エキヌリンおよび関連化合物の合成研究 (第 3 報¹⁾) ネオエキヌリンの全合成²⁾

井上昭二, 高松 昇,^{3a)} 岸 義人^{3b)}
名城大学薬学部,^{3a)} ハーバード大学化学科^{3b)}

Synthetic Studies on Echinulin and Related Natural Products. III.¹⁾

A Total Synthesis of Neoechinulin²⁾

SHOJI INOUE, NOBORU TAKAMATSU^{3a)} and YOSHITO KISHI^{3b)}

Faculty of Pharmacy, Meijo University^{3a)} and Department of
Chemistry, Harvard University^{3b)}

(Received December 6, 1976)

Total synthesis of neoechinulin (1) was achieved. 4-(3,3-Dimethylallyl)-2-nitroaniline (3) was synthesized from N-(3,3-dimethylallyl)-2-nitroaniline (2) in one step (22% yield) by the acid-catalyzed amino-Claisen rearrangement. The nitroaniline (3) was converted in two steps (45% overall yield) to 5-(3,3-dimethylallyl)-2-iodoaniline (5), which was condensed with copper acetylidyne (7) to afford 2-(1,1-dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)-indole (6) in 94% yield. The indole (6) was synthesized in better overall yield by another route. Neoechinulin (1) was obtained from 6 in two steps (50% overall yield). Based on these results of the condensation reaction between 11 and 12, the stereochemistry of neoechinulin (1) was discussed.

Keywords—total synthesis; neoechinulin; 4-(3,3-dimethylallyl)-2-nitroaniline; acid-catalyzed amino-Claisen rearrangement; 2-(1,1-dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)indole

Casnati ら⁴⁾ はエキヌリンを主アルカロイドとして産する *Aspergillus amstelodami* から新しいアルカロイドの単離に成功し, これをネオエキヌリンと名づけた. 彼らは分解反応と各種スペクトルデータを基にネオエキヌリンの構造を 1 と決定した.⁵⁾ エキヌリンの合成¹⁾ に引き続いて我々はネオエキヌリン (1) の合成を行なったので報告する. ネオエキヌリンのインドール部分はさきに報告した酸触媒アミノクライゼン転位反応⁶⁾ を利用して合成した.

市販の 2-nitroaniline に, 酢酸中酢酸ナトリウム存在下に 3,3-dimethylallyl bromide を反応させ, N-(3,3-dimethylallyl)-2-nitroaniline (2) を 98% 収率で得た. 2 をキシレン中 ZnCl₂ と加熱還流し, 生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離すると 4-(3,3-dimethylallyl)-2-nitroaniline (acetate の mp 62.5—64.0°) (3) が 22% で得られる.⁷⁾ 3 の構造はスペクトルデータ, 特に核磁気共鳴 (PMR) スペクトルから明らかである. 即ち, 3,3-dimethylallyl 基に基づくシグナル [δ : 1.70 (2×3H, broad s), 3.20 (2H, d, $J=7$ Hz), 5.26 (1H, broad t, $J=7$ Hz)] および benzene 環上の 1,2,4 位の関

Chart 1

- 1) 第 2 報: 井上昭二, 高松 昇, 岸 義人, 薬誌, 97, 558 (1977).
- 2) 日本薬学会第 92 年々会 (大阪, 1972 年 4 月) で口頭発表した.
- 3) Location: a) Yagotourayama, Tenpaku-cho, Tenpaku-ku, Nagoya 468, Japan; b) 12 Oxford Street, Cambridge, Mass. 02138, USA.
- 4) M. Barbetta, G. Casnati, A. Pochini, A. Selva, *Tetrahedron Letters*, 1969, 4457; G. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.*, 103, 141 (1973).
- 5) 二重結合の立体化学は未決定.
- 6) 第 1 報: 井上昭二, 高松 昇, 岸 義人, 薬誌, 97, 553 (1977).
- 7) 2 の転位反応を BF₃·etherate 触媒⁸⁾ で試みたが収率の向上は認められなかった.

係にある 3 個のプロトン [δ : 6.97 (1H, d, $J=9$ Hz), 7.26 (1H, d.d, $J=9, 2$ Hz), 7.72 (1H, d, $J=2$ Hz)] が認められる. 次に常法に従って 3 をジアゾ化, つづいてヨウ化カリウム処理すると, 4-(3,3-dimethylallyl)-1-iodo-2-nitrobenzene (4) が通算収率 52% で得られる. 4 の nitro 基を酢酸中, 鉄粉で還元し, 5-(3,3-dimethylallyl)-2-iodoaniline (5) (acetate の mp 90.0—91.5°) を 86% の収率で得た.

ここに合成した 5 は 2-(1,1-dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)indole (6) のよい合成原料と期待される. 即ち, Castro ら⁸⁾ は 2-iodoaniline は cuprous phenylacetylide と反応し, 2-phenylindole を与えると報告している. Plieninger ら⁹⁾ はこの反応を利用して 2-(1,1-dimethylallyl)indole を 36% の収率で合成した. これらの方法に従って 5 とアセチレン銅誘導体, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$ (7)^{9,10)} を反応させ期待した 6 を 94% の収率で得た. この閉環反応の収率は用いる 7 のモル数に依存, 例えば 5 当量の 7 を用いた場合に収率は 94% に向上した. 以上の反応を Chart 2 にまとめた. このルートによれば市販の 2-nitroaniline から 6 の通算収率は約 9% であった.

Chart 2

最近 Plieninger ら⁹⁾ は Corey ら¹¹⁾ により開発された π -アリルニッケル (I) 錯体とハライドとの反応, および前述のアセチレン銅誘導体 (7) を用いるインドール閉環反応を組合わせてエキヌリンに関連したインドール類を合成している. この Plieninger らの方法を利用すると, 6 は酸触媒アミノクライゼン転位を用いたルートよりも高収率に合成出来る. 即ち, 市販の 2-nitroaniline¹²⁾ から 3 段階で通算収率 54% で合成出来る 5-bromo-2-iodoaniline とアセチレン銅誘導体 (7) を反応させるとほぼ定量的に 6-bromo-2-(1,1-dimethylallyl)indole (8) と 2-(1,1-dimethylallyl)-6-iodo-indole (9) が混合物として得られる.¹³⁾ この縮合反応で 2,5-diiodoaniline を用いるとアセチレン体 (10) (37%) が副生し, 著しく収率が低下する. 8 と 9 の混合物は Corey らおよび Plieninger らの方法に従って求めるインドール (6) に 69% の収率で転換出来る. このルートを Chart 3 にまとめた. このルートによれば市販の 2-nitroaniline から, 5 段階, 38% の通算収率で 6 が合成出来る.

2-(1,1-Dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)indole (6) は Vilsmeier-Haack 反応で 2-(1,1-dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)-3-indolecarbaldehyde (11) (mp 110—112°) に変換出来る (90%). 11 と 2,3,5-piperazine-trione (12)¹⁴⁾ を piperidine を含む N-methylmorpholine 中, 70° で 14 hr 加熱 (封管中) した後, 生成物を

8) R.D. Stephens, C.E. Castro, *J. Org. Chem.*, **28**, 3313 (1963); C.E. Castro, E.J. Gaughan, D.C. Owsley, *ibid.*, **31**, 4071 (1966).

9) H. Plieninger, H. Sirowej, *Chem. Ber.*, **104**, 2027 (1971).

10) G. Peiffer, *Compt. Rend.*, **258**, 3499 (1964).

11) E.J. Corey, M.F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2755 (1967).

12) S.D. Dandegaonker, *J. Indian Chem. Soc.*, **42**, 777 (1965).

13) PMR スペクトルから算出した 8/9 の比率は約 5:4 である.

14) M. Bergmann, A. Miekeley, E. Kann, *Z. Phys. Chem.*, **146**, 247 (1925) [*Chem. Abstr.*, **19**, 3255 (1925)].

Chart 3

Chart 4

Fig. 1. IR Spectra of Natural and Synthetic Neoechinulin (KBr).

臭化カリウム (KBr) 錠剤の赤外吸収 (IR) スペクトルを示した。

ネオエキヌリン (1) の二重結合の立体化学については未解決であった。しかしここに報告した 11 と 12 の縮合反応でネオエキヌリン (1) のみが生成した事実はネオエキヌリン (1) の二重結合の立体化学はインドール核と

シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製した。ネオエキヌリン (1) は橙赤色のバンドとして得られ、 $CHCl_3$ から結晶化すると橙赤色針状晶 (mp 237—238°) として単離出来る。ネオエキヌリン (1) の収率は 30% であったが、使用した原料 (11) の約 45% が回収出来るので補正収率は 56% となる。合成ネオエキヌリン (1) は天然ネオエキヌリン¹⁵⁾ とスペクトルデータ (Mass, PMR, IR), 薄層クロマトグラフィー (TLC) の挙動, 融点が全く一致し, かつ混融しても融点降下は認められなかった。Fig. 1 に合成および天然ネオエキヌリン (1) の

15) 第 5 報: 井上昭二, 村田順子, 高松 昇, 永納秀男, 岸 義人, 薬誌, 97, 576 (1977)。

アミドカルボニル基が *trans* であることを示している.^{16,17)}

実験の部

融点はすべて未補正. 各種スペクトルは次の機器で測定した. Mass: 日立 RMU-6E および RMU-7L, 日本電子 JMS-D-100; PMR: Varian A-60, 日本電子 MH-100 および PS-100; IR: 日本分光 IR-A および IR-G. PMR スペクトルの化学シフトは tetramethylsilane (TMS) シグナルからの ppm で表わし, s は singlet, d は doublet, t は triplet, q は quartet, m は multiplet を示す.

N-(3,3-Dimethylallyl)-2-nitroaniline (2)¹⁸⁾ 酢酸 20 ml に酢酸ナトリウム 2.46 g を溶かした溶液に 2-nitroaniline 1.38 g と 3,3-dimethylallyl bromide 4.47 g を加え 60° で 1 hr 加熱攪拌する. 反応液を減圧濃縮し, 残渣に水を加えて ether 抽出. 抽出液を水洗し, Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去. 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane:benzene=3:2) で精製すると赤色油状物 (2) 2.01 g (98%) を得る. Mass Spectrum *m/e*: 206.1051 (M⁺), 191, 147, 138, 77, 69. Calcd. C₁₁H₁₄O₂N₂: 206.1054. PMR (in CDCl₃) δ: 1.77 (2×3H, broad s), 3.88 (2H, d, *J*=7 Hz), 5.33 (1H, broad t, *J*=7 Hz), 6.46—6.90 (2H, m), 7.25—7.56 (1H, m), 7.85 (1H, broad, D₂O 添加により消失), 8.13 (1H, d, *J*=8.5, 2 Hz).

N-(3,3-Dimethylallyl)-2-nitroaniline (2) の酸触媒転位 2 30 g と ZnCl₂ 3.3 g をキシレン 100 ml 中 11 hr 加熱還流する. 反応液を減圧濃縮後, 残渣に 40% NaOH 水 100 ml を加え ether 抽出. 抽出液を水洗, Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去し, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (benzene) で分離, 精製すると赤色油状物 4-(3,3-dimethylallyl)-2-nitroaniline (3) 4.7 g (16%) を得る (原料を 8.1 g 回収, 従って補正収率は 22% である). Mass Spectrum *m/e*: 206 (M⁺), 191, 151, 145, 130, 105. PMR (in DMSO-*d*₆) δ: 1.70 (2×3H, broad s), 3.20 (2H, d, *J*=7 Hz), 5.26 (1H, broad t, *J*=7 Hz), 6.97 (1H, d, *J*=9 Hz), 7.25 (2H, broad, D₂O 添加により消失), 7.26 (1H, d, *J*=9, 2 Hz), 7.72 (1H, d, *J*=2 Hz).

3 の Acetate——3 498 mg と無水酢酸 (Ac₂O) 0.5 g を pyridine 2.5 ml 中で 40 min 加熱還流する. Hexane より再結晶すると mp 62.5—64.0° の黄色リン片状晶となる. Anal. Calcd. C₁₃H₁₆O₃N₂: C, 62.89; H, 6.50; N, 11.28. Found: C, 62.91; H, 6.60; N, 11.19.

4-(3,3-Dimethylallyl)-1-iodo-2-nitrobenzene (4) 3 7.31 g の酢酸 20 ml 溶液に 10° で conc. HCl 6.2 ml を加え, さらに -2° に保ちながら NaNO₂ 2.28 g の水 (4 ml) 溶液を滴下する. 30 min 攪拌後, 次にヨウ化カリウム 5.15 g の水 (3.6 ml) 溶液を徐々に加え, 一夜放置後 ether 抽出. 抽出液を飽和 NaHCO₃ 水で洗い, Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去し, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane:benzene=1:1) で精製すると油状物 (4) 5.80 g (52%) を得る. Mass Spectrum *m/e*: 317 (M⁺), 290, 175, 129, 128. PMR (in CDCl₃) δ: 1.75 (2×3H, broad s), 3.36 (2H, d, *J*=7 Hz), 5.27 (1H, broad t, *J*=7 Hz), 7.10 (1H, d, *J*=8, 2 Hz), 7.66 (1H, d, *J*=2 Hz), 7.90 (1H, d, *J*=8 Hz).

5-(3,3-Dimethylallyl)-2-iodoaniline (5) 酢酸 30 ml に 4 2.50 g を溶かし, 鉄粉 2.5 g を加え 60° まで徐々に加熱後, 60° で 1 hr 加熱攪拌する. 冷後スーパーセルを用いてろ過, ろ液を減圧濃縮後残渣に水を加え 10% NaOH 水で中和し ether 抽出. 抽出液を水洗, Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去し, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (benzene:hexane=2:1) で精製すると油状物 (5) 1.94 g (86%) を得る. Mass Spectrum *m/e*: 287 (M⁺), 260, 232, 145, 144. PMR (in CDCl₃) δ: 1.68 (3H, s), 1.72 (3H, s), 3.18 (2H, d, *J*=7.5 Hz), 3.83 (2H, s, D₂O 添加により消失), 5.25 (1H, broad t, *J*=7.5 Hz), 6.32 (1H, d, *J*=8, 2 Hz), 6.58 (1H, d, *J*=2 Hz), 7.48 (1H, d, *J*=8 Hz).

5 の Acetate——5 74 mg を Ac₂O 0.5 ml 中, 80° で 30 min 加熱攪拌後, 常法にて処理し結晶 82 mg (97%) を得る. Hexane より再結晶すると mp 90.0—91.5° の無色針状晶となる. Anal. Calcd. C₁₃H₁₆ONI: C, 47.43; H, 4.90; N, 4.26. Found: C, 47.57; H, 4.72; N, 4.06.

2-(1,1-Dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)indole (6) 3,3-Dimethyl-1-penten-4-yne(7) 1.88 g と N-methylpiperidine 2.02 g を dimethylformamide (DMF) 14 ml 中, 15 min 攪拌後, ヨウ化銅 (I) 粉末 3.82 g を加え室温で 30 min 攪拌する. 次に 5 1.15 g の DMF 6 ml 溶液を加え 125° で 5 hr 加熱攪拌する. 冷後沈殿物をろ去し, ろ液を減圧濃縮する. 残渣に水を加え ether 抽出. 抽出液を水洗, Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去し, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (benzene) で精製すると油状物 (6) 0.94 g (94%) を得る. Anal. Calcd. C₁₈H₂₃N: C, 85.32; H, 9.15; N, 5.53. Found: C, 85.21; H, 9.15; N, 5.29. Mass Spectrum *m/e*: 253 (M⁺), 238, 226, 170, 169, 69. PMR (in CDCl₃) δ: 1.46 (2×3H, s), 1.75 (2×3H, s), 3.43 (2H, d, *J*=7.5 Hz), 5.09 (2H, ABX 系の AB 部分, *J*=18, 10, 1.5 Hz), 5.40 (1H, broad t, *J*=7.5 Hz), 6.06 (1H, ABX 系の X 部分, *J*=18, 10 Hz), 6.27 (1H, broad s), 6.93 (1H, d, *J*=7.5, 2 Hz), 7.11 (1H, broad s), 7.47 (1H, d, *J*=7.5 Hz), 7.80 (1H, broad, D₂O 添加により消失).

16) C. Gallina, A. Liberatori, *Tetrahedron*, **30**, 667 (1974).

17) Fuganti らは最近 CMR スペクトルデータから cryptoechinulin A に同じ立体化学を帰属している. R. Cardillo, C. Fuganti, D. Ghiringhelli, P. Grasselli, G. Gatti, *Chem. Commun.*, **1975**, 778.

18) ニトロ基が存在した場合は bis 体¹⁾ は得られない.

6-Bromo-2-(1,1-dimethylallyl)indole (8) および 2-(1,1-Dimethylallyl)-6-iodoindole (9) 7 485 mg と N-methylpiperidine 495 mg を DMF 10 ml 中, 15 min 攪拌後, ヨウ化銅 (I) 粉末 950 mg を加え室温で 30 min 攪拌する. 次に 5-bromo-2-iodoaniline¹²⁾ 149 mg を加え 127—130° で 10 hr 加熱攪拌後, 反応液を 6 の合成の場合と同様な方法で処理する. シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane: AcOEt=10: 1) で精製し油状物 (8) と油状物 (9) の混合物 130 mg (99%) を得る. PMR スペクトルから推定した 8/9 の比率は 5:4 である. この混合物を分離することなく次の反応に用いた. Mass Spectrum m/e : 310 [ヨード体 (9) M^+], 264—262 [ブロム体 (8) M^+]. PMR (in $CDCl_3$) δ : 1.40 (2 $\times$ 3H; s), 4.97 (2H, ABX 系の AB 部分, $J=16, 10, 1.5$ Hz), 5.88 (1H, ABX 系の X 部分, $J=16, 10$ Hz), 6.13 (1H, d, $J=2$ Hz).¹⁹⁾

2-(1,1-Dimethylallyl)-6-iodoindole (9) および アセチレン体 (10) 7 194 mg と N-methylpiperidine 396 mg を DMF 10 ml 中, 15 min 攪拌後, ヨウ化銅 (I) 粉末 380 mg を加え室温でさらに 30 min 攪拌する. 次に 3,6-diiodoaniline 345 mg を加え 125° で 9 hr 加熱攪拌後, 反応液を 6 の場合と同様な方法で処理する. シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane: benzene=3: 1) で精製すると溶出順に fraction 1 と fraction 2 の画分を得る.

Fraction 1 は 9 133 mg (42%) を与えた. Mass Spectrum m/e : 311 (M^+), 296, 169, 168, 154. PMR (in $CDCl_3$) δ : 1.44 (2 $\times$ 3H, s), 5.04 (2H, ABX 系の AB 部分, $J=16, 10, 1.5$ Hz), 5.98 (1H, ABX 系の X 部分, $J=16, 10$ Hz), 6.20 (1H, d, $J=1.5$ Hz), 7.24 (1H, d, $J=8$ Hz), 7.32 (1H, d, $J=8$ Hz), 7.60 (1H, s), 7.80 (1H, broad, D_2O 添加により消失).

Fraction 2 はアセチレン体 (10) 103 mg (37%) を与えた. Mass Spectrum m/e : 277 (M^+), 262, 69. PMR (in $CDCl_3$) δ : 1.39 (2 $\times$ 3H, s), 1.44 (2 $\times$ 3H, s), 4.98—5.46 (2 $\times$ 2H, m), 5.77—6.14 (2 $\times$ 1H, m), 6.26 (1H, d, $J=2$ Hz), 7.12 (1H, d, $J=8, 1.5$ Hz), 7.36 (1H, d, $J=1.5$ Hz), 7.43 (1H, d, $J=8$ Hz), 7.81 (1H, broad, D_2O 添加により消失).

2-(1,1-Dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)indole (6) 窒素気流中下で $Ni(CO)_4$ 1 ml に無水 benzene 10 ml と 3,3-dimethylallyl bromide 0.5 ml を加え 60° で 50 min 攪拌後, 過剰の $Ni(CO)_4$ と溶媒を 25° 以下で減圧留去する. 残留物に 8 と 9 の混合物 270 mg の DMF 8 ml 溶液を加え, 60° で 7.5 hr 加熱攪拌する. 冷後反応液を水にあげ, つづいて 10% HCl 50 ml を加え ether 抽出. 抽出液を Na_2SO_4 で乾燥後溶媒を留去し, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane: AcOEt=10: 1) で精製して油状物 (6) 172 mg (69%) を得る. 6 の物理定数は前出の項参照のこと.

2-(1,1-Dimethylallyl)-6-(3,3-dimethylallyl)-3-indolecarbaldehyde (11) DMF 0.6 ml に $POCl_3$ 0.2 ml を 3° で加え 1 hr 攪拌後, 6 189 mg の DMF 0.3 ml 溶液を 5° で加え, 一夜放置後, 35° で 1.5 hr 加熱攪拌する. 次に反応液を 0° に冷却しつつ注意して NaOH 0.7 g の水 (3 ml) 溶液を滴下する. 反応液を 100° で暫時攪拌し, 冷後 ether 抽出. 抽出液を水洗, Na_2SO_4 で乾燥後溶媒を留去し, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ($CHCl_3$) で精製し結晶 (11) 190 mg (90%) を得る. Hexane より再結晶すると mp 110—112° の無色針状晶となる. Anal. Calcd. $C_{19}H_{23}ON$: C, 81.10; H, 8.24; N, 4.98. Found: C, 81.13; H, 8.02; N, 4.79. Mass Spectrum m/e : 281 (M^+), 266, 254, 238, 227, 226, 69. PMR (in $CDCl_3$) δ : 1.59 (2 $\times$ 3H, s), 1.72 (2 $\times$ 3H, s), 3.40 (2H, d, $J=8$ Hz), 5.19 (2H, ABX 系の AB 部分, $J=18, 10, 1.5$ Hz), 5.36 (1H, broad t, $J=8$ Hz), 6.32 (1H, ABX 系の X 部分, $J=18, 10$ Hz), 7.02 (1H, d, $J=8, 2$ Hz), 7.30 (1H, d, $J=2$ Hz), 8.06 (1H, d, $J=8$ Hz), 10.30 (1H, s).

Neoechinulin (1) 11 56 mg に 2,3,5-piperazinetrione (12) 31 mg と無水 Na_2SO_4 100 mg を加え, さらに N-methylmorpholine 0.6 ml と piperidine 0.04 ml を加えて封管中 70° で 14 hr 加熱攪拌する. 反応液を減圧濃縮後, 残渣に水を加えて AcOEt 抽出. 抽出液を Na_2SO_4 で乾燥後溶媒を留去し, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 : AcOEt=5: 1) で精製すると橙赤色結晶 (1) 23 mg (30%, 補正収率 56%) および原料 (11) 26.5 mg を得る. ネオエキヌリン (1) を $CHCl_3$ から再結晶し mp 237—238° の橙赤色針状晶を得た. 合成品は天然ネオエキヌリン (1)¹⁵⁾ とスペクトルデータ (Mass, PMR, IR), TLC の挙動, 融点が完全に一致し, かつ混融しても融点降下は認められなかった. Anal. Calcd. $C_{23}H_{25}O_3N_3 \cdot 1/2CHCl_3$: C, 62.56; H, 5.70; N, 9.31. Found: C, 62.53; H, 5.55; N, 9.33. PMR (in $DMSO-d_6$) δ : 1.44 (2 $\times$ 3H, s), 1.69 (2 $\times$ 3H, s), 3.32 (2H, d, $J=8$ Hz), 4.93 (2H, ABX 系の AB 部分, $J=18, 10, 2$ Hz), 5.21 (1H, broad t, $J=8$ Hz), 5.92 (1H, ABX 系の X 部分, $J=18, 10$ Hz), 6.68 (1H, d, $J=8, 2$ Hz), 7.00 (2 $\times$ 1H, broad s), 7.14 (1H, d, $J=8$ Hz), 9.45 (1H, broad, D_2O 添加により消失), 10.98 (1H, s, D_2O 添加により消失), 11.78 (1H, broad, D_2O 添加により消失). IR cm^{-1} (KBr): Fig. 1 参照.

19) δ : 6.95—7.46 (3H, m), 7.69 (1H, broad, D_2O 添加により消失).