多価アルデヒド類による定量法の研究 (第 12 報¹⁾) ホモフタル
アルデヒドによる第一アミンのけい光定量²⁾

坂野俊行, 天野為之

塩野義製薬株式会社研究所³⁾Studies on the Determination Methods with Polyaldehyde. XII.¹⁾ Fluorometric
Determination of Primary Amines with Homophthalaldehyde²⁾

TOSHIYUKI SAKANO and TAMEYUKI AMANO

Research Laboratory, Shionogi and Co., Ltd.³⁾

(Received February 21, 1976)

Primary amines react with homophthalaldehyde in 100% or 50% acetic acid to yield 2-substituted isoquinolinium derivatives which are classified into three groups; group A (excitation (Ex.) at 340 nm, emission (Em.) at 380 nm), group B (Ex. 310 and 350 nm, Em. 400 nm), and group C (Ex. 350 nm, Em. 500 nm). Best conditions for determinations of each group were examined, based on the difference in fluorescence characteristics of the reaction products and conditions. Selective and sensitive fluorometric method for determination of benzylamine, sulfanilamide, and *p*-anisidine with homophthalaldehyde was established. The procedure for this determination is as follows:

i) To 2 ml of acetic acid solution of benzylamine, 2 ml of a 40 mg/100 ml reagent solution (homophthalaldehyde in acetic acid) is added, mixed well and heated for 40 min at 60°. The mixture is cooled and diluted to 10 ml with acetic acid, and fluorescence intensity is determined (at Ex. 343 nm, Em. 380 nm). ii) To 4 ml of 50% acetic acid solution of sulfanilamide, 4 ml of a 5 mg/100 ml reagent solution is added, mixed well, and left to stand for 30 min, fluorescence intensity of this solution is determined (at Ex. 304 nm, Em. 404 nm). iii) To 4 ml of acetic acid solution of *p*-anisidine, 4 ml of a 15 mg/100 ml reagent solution is added, mixed well, the mixture is allowed to stand for 20 min, and its fluorescence intensity is measured (at Ex. 350 nm, Em. 478 nm).

ホモフタルアルデヒドと各種の第一アミン類との酢酸溶液中における反応液について、けい光スペクトルを測定した結果、Fig. 1 および Table I に示すように、第一アミン類はホモフタルアルデヒドによってけい光反応を示しやすいことをみいだした。

Robinson ら⁴⁾の方法に準じて、ホモフタルアルデヒドと第一アミンとの酢酸溶液中における反応液から picrate あるいは chloride として単離した 2-置換イソキノリニウム塩 I—XVII (Table II) の酢酸溶液のけい光スペクトルは、Fig. 2 および Table III に示すように、それぞれ対応するアミン反応液のスペクトル (Fig. 1, Table I) に一致した。したがって、ホモフタルアルデヒドによる第一アミンの発けい光反応は、2-置換イソキノリニウム誘導体の生成に基づくものと考えられる。

本発けい光反応は、Table I からわかるように、けい光特性によって、おおよそつぎのように3分類できる。すなわち、1) 励起極大波長 340 nm 付近、けい光極大波長 380 nm 付近のもの。これをグループ A とする。2) 励起極大 310 nm と 350 nm 付近、けい光極大 400 nm 付近、のグループ B。および 3) 励起極大 350 nm 付近、けい光極大 500 nm 付近の長波長域にあるグループ C である。

グループ A はベンジルアミンその他の脂肪族第一アミンであり、B にはスルファニルアミドのように主として電子受容性置換基を有する芳香族アミンが、また C にはアニシジンのように主として電子供与性置換基を有

1) 第 11 報; 天野為之, 坂野俊行, 薬誌, 90, 1 (1970).

2) 日本薬学会第 91 年会で発表, 福岡, 1971 年 4 月。

3) Location: Sagisu, Fukushima-ku, Osaka.

4) K.T. Potts, S.R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2675.

する芳香族アミンが属する。

一方、2-置換イソキノリニウム誘導体の酢酸溶液中におけるけい光強度は、溶液中の水含量によって変化した。その挙動はABCの各グループごとに異なり、それぞれIII, IX, XVについてFig. 3に示すとおりであった。しかも、このようなけい光強度に対する水含量の効果の差異は、ホモフタルアルデヒドと第一アミンとの反応液のけい光強度についても同様に観察された (Fig. 4)。

以上のスペクトルによる分類、ならびに生成系に対する溶媒効果の差異を基盤として、ホモフタルアルデヒドによるベンジルアミン、スルファニルアミドおよび

-アニシジンの各けい光定量法をそれぞれつぎのように設定した。

1) ベンジルアミンの定量法

試液 ホモフタルアルデヒド 40 mg を酢酸に溶かして全容を 100 ml とする。

操作法 試料の酢酸溶液 2 ml に試液 2 ml を加えて 60° で 40 分間反応後、水冷して室温にもどし

Fig. 1. Fluorescence Excitation and Emission Spectra of Primary Amine Solutions Reacted with Homophthalaldehyde

—: benzylamine (5×10^{-8} mole/ml), uncorrected
: sulfanilamide (5×10^{-8} mole/ml), uncorrected
 — — —: *p*-anisidine (5×10^{-8} mole/ml), uncorrected

TABLE I. Fluorescence Characteristics of Amine Solutions Reacted^{a)} with Homophthalaldehyde

Amine	Ex. max ^{b)} (nm)	Em. max ^{c)} (nm)	RFI ^{d)}
2-Hydroxyethylamine	341	376	22
<i>n</i> -Butylamine	341	377	18
Benzylamine	341	378	31
Phenethylamine	341	377	22
Aniline	303		
	350	394	30
<i>p</i> -Chloroaniline	318		
	349	396	16
<i>m</i> -Aminobenzoic acid	311		
	346	396	60
<i>p</i> -Aminobenzoic acid	306		
	352	404	48
Sulfanilamide	305		
	352	402	40
<i>m</i> -Nitroaniline	308		
	350	401	2
<i>m</i> -Aminophenol	not detectable		
<i>p</i> -Aminophenol	353	466	0.2
<i>o</i> -Anisidine	349	498	1.3
<i>m</i> -Anisidine	350	523	1.1
<i>p</i> -Anisidine	351	478	6.6
1-Naphthylamine	350	501	4.4
2-Naphthylamine	353	523	13

a) To 2 ml of amine solution (5×10^{-8} mole/ml in AcOH) add. 2 ml of homophthalaldehyde solution (3.6×10^{-8} mole/ml in AcOH). Heat the mixture for 40 min at 60°, and dilute with AcOH to 10 ml.

b) Fluorescence excitation maximum, uncorrected.

c) Fluorescence emission maximum, uncorrected.

d) Relative fluorescence intensities. For comparing fluorescence intensity that of anthracene solution (5×10^{-9} mole/ml) was taken as 100 (at 358/400 nm).

TABLE II. 2-Substituted Isoquinolinium Salts

No.	Compd.		Formula	mp (°C)	Analysis (%)					
	R	X			Calcd.			Found		
					C	H	N	C	H	N
I	CH ₂ CH ₂ OH	picrate	C ₁₇ H ₁₄ O ₈ N ₄	178	50.75	3.51	13.93	50.69	3.59	13.51
II	C ₄ H ₉	picrate	C ₁₉ H ₁₈ O ₇ N ₄	174—176	55.07	4.38	13.52	55.24	4.43	12.93
III	CH ₂ C ₆ H ₅	picrate	C ₂₂ H ₁₆ O ₇ N ₄	167—168	58.93	3.60	12.50	58.65	3.62	12.15
IV	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ ⁴⁾	picrate	C ₂₃ H ₁₈ O ₇ N ₄	157—159	59.74	3.92	12.12	59.91	4.08	11.80
V	C ₆ H ₅ ⁴⁾	picrate	C ₂₁ H ₁₄ O ₇ N ₄	120—122	58.07	3.25	12.90	57.78	3.21	12.88
VI	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	picrate	C ₂₁ H ₁₃ O ₇ N ₄ Cl	159—160	53.80	2.79	11.95	53.92	3.08	11.45
VII	<i>m</i> -COOH C ₆ H ₄	picrate	C ₂₂ H ₁₄ O ₉ N ₄	232—234	55.23	2.95	11.71	55.26	2.80	11.32
VIII	<i>p</i> -COOH C ₆ H ₄	picrate	C ₂₂ H ₁₄ O ₉ N ₄	270	55.23	2.95	11.71	55.13	2.96	11.35
IX	<i>p</i> -SO ₂ NH ₂ C ₆ H ₄	picrate	C ₂₁ H ₁₅ O ₉ N ₅ S	180—182	49.12	2.94	13.64	49.37	3.08	13.39
X	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	picrate	C ₂₁ H ₁₃ O ₉ N ₅	217—218	52.62	2.73	14.61	52.59	2.28	14.27
XI	<i>m</i> -OHC ₆ H ₄	picrate	C ₂₁ H ₁₄ O ₈ N ₄	210—211	56.00	3.13	12.44	56.26	3.26	12.14
XII	<i>p</i> -OHC ₆ H ₄	picrate	C ₂₁ H ₁₄ O ₈ N ₄	198—199	56.00	3.13	12.44	56.26	3.20	12.07
XIII	<i>o</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	picrate	C ₂₂ H ₁₆ O ₈ N ₄	154—155	56.89	3.47	12.07	56.84	3.62	11.83
XIV	<i>m</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	picrate	C ₂₂ H ₁₆ O ₈ N ₄	155—157	56.89	3.47	12.07	56.76	3.47	11.87
XV	<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	chloride ·2H ₂ O	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ NCl	97—99	62.44	5.90	4.55	62.33	5.57	4.02
XVI	1-C ₁₀ H ₇	picrate	C ₂₅ H ₁₆ O ₇ N ₄	224—225	61.98	3.33	11.57	62.04	3.26	11.30
XVII	2-C ₁₀ H ₇	picrate	C ₂₅ H ₁₆ O ₇ N ₄	215—216	61.98	3.33	11.57	62.12	3.46	11.27

酢酸を加えて全容を 10 ml とする。2 時間以内に 343 nm の励起光を用いてみかけのけい光極大波長 (約 380 nm) におけるけい光強度を測定する。ブランク値を差し引き、同時に同条件で求めた標準品による検量線から定量値を算出する。

2) スルファニルアミドの定量法

試液 ホモフタルアルデヒド 5 mg を酢酸に溶かして全容を 100 ml とする。

操作法 試料の 50% 酢酸溶液 4 ml に試液 4 ml を加えて振りまぜる。23±2° で 30 分間反応後、2 時間以内に 304 nm の励起光を用いてみかけのけい光極大波長 (約 404 nm) におけるけい光強度を測定する。ブランク値を差し引き、同時に同条件で求めた標準品による検量線から定量値を算出する。

3) *p*-アニシジンの定量法

試液 ホモフタルアルデヒド 15 mg を酢酸に溶かして全容を 100 ml とする。

操作法 試料の酢酸溶液 4 ml に試液 4 ml を加えて 23±2° で 20 分間反応後、2 時間以内に 350 nm の励起光を用いてみかけのけい光極大波長 (約 478 nm) におけるけい光強度を測定する。ブランク値を差し引き、同時に同条件で求めた標準品による検量線から定量値を算出する。

定量条件の検討

i) **試液の濃度** アミンの濃度を一定とし、定量条件における試薬濃度とけい光強度との関係を求めて Fig. 5 を得た。

各反応溶液のけい光強度はそれぞれ一定の試薬濃度で極大値を示す。これは、反応液中の過剰のホモフタルアルデヒドが生成系に対して消光効果を与えるためであった。このことは定量感度を低下させる原因となるが、検量線の直線性には実用上影響を与えなかったため、それぞれの極大値における濃度を定量条件とした。

ii) **反応条件** 定量条件における反応時間とけい光強度の関係は Fig. 6 に示すとおりであった。ベンジルアミンは 60° 40 分、スルファニルアミドは 23±2° 30 分、*p*-アニシジンは 23±2° 20 分をそれぞれ定量条件として定めた。

Fig. 2. Fluorescence Excitation and Emission Spectra of 2-Substituted Isoquinolinium Derivatives in AcOH

—: 2-benzylisoquinolinium picrate (1×10^{-8} mole/ml), uncorrected
: 2-(*p*-sulfamoylphenyl)isoquinolinium picrate (1×10^{-8} mole/ml), uncorrected
 - · - ·: 2-(*p*-methoxyphenyl)isoquinolinium chloride (1×10^{-8} mole/ml), uncorrected

Fig. 3. Effects of H₂O in AcOH Solution

□—□: 2-benzylisoquinolinium picrate (III)
 ○—○: 2-(*p*-sulfamoylphenyl)isoquinolinium picrate (IX)
 ●—●: 2-(*p*-methoxyphenyl)isoquinolinium chloride (XV)

iii) 安定性 定量条件における各測定液のけい光強度は、室温室内光中で少なくとも2時間は安定であった。

iv) 検量線 定量条件において、ベンジルアミン濃度 1×10^{-10} — 1×10^{-7} mole/ml, スルファニルアミド濃度 1×10^{-11} — 1×10^{-8} mole/ml, *p*-アニシジン濃度 1×10^{-10} — 1×10^{-8} mole/ml の範囲で濃度とけい光強度間に

TABLE III. Fluorescence Characteristics of Isolated 2-Substituted Isoquinolinium Salts (I—XVII)^{a)}

Compd. No.	Ex. max ^{b)} (nm)	Em. max ^{c)} (nm)	RFI ^{d)}
I	340	377	97
II	340	376	97
III	342	378	130
IV	340	378	71
V	309		
VI	346	396	62
VII	314		
VIII	344	397	31
IX	303		
X	347	398	77
XI	306		
XII	348	403	79
XIII	305		
XIV	348	403	45
XV	302		
XVI	349	400	2
XVII	not detectable		
	346	474	5
	346	496	21
		516	
	346	508	17
		522	
	344	477	52
	345	500	75
		519	
	348	507	
		522	104

a) concn.: 1×10^{-8} mole/ml in AcOH

b) fluorescence excitation maximum, uncorrected

c) fluorescence emission maximum, uncorrected

d) Relative fluorescence intensities. For comparing fluorescence intensity that of anthracene solution (5×10^{-8} mole/ml) was taken as 100 (at 358/400 nm).

Fig. 4. Effects of H₂O in Reaction Mixture

□—□: benzylamine (at 343/382 nm)
 ○—○: sulfanilamide (at 304/404 nm)
 ●—●: *p*-anisidine (at 350/475 nm)

Fig. 5. Relationship between Concentration of Homophthalaldehyde and Fluorescence Intensity

—□—: benzylamine (1×10^{-8} mole/ml)
 —○—: sulfanilamide (1×10^{-8} mole/ml)
 —●—: *p*-anisidine (1×10^{-8} mole/ml)

Fig. 6. Relationship between Reaction Time and Fluorescence Intensity

—□—: benzylamine (1×10^{-8} mole/ml), reaction temp. = 60°
 —○—: sulfanilamide (1×10^{-8} mole/ml), reaction temp. = 28°
 —●—: *p*-anisidine (1×10^{-8} mole/ml), reaction temp. = 23°

TABLE IV. Calibration Curves

Amine	Concn. suitable for fluorescence (mole/ml)	Regression equation	Coefficient of variation(%)
Benzylamine	$1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7}$	$y = 7.27x_1 + 6.0$	3.03
	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-8}$	$y = 7.38x_2 + 0.9$	4.61
	$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$	$y = 2.33x_3 + 0.2$	8.49
Sulfanilamide	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-8}$	$y = 8.11x_2 + 0.6$	0.91
	$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$	$y = 7.72x_3 + 0.1$	0.46
	$1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-10}$	$y = 2.96x_4 + 0.8$	12.15
<i>p</i> -Anisidine	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-8}$	$y = 8.39x_2 + 3.9$	1.57
	$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$	$y = 3.76x_3 + 0.3$	6.39

y : fluorescence intensity x : concn. of amine

$x_1 = (\text{mole/ml}) \times 10^8$, $x_2 = (\text{mole/ml}) \times 10^9$, $x_3 = (\text{mole/ml}) \times 10^{10}$, $x_4 = (\text{mole/ml}) \times 10^{11}$

TABLE V. Regression Analysis for Assay of Benzylamine in Mixed Sample Solution

Sample No.	Components in 2 ml of mixed sample solution (mole $\times 10^9$)				Found (mole $\times 10^9$) Benzylamine (Y)
	Benzylamine (X)	<i>p</i> -Anisidine	<i>p</i> -Aminophenol	1-Naphthylamine	
1	1.09	1	1	1	0.70
2	2.18	1	1	1	2.16
3	3.27	1	1	1	3.30
4	4.36	1	1	1	4.36
5	5.45	1	1	1	5.64
6	6.53	1	1	1	7.38
7	7.62	1	1	1	7.61
8	8.71	1	1	1	8.69
9	9.80	1	1	1	10.25
10	10.89	1	1	1	11.06

regression equation: $Y = 1.0485X - 0.165$, $s = 0.29$, c.v. = 3.70%

直線関係が成立した。Table IV に日立 MPF-2A 型分光けい光光度計によって求めた検量線の回帰式とその変動係数を示す。けい光光度計の標準化は各標準液の最高濃度液を用いて行なった。

v) 共存アミンの影響 ベンジルアミンに第三物質としてスルファニルアミド、*p*-アニシジン、*p*-アミノフェノールあるいは1-ナフチルアミンを添加した試料について、それぞれベンジルアミンの定量操作を行なったときのみかけの消光曲線から共存アミンの影響を調べた (Fig. 7)。*p*-アニシジン、*p*-アミノフェノール、1-ナフチルアミンはいずれも試料中等モル以下の共存でベンジルアミン反応液のけい光強度に影響を与えないが、スルファニルアミドは障害しやすい。

同様に、スルファニルアミドに対するベンジルアミンあるいは *p*-アニシジンの影響、および *p*-アニシジンに対するベンジルアミン、フェネチルアミン、*n*-ブチルアミンあるいはスルファニルアミドの影響を求めて、それぞれ Fig. 8 および Fig. 9 を得た。

すなわち、スルファニルアミドの定量条件において、ベンジルアミンは 10 モル比倍量以下、*p*-アニシジンは等モル以下の共存では、スルファニルアミド反応液のけい光強度に影響を与えない。また、*p*-アニシジンの定量条件において、脂肪族第一アミン類はいずれも 10 モル比倍量以下の共存では、*p*-アニシジン反応液のけい光強度に影響を与えないが、スルファニルアミドは障害しやすい。

回帰分析

1) ベンジルアミン ベンジルアミンに *p*-アミノフェノール、*p*-アニシジンおよび 1-ナフチルアミンをそれぞれモル比で約 0.1—1 倍量ずつ添加した合成試料 No. 1—10 (Table V) についてベンジルアミンの定量法を適用した。ベンジルアミンの定量値 Y と既知量 X について回帰分析計算の結果、本定量法はこれらの芳香族

Fig. 7. Quenching Curves in Assay of Benzylamine [Benzylamine] = $2 \times 10^{-5}M$

1: sulfanilamide 2: *p*-anisidine
3: *p*-aminophenol 4: 1-naphthylamine

Fig. 8. Quenching Curves with Benzylamine and *p*-Anisidine in Assay of Sulfanilamide

[Sulfanilamide] = $2 \times 10^{-5}M$

Fig. 9. Quenching Curves in Assay of *p*-Anisidine [*p*-Anisidine] = $2 \times 10^{-5}M$

1: benzylamine 2: phenethylamine
3: *n*-butylamine 4: sulfanilamide

TABLE VI. Regression Analysis for Assay of Sulfanilamide in Mixed Sample Solution

Sample No.	Components in 4 ml of mixed sample solution (mole $\times 10^9$)			Found (mole $\times 10^9$) Sulfanilamide (Y)
	Sulfanilamide (X)	<i>p</i> -Anisidine	Benzylamine	
1	1.00	1	10	0.94
2	2.01	1	10	1.97
3	3.01	1	10	3.01
4	4.02	1	10	4.05
5	5.02	1	10	5.07
6	6.02	1	10	6.04
7	7.03	1	10	7.08
8	8.03	1	10	8.06
9	9.04	1	10	9.00
10	10.04	1	10	9.99

regression equation: $Y = 1.0016 X - 0.010$, $s = 0.05$, c.v. = 0.82%

TABLE VII. Regression Analysis for Assay of *p*-Anisidine in Mixed Sample Solution

Sample No.	Components in 4 ml of mixed sample solution (mole $\times 10^9$)				Found (mole $\times 10^9$) <i>p</i> -Anisidine (Y)
	<i>p</i> -Anisidine (X)	Benzylamine	Phenethylamine	<i>n</i> -Butylamine	
1	1.00	10	10	10	0.91
2	2.00	10	10	10	1.92
3	3.00	10	10	10	3.02
4	4.00	10	10	10	4.11
5	5.00	10	10	10	5.06
6	6.00	10	10	10	6.07
7	8.00	10	10	10	7.82
8	9.00	10	10	10	8.93
9	10.00	10	10	10	9.97

regression equation: $Y = 0.9950 X + 0.010$, $s = 0.10$, c.v. = 1.86%

第一アミンと共存するときのベンジルアミンに対して、変動係数約 4% で正しい定量値を与え得ることを認めた。

2) スルファニルアミド スルファニルアミドにベンジルアミン 1—10 モル比倍量および *p*-アニシジン 0.1—1 モル比倍量を添加した合成試料 No. 1—10 (Table VI) についてスルファニルアミドの定量法を適用した。スルファニルアミドの定量値について回帰分析計算の結果、本けい光定量法はこれらのアミンと共存するときのスルファニルアミドに対して、変動係数約 1% で正しい定量値を与え得ることを認めた。

3) *p*-アニシジン *p*-アニシジンにベンジルアミン、フェネチルアミンおよび *n*-ブチルアミンをそれぞれモル比で 1—10 倍量ずつ添加した合成試料 No. 1—9 (Table VII) について *p*-アニシジンの定量法を適用した。*p*-アニシジンの定量値について回帰分析計算の結果、本けい光定量法はこれらの脂肪族第一アミンと共存するときの *p*-アニシジンに対して、変動係数約 2% で正しい定量値を与え得ることを認めた。

すなわち、ホモフタルアルデヒドは共存する第一アミンの選択的なけい光定量試薬として、有効に利用できることが明らかとなった。

実験の部

装置および測定 けい光測定は日立製分光けい光光度計 MPF-2 型および MPF-2 A 型を使用した。励起光源は牛尾電機製キセノンランプ UXL-150D、受光部は浜松テレビ製光電子増倍管 R106、セルは石英製 10 $\times$ 10 mm の角型セルを用いた。スペクトルの波長はいずれも未補正の値である。

試薬および溶媒 酢酸：試薬特級，homophthalaldehyde⁴⁾；indene から 2-bromo-1-hydroxyhydrindene⁵⁾ を経て得た *trans*-indane-1,2-diol⁶⁾ を四酢酸鉛で酸化して合成した。bp_{0.55} 100—102° (文献値 bp_{0.4} 93°⁴⁾). *Anal.* Calcd. C₉H₈O₂: C, 72.96; H, 5.44; O, 21.60. Found: C, 72.55; H, 5.46; O, 21.58. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: ν_{OH} 3410, ν_{CH} 2830, $\nu_{\text{C=O}}$ 1716, 1686, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1201, ν_{CH} 761. ν_{OH} は蒸留直後 (約 15 分後) においてもわずかながら認められ，Robinson ら⁴⁾ の指摘したように，本品が XVIII と XIX の両型で存在することを示した。

2-置換イソキノリニウム誘導体 (I—XVII) の合成 Robinson ら⁴⁾ の方法に準じて，homophthalaldehyde 0.001—0.002 モルと当モルの 2-hydroxyethylamine, *n*-butylamine, benzylamine, phenethylamine, aniline, *p*-chloroaniline, aminobenzoic acid 類，sulfanilamide, *m*-nitroaniline, anisidine 類，aminophenol 類あるいは naphthylamine 類とを，それぞれ酢酸溶媒中で 5—120 分間反応後，picrate あるいは chloride として合成単離した (Table II).

謝辞 終わりに，元素分析を担当された当研究所の諸氏に感謝します。

5) W.J. Pope, J. Read, *J. Chem. Soc.*, **101**, 758 (1912).

6) H.D. Porter, C.M. Suter, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2025 (1935).