C)	Recovery (%)
		Solvent	Temp.	Time (hr)						
I (0.05)	II (0.05)	EtOH	reflux	6	III	28.0	153 ^{b)}			
					IV	5.0		165—168(10) ^{c)}	161—162 ^{d)}	35
					V	20.0				
I (0.05)	VI (0.05)	EtOH	reflux	6	X	49.7		177—179(4)	178 ^{e)}	trace
					lepidine	15.1				
I (0.05)	VIII (0.05)	EtOH	reflux	6	XI	1.8			248	15
					XII		178—180 ^{f)}			
I (0.05)	IX (0.05)	EtOH	reflux	6	isoquinoline	61.5				8
					XIII	6.0		123—126(18) ^{g)}	104—105 ^{h)}	
XVII (0.05)	II (0.05)	EtOH	reflux	6	pyridine	55.1				55
					XVIII	3.9		151—154(15) ⁱ⁾	162 ^{j)}	
XVII (0.05)	VIII (0.05)	EtOH	reflux	6	V	37.8				25
					XIX	5.6		153—156(15) ^{k)}	184—185 ^{l)}	
XX (0.05)	II (0.05)	EtOH	reflux	6	isoquinoline	32.2				25
					XXI	3.6		136—139(13) ^{m)}	163—164 ⁿ⁾	
XX (0.05)	VIII (0.05)	EtOH	reflux	6	V	48.1				20
					XXII	trace			199—200 ^{o)}	
					isoquinoline	50.0				

a) recrystallization from ethanol, b) lit.⁹⁾ mp 153° (from benzene), c) lit.⁹⁾ bp 120° (3 mmHg), d) lit.⁹⁾ mp 162°, e) lit.⁷⁾ mp 178°, f) melting point of HCl salt (from ethanol), g) lit.⁹⁾ bp 124—124.5° (20 mmHg), h) lit.⁹⁾ mp 105°, i) lit.⁹⁾ bp 153° (14 mmHg), j) lit.⁹⁾ mp 162—163°, k) lit.¹⁰⁾ bp 154—157° (14 mmHg), l) lit.¹¹⁾ mp 185°, m) lit.¹¹⁾ bp 130—131° (10 mmHg), n) lit.¹¹⁾ mp 163—164°, o) lit.¹²⁾ mp 200—201°

かなり異なる興味ある結果が得られた。すなわち quinoline 1-oxide borontrifluoride (XXIII) と I との反応からは 2-alkyl 誘導体は生成せず少量ながら 4-cyclohexylquinoline (XXIV) が得られ、quinaldine 1-oxide borontrifluoride (XXV) からは 25% の収率で 4-cyclohexylquinaldine (XXVI) が生成した。一方 lepidine 1-oxide borontrifluoride (XXVII) の反応では 55% の収率で X が生成した。XXIV および XXVI はゼレン脱水素によりそれぞれ 4-phenylquinoline (XXVIII) および 4-phenylquinaldine (XXIX) を与える (Chart 3)。

以上のように N-oxide ではもっぱら α -位に alkyl 基が導入され VII では置換反応がおきなかったのに反し、N-oxide boron trifluoride ではむしろ γ -位への alkyl 基の導入がみられたことはきわめて興味あることと考えられる。

さらに脱オキシ体と trialkylborane との反応性を検討するため V その他の母核塩基について同様条件下における反応を試みたが置換反応による alkyl 誘導体は得られず、すべて原料回収に終わった。

以上の反応の内 aromatic amine N-oxide と trialkylborane との反応による alkyl 化反応は、形式的には Grignard 試薬との反応ときわめて類似している。Protic solvent, 特に EtOH 中の反応で alkyl 置換体の生成率が良好なことを考慮し、I と II からの III と IV の生成をイオン反応と仮定すれば Chart 4 に示した course a と course b とによって一応説明することが出来よう。すなわちまず付加体 (XXXII) が生成し、R-基が分子内反応によって quinoline 核の 2-位に移動して dihydro 中間体 (XXXIII) となり、R₂BOH が脱離、芳香化する course b によって 2-置換 IV が生成する。一方中間体 (XXXIII) が course a に示した様に

7) H. John, E. Pietsch, *J. Prakt. Chem.*, **143**, 236 (1935).

8) A.A. Petrov, W. Ludwig, *J. Gen. Chem. USSR* (Eng. Transl.), **25**, 703 (1955).

9) S.G. Willimott, I.A. Simpson, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2807.

10) K. Ziegler, H. Zeiser, *Ann. Chem.*, **485**, 174 (1931).

11) G. Gilman, J.A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 774 (1951).

12) S. Gabriel, A. Newman, *Chem. Ber.*, **25**, 3563 (1892).

TABLE III. IR, UV, NMR Spectra and Analysis of Alkyl Derivatives

Compound No.	Formula	Analysis Calcd. (Found)			IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} (CH_2)	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ $m\mu$	NMR (CDCl_3) δ
		C	H	N			
III	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$	79.26 (78.96)	7.54 7.66	6.16 5.95	1300(N $\rightarrow$ O) ^{a)} 1450, 2860 2920	225, 230 312	1.30—2.40 (10H, m, CH_2) 2.88 (1H, broad, $>\text{CH}$) 7.27—8.06 (6H, m, arom. H)
IV	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$	85.26 (85.53)	8.11 8.39	6.63 6.41	1455, 2845 ^{a)} 2915	220, 225 308	1.31—2.23 (10H, m, CH_2) 2.89 (1H, broad, $>\text{CH}$) 7.27—8.05 (6H, m, arom. H)
X	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$ (picrate)	58.14 (57.81)	4.88 4.59	12.33 12.58	1440, 2850 2920 2935(CH_3)	227, 230 302, 316	1.05—2.32 (10H, m, CH_2) 3.60 (1H, broad, $>\text{CH}$) 7.15—8.48 (5H, m, arom. H)
XI	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$ (picrate)	57.27 (57.42)	4.58 4.80	12.72 12.65	1445, 2855 2925	320	1.30—2.30 (10H, m, CH_2) 3.8 (1H, broad, $>\text{CH}$)
XIII	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$ (picrate)	52.30 (52.55)	4.65 4.82	14.35 14.08	1455, 2860 2930	262	1.30—2.20 (10H, m, CH_2) 2.65 (1H, broad, $>\text{CH}$)
XVIII	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$	84.28 (84.51)	8.16 7.88	7.56 7.66	1430, 2925	318	
XIX	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$	84.28 (84.55)	8.16 8.39	7.56 7.78	1440, 2915	320	
XXI	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$	84.17 (83.89)	7.65 7.91	8.18 8.45	1435, 2930	315	
XXII	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$ (picrate)	54.00 (54.23)	4.03 4.22	14.00 14.26	1450, 2920	318	

a) KBr film

Chart 3

TABLE IV. Reaction of Tricyclohexylborane and Amine N-Oxide Boron Trifluoride

Amine N-oxide boron tri- fluoride	React. condition			Product	Yield (%)	bp (°C/mmHg)	Picrate mp (°C)	Recovery (%)
	Solvent	Temp.	Time (hr)					
XXIII	EtOH	reflux	6	{ XXIV V	6.2 72.6		205—207	18
XXV	EtOH	reflux	6	{ XXVI XXX	25.0 63.6	173(5)	206	trace
XXVII	EtOH	reflux	6	{ X XXXI	55.0 27.8	177—179(4)	178	trace

TABLE V. IR, UV, NMR Spectra and Analysis of XXIII and XXV

Compound No.	Formula	Analysis Calcd. (Found)			IR $\nu_{\max}^{\text{film}}$ cm ⁻¹	UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ	NMR (CDCl ₃) δ
		C	H	N			
XXIV	C ₂₁ H ₂₀ O ₇ N ₄ (picrate)	57.27 (57.42)	4.58 4.73	12.72 12.88	1452, 1500 1602, 2861 2940, 3055	227, 233 310	1.15—2.10 (10H, m, CH ₂) 3.0—3.25 (1H, m, >CH) 7.05 (1H, d, H-3) 8.77 (1H, d, H-2) 7.30—8.30 (4H, m, arom. H)
XXVI	C ₁₆ H ₁₉ N	85.28 (85.54)	8.50 8.62	6.22 6.32	1445, 1063 2865, 2925	229, 233 303, 316	1.30—2.20 (10H, m, CH ₂) 2.90—3.10 (H, m, >CH) 7.16—8.10 (5H, m, arom. H)

EtOH の関与をうけて 2-置換 N-oxide III が生成する。

一方鈴木ら¹³⁾ は α, β -不飽和カルボニル化合物の trialkylborane による alkyl 化反応の機構としてラジカル機構を提出している。また多くの報告で trialkylborane がラジカル反応を受け易いことがみとめられており,¹⁴⁾ 例えば痕跡の酸素によって過酸化物を生成し、これがラジカル反応開始剤として作用する¹⁵⁾ コースが提出されている。

したがって I と II との反応がラジカル機構で進行する可能性を吟味する必要があるが、trialkylborane の精製過程を含め痕跡の酸素を完全に反応系外に取り除くことは実際上ほとんど不可能なため、逆に酸素またはきわめて少量の過酸化水素の存在下反応を行なったがすべて原料回収に終わった。また紫外線照射下の反応も試みたが carbostyryl のみの生成がみとめられ alkyl 化反応は進行しなかった。しかしながらこの結果によってラジカル機構を完全に否定することはできず、今後さらに検討を続行したい。

また何れの反応においても単なる脱オキシ体の生成が可成りみられる点は trialkylborane の特性と考えなければならぬ。Köster ら⁵⁾ は三塩化リンによる脱オキシ反応と同様な機構で一応説明しているが、この場合にもラ

Chart 4

- 13) G.W. Kabalka, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 710 (1970).
- 14) J. Johnson, M. Van Compen Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 121 (1938); J. Fordham, C. Sturm, *J. Polym. Sci.*, **33**, 503 (1958).
- 15) F. Welch, *J. Poly. Sci.*, **61**, 243 (1962); A. Barney, J. Bruce Jr., J. Coker, H. Jacobsonm, W. Sharkey, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2617 (1966).

シカル反応の可能性は否定できない。

これらの反応機構を検索し、この反応と Grignard 試薬との反応の異同を明らかにするためさらに研究を続行中であるが、この他に aromatic amine N-oxide の BF_3 付加体の反応性の解明は別個の興味ある問題で、この点についても新しい展開を準備中である。

実験の部¹⁶⁾

Trialkylborane と Aromatic Amine N-Oxide との反応 Trialkylborane 0.05 mole と aromatic amine N-oxide 0.05 mole の混合物に EtOH 60 ml を加え水浴上 6 hr 還流。溶媒留去後 10% NaOH にてアルカリ性とし ether 抽出。MgSO₄ にて乾燥後溶媒を留去し、残留物をアルミナクロマトグラフにて精製。生成物、融点、沸点、収率、picrate 融点は Table II に記し、元素分析値、赤外線吸収 (IR)、紫外線吸収 (UV) および核磁気共鳴 (NMR) スペクトルデータを Table III に示す。

Tricyclohexylborane (I) と Quinoline 1-oxide (II) の反応 I 13.0 g, II 7.3 g より得られる反応成績体をカラムクロマトグラフにかけ pet. ether 溶出部より bp 165—168° (10 mmHg) (lit.⁶⁾ bp 120° (3 mmHg) の 2-cyclohexylquinoline (IV) 0.47 g, pet. ether-benzene 溶出部より V 3.10 g, benzene 溶出部より無色針状晶 mp 153° (benzene より再結晶) (lit.⁶⁾ mp 153° の 2-cyclohexylquinoline 1-oxide (III) 3.18 g を得、II 2.60 g を回収。III をパラジウム炭素存在下接触還元し IV を得。III, IV は加藤らの方法⁶⁾ で得られる標品と同一し確認。

2-Cyclohexyllepidine (X) I 13.0 g, lepidine 1-oxide (VI) 7.3 g より得られる反応成績体をカラムクロマトグラフにかけ pet. ether 溶出部より bp 177—179° (4 mmHg) の無色液体 2-cyclohexyllepidine (X) 5.60 g および lepidine 1.62 g を得。Picrate, mp 178° (EtOH より再結晶) (lit.⁷⁾ mp 178°)。X は Seyhan¹⁷⁾ の方法によりゼレン脱水素して得られる 2-phenyllepidine (XIV) にて確認。

1-Cyclohexylisoquinoline (XI) I 13.0 g, isoquinoline 2-oxide (VIII) 7.3 g の反応成績体をカラムクロマトグラフにかけ pet. ether 溶出部より無色油状物の XI 0.19 g, 構造不明の塩基 XII 0.65 g を得、さらに isoquinoline 6.50 g および VIII 1.19 g を回収。XI はマススペクトル (m/e) にて 211 (M^+), 182, 156, 143, 115 のシグナルを示し、ゼレン脱水素により 1-phenylisoquinoline (XV) を得。

2-Cyclohexylpyridine (XIII) I 13.0 g, pyridine 1-oxide (IX) 4.76 g の反応成績体を同様に処理し pet. ether 溶出部より bp 123—126° (18 mmHg) (lit.⁸⁾ bp 124—124.5° (20 mmHg) XIII 0.48 g を得、さらに pyridine 2.12 g および IX 0.37 g を得。XIII のゼレン脱水素により 1-phenylpyridine (XVI) を得。

2-Butylquinoline (XVIII) Tributylborane (XVII) 9.1 g, II 7.3 g の反応成績体を同様に処理し pet. ether 溶出部より bp 151—154° (15 mmHg) (lit.⁹⁾ bp 153° (14 mmHg) の無色油状物 XVIII 0.36 g を得、さらに V 2.44 g および II 4.05 g を回収。

1-Butylisoquinoline (XIX) XVII 9.1 g, VIII 7.3 g の反応成績体を同様に処理し pet. ether 溶出部より bp 153—156° (15 mmHg) (lit.¹⁰⁾ bp 154—157° (14 mmHg) の無色油状物 XIX 0.51 g を得、さらに isoquinoline 2.15 g および VIII 1.82 g を回収。

2-Propylquinoline (XXI) Tripropylborane (XX) 7.0 g, II 7.3 g の反応成績体を同様に処理し pet. ether 溶出部より bp 136—139° (13 mmHg) (lit.¹¹⁾ bp 130—131° (10 mmHg) の無色油状物 XXI, 0.38 g を得、さらに V, 3.10 g および II 1.82 g を回収。

1-Propylisoquinoline (XXII) XX 7.0 g, VIII 7.3 g の反応成績体を同様に処理し pet. ether 溶出部より痕跡の無色油状物 XXII を得、さらに isoquinoline 3.54 g および VIII 1.46 g を回収。XXII の picrate, mp 199—200° (EtOH より再結晶) (lit.¹²⁾ mp 200—201°)。

Trialkylborane と Aromatic Amine N-Oxide Boron Trifluoride との反応 I, 0.05 mole と aromatic amine N-oxide boron trifluoride 0.05 mole の混合物に EtOH 60 ml を加え水浴上 6 hr 還流。溶媒留去後 10% NaOH を加えアルカリ性とし ether 抽出、MgSO₄ にて乾燥後溶媒留去。残留物をアルミナクロマトグラフにて精製し pet. ether 溶出部より alkyl 置換成績体を得る。生成物、収率、沸点、picrate 融点は Table IV に記し、元素分析値、IR、UV および NMR スペクトルデータを Table V に示す。

4-Cyclohexylquinoline (XXIV) I 13.0 g, quinoline 1-oxide boron trifluoride (XXIII) 10.7 g より bp 160—164° (7 mmHg) の無色油状物 XXIV 0.65 g, V 4.68 g および II 1.30 g を得。

4-Cyclohexylquinaldine (XXVI) I 13.0 g, quinaldine 1-oxide boron trifluoride (XXV) 11.4 g より bp 173° (5 mmHg) の無色油状物 XXVI 2.82 g, XXX 4.57 g および痕跡の quinaldine 1-oxide を得。

I と Lepidine 1-Oxide Boron Trifluoride (XXVII) との反応 I 13.0 g, XXVII 11.4 g より bp 177—179° (4 mmHg) の X 6.20 g (55%) XXXI 2.15 g および痕跡の VI を得。

16) 融点、沸点はすべて未補正。NMR は日立 R20-A を用い、Me₄Si を内部基準として δ 値 (ppm) で示し、singlet は s, doublet は d, triplet は t, multiplet は m と略記した。

17) M. Seyhan, *Chem. Ber.*, **85**, 425 (1952)。

X, XI, XIII, XXIV および XXVI のゼレン脱水素 Cyclohexyl 誘導体 0.5 g を油浴上 180° に加熱し selenium dioxide 1.0 g を徐々に加え 3 hr 加熱. 10% NaOH にてアルカリ性として ether 抽出. MgSO₄ にて乾燥後溶媒を留去しアルミナクロマトグラフにかけ pet. ether 溶出部を分取.

2-Phenyllepidine (XIV) Picrate, mp 209—210° (EtOH より再結晶) (lit.¹⁸) mp 209—210°.

1-Phenylisoquinoline (XV) 無色針状晶, mp 92—93° (80% EtOH より再結晶) (lit.¹⁹) 93—95°. Picrate, 黄色針状晶 (EtOH より再結晶), mp 163—165° (lit.¹⁹) mp 165°.

2-Phenylpyridine (XVI) Picrate, 黄色プリズム晶 (EtOH より再結晶), mp 174—175° (lit.²⁰) mp 175°.

4-Phenylquinoline (XXVIII) 無色針状晶 (ligroin より再結晶), mp 60—61° (lit.²⁰) mp 61—62°. Picrate, 黄色針状晶 (EtOH より再結晶), mp 221—223° (lit.²⁰) mp 222—224°.

4-Phenylquinoline (XXIX) Picrate, 黄色針状晶 (EtOH より再結晶), mp 200—204° (lit.²¹) mp 205°. HCl 塩, 無色針状晶 (EtOH より再結晶), mp 217—219° (lit.²¹) mp 219°.

謝辞 終わりに臨み, 本研究における元素分析を担当していただいた本学機器室の西依徳光氏ならびにマスペクトルを測定していただいた九州大学薬学部分析室の諸氏に深謝します.

18) L.S. Pavarov, V.I. Grigos, S.M. Shostakovski, B.M. Mikhalov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1965**, 1891 [*C.A.*, **64**, 3471 (1966)].

19) A. Pictet, A. Gams, *Chem. Ber.*, **43**, 2388 (1910).

20) W. Köenig, F. Meimberg, *Chem. Ber.*, **28**, 1038 (1895).

21) O. Fischer, *J. Prakt. Chem.*, **98**, 266 (1918).