

Pyridoxine 誘導体の合成研究 (第 1 報<sup>1)</sup>) 5-Substituted-3-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methylthiazoline-2-thione 類の合成

伊藤磯雄, 黒柳吉雄, 鈴木健司  
名古屋市立大学薬学部<sup>2)</sup>

Synthetic Studies on Pyridoxine Derivatives. I.<sup>1)</sup> Synthesis of  
5-Substituted-3-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methylthiazoline-2-thiones

ISOO ITO, YOSHIO KUROYANAGI, and KENJI SUZUKI  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University<sup>2)</sup>

(Received October 31, 1974)

A series of pyridoxine derivatives having a thiazolidine ring, thiazoline ring, or thiazolium ring at the 4-position were synthesized. Pyridoxal oxime (II), pyridoxal hydrazone (IV), pyridoxalazine (V), and pyridoxal phenylhydrazone (VI) were reduced to pyridoxamine (III) by zinc powder and acetic acid. 3-(3-Hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-4-pyridyl)methyl-4-hydroxy-4-methylthiazolidine-2-thione (VIII) was synthesized from chloropropanone, carbon disulfide, and III. Hydrolysis of VIII with 10% hydrochloric acid gave thiazoline-2-thione derivative (IX), whose treatment with hydrogen peroxide in 3% hydrochloric acid afforded thiazolin-2-one derivative (XIV). However, treatment of IX with hydrogen peroxide in 20—30% hydrochloric acid yielded a thiazolium derivative (XV).

Schorre<sup>3)</sup> により合成された pyridoxine-5-disulfide が中枢機能障害に有効であると報告されて以来, pyridoxal-5-disulfide<sup>4)</sup> では抗てんかん作用, pyridoxamine-5-disulfide<sup>5)</sup> はモルヒネ様の鎮痛作用が見い出されている。

著者らは環状含イオウ体を置換基に有する pyridoxamine 誘導体の合成とその生理活性に興味をもった。今回は 4 位に thiazolidine 環, thiazoline 環および thiazolium 環を有する化合物を合成し, 若干の知見を得たので報告する。

原料 pyridoxal oxime (II) は Heyl<sup>6)</sup> の方法に準じて pyridoxine hydrochloride (I) に活性二酸化マンガン<sup>7)</sup> を用いて希硫酸中で酸化, これに hydroxylamine を作用させ II を好収率で得た。Testa<sup>8)</sup> は II を亜鉛と酢酸で還元したのち, 硫化水素で亜鉛を除き塩酸で処理して 89% の収率で pyridoxamine (III) の塩酸塩を得たと報告している。この方法を追試した結果, 硫化亜鉛の汙過が困難であり, III に亜鉛が混入して精製困難であった。

著者らは II を亜鉛と酢酸で還元したのち, アンモニア水を用いて水酸化亜鉛を溶解し, 析出する III を容易に分離することができた。III は別に I より pyridoxal hydrazone (IV),<sup>9)</sup> pyridoxal azine (V),<sup>10)</sup> pyridoxal phenyl hydrazone (VI)<sup>11)</sup> を合成し, それぞれ亜鉛と酢酸で還元し, アンモニア水にて前記同様処理して, いず

1) 日本薬学会東海支部例会, 大会で一部発表, 名古屋, 1968 年 7 月。

2) Location: Tanabe-dori, Mizuhoku, Nagoya.

3) G. Schorre, Brit. Patent 927666, 924955 [C.A., 60, 5467<sup>b</sup> (1964)].

4) E. Merck A.G., C.A., 62, 16209<sup>b</sup> (1965).

5) H.G. Kraft, L. Fiebig, R. Hotovy, *Arzneimittel-Forsch.*, 11, 922 (1961).

6) D. Heyl, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3434 (1948).

7) J. Attenburrow, A.F.B. Cameson, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1094.

8) E. Testa, F. Fraua, C.A., 52, 6343 (1958).

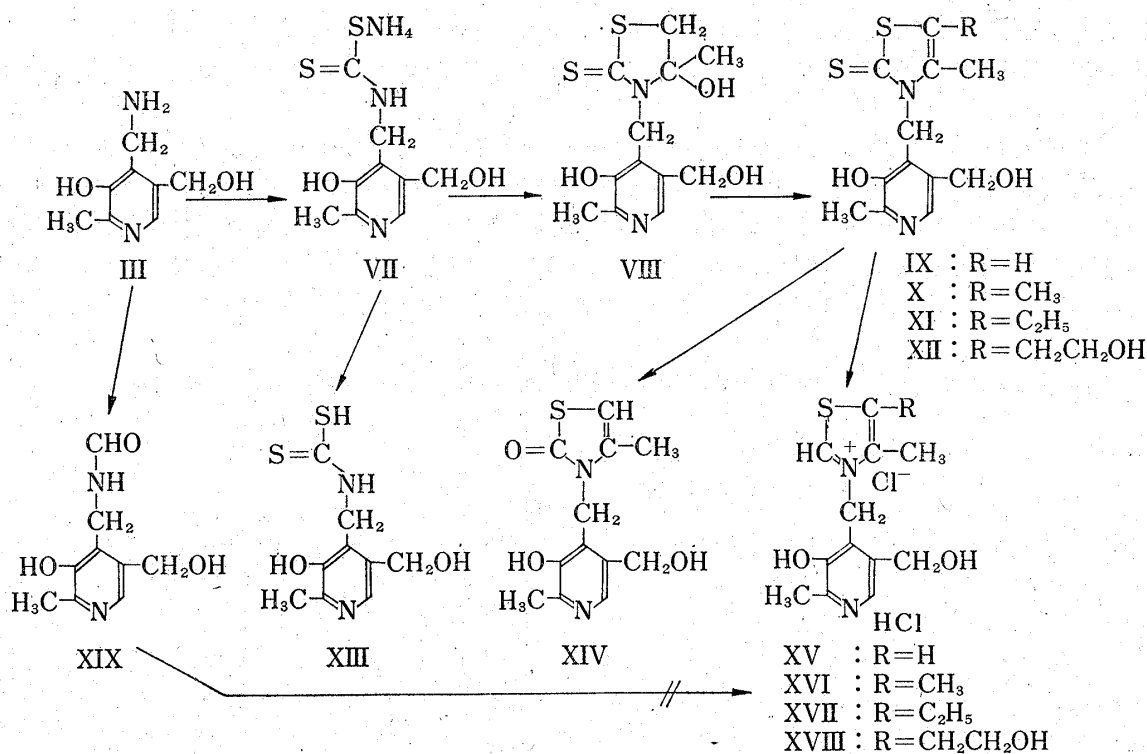
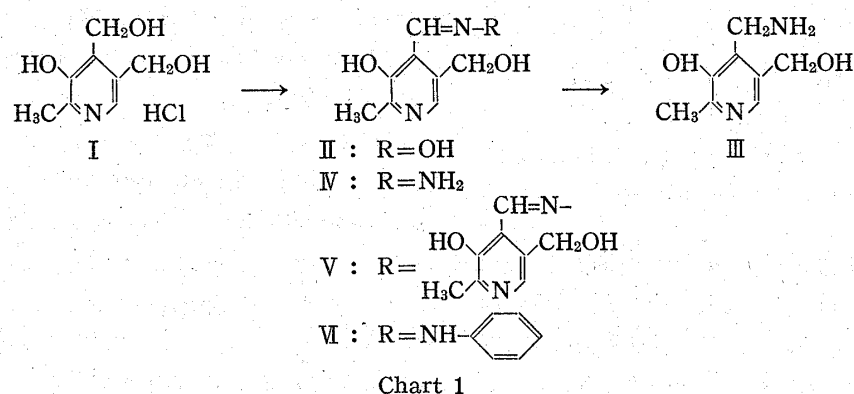
9) 奥村健太郎, 小田達夫, ビタミン, 35, 384 (1967).

10) 奥村健太郎, 小田達夫, ビタミン, 35, 380 (1967).

11) W.H. Melssaac, D.V. Parke, *Biochem. J.*, 70, 688 (1957).

れも III が 77—85% の収率で得られた. VI を還元したとき III とアリニンが得られアセチル化して確認した.

III にアンモニアアルカリ性で chloropropanone, 二硫化炭素を作用させて 3-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-hydroxy-4-methylthiazolidine-2-thione (VIII) を 66% の収率で得た. VIII はフェノール基の検出として 2,6-dichloroquinone chloroimide による呈色 (Gibbs 氏反応<sup>12)</sup>) 陽性, チオケトン基の検出反応 (Grote 氏反応<sup>13)</sup>) が青色を呈することからフェノール水酸基およびチオケトン基の存在が支持された. 赤外線吸収スペクトル (IR) でチオケトン基の吸収が  $1190\text{ cm}^{-1}$  に認められ, ケトンに基づく吸収は認められない. 核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR) ではピリジン核の 2 位のメチル基と thiazolidine 核の 4 位のメチル基のシグナルを 7.65, 8.55  $\tau$  に認め, またピリジン核の 4 位および 5 位のメチレンのシグナルを 5.10, 5.53  $\tau$  に, さらに碓井<sup>14a)</sup> の報告と同じように thiazolidine 核の 5 位メチレンのシグナルを 6.65  $\tau$  に認めた. 紫外線吸収スペクトル (UV) では thiazolidine-2-thione の特異吸収<sup>14b)</sup>  $276\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.11$ ) が認められ,



12) H.D. Gibbs, *J. Biol. Chem.*, **72**, 649 (1927).

13) J. Grote, *J. Biol. Chem.*, **93**, 25 (1931).

14) a) 碓井義郎, 薬誌, **89**, 689 (1969); b) 吉田 茂, 石塚 亘, 薬誌, **74**, 335 (1954).

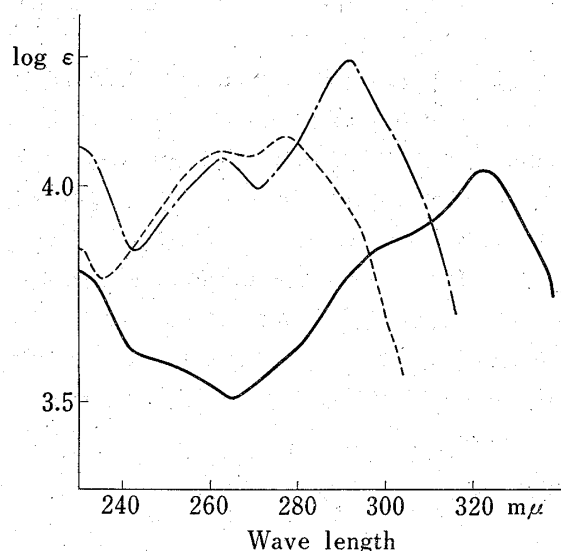


Fig. 1. UV Spectra of VII, VIII, IX in EtOH  
VII: ---- VIII: ..... IX: —

この構造を支持している。VIII の中間体と考えられる ammonium N-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methylthiocarbamate (VII) の合成は, pyridoxamine (III) を二硫化炭素およびアンモニア水と反応させることにより 50% の収率で得られ, VII は室温で放置するだけで硫化水素を放ち徐々に分解する。Gibbs 氏反応で陽性, Grote 氏反応は青色を呈した。UV スペクトルは dithiocarbamate の極大吸収 291 mμ ( $\log \epsilon = 4.30$ ),<sup>15)</sup> NMR スペクトルでは 2.83—4.00  $\tau$  に幅広いアンモニウムシグナルが見られる。Ammonium 塩 (VII) の水溶液に 0.5% HCl を滴下して pH 5.0 にすると dithiocarbamic acid (XIII) を得た。VII にアルコールと chloropropanone を加え少時加温放置して 22% の収率で VIII を得た。

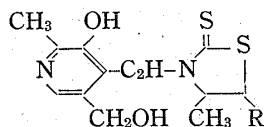
VIII に 10% HCl を加えて加温すると容易に脱水して 3-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methylthiazoline-2-thione (IX) が生成する。

IX は Gibbs 氏反応陽性, Grote 氏反応は青色, IR スペクトルは  $\nu_{C=S}$  1175  $\text{cm}^{-1}$  を認め, UV スペクトルは 321 mμ ( $\log \epsilon = 4.04$ ) に極大吸収を示し, VIII の 276 mμ より 45 mμ 長波長へシフトしており芳香性が増したことを示唆している。一般に thiazoline-2-thione 体の UV スペクトルは 323 mμ<sup>14b)</sup> に極大吸収があり, IX もこれによく一致する。NMR スペクトルは, VIII の thiazolidine 環の 5 位メチレン基と 4 位水酸基のシグナルは消失し, 新たに 5 位メチン基 (3, 33  $\tau$ ) のシグナルを示した。

III より直接 IX を得るため, III にメタノール溶液に chloropropanone, アンモニア水および二硫化炭素を加え室温に放置後, 塩酸処理して 71% の収率で IX を得た。Chloropropanone の代りに, 他の  $\alpha$ -haloketone を用いて X, XI, XII を得た。

Thiazoline-2-thione 体 (IX) より thiazolium chloride 体を得る目当て 3% 塩酸中過酸化水素を作用させたところ, 反応液からイオウが析出し, この溶液を処理すると 3-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methylthiazolin-2-one (XIV) 86% 収率で得られた。XIV は Gibbs 氏反応陽性, Grote 氏反応陰性であり, 金属ナトリウム熔融によるイオウの検出は陽性であった。IR スペクトルは  $\nu_{C=O}$  が 1698  $\text{cm}^{-1}$  に, UV スペクトルは 281 mμ ( $\log \epsilon = 3.77$ ) に極大吸収が認められ, NMR スペクトルも XIV の構造を

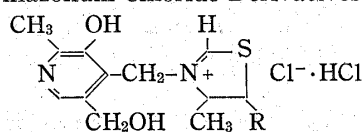
TABLE I. 5-Substituted Thiazoline-2-thione Derivatives IX, X, XI and XII



| Compd. No. | R                                  | mp (°C) (decomp.) | Yield (%) | Formula                                                                      | Analysis |      |      |       |      |       |
|------------|------------------------------------|-------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------|----------|------|------|-------|------|-------|
|            |                                    |                   |           |                                                                              | Calcd.   |      |      | Found |      |       |
|            |                                    |                   |           |                                                                              | C        | H    | N    | C     | H    | N     |
| IX         | H                                  | 193—194           | 71.4      | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 51.11    | 5.00 | 9.93 | 50.82 | 5.12 | 10.19 |
| X          | CH <sub>3</sub>                    | 202—203           | 33.9      | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 52.75    | 5.45 | 9.46 | 52.96 | 5.50 | 9.20  |
| XI         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 204—205           | 32.3      | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 54.24    | 5.85 | 9.04 | 54.10 | 5.74 | 8.98  |
| XII        | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 227—228           | 70.6      | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 51.58    | 5.57 | 8.59 | 51.28 | 5.83 | 8.76  |

15) H.P. Koch, *J. Chem. Soc.*, 1949, 401.

TABLE II. 5-Substituted Thiazolium Chloride Derivatives XV, XVI, XVII and XVIII



| Compd. No. | R                                  | mp (°C)<br>(decomp.) | Yield (%) | Formula                                                                         | Analysis |      |      |       |      |      |
|------------|------------------------------------|----------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------|----------|------|------|-------|------|------|
|            |                                    |                      |           |                                                                                 | Calcd.   |      |      | Found |      |      |
|            |                                    |                      |           |                                                                                 | C        | H    | N    | C     | H    | N    |
| XV         | H                                  | 204—205              | 39.8      | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S | 44.62    | 4.99 | 8.67 | 44.61 | 4.85 | 9.46 |
| XVI        | CH <sub>3</sub>                    | 198—199              | 76.7      | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S | 46.33    | 5.38 | 8.31 | 46.19 | 5.51 | 8.56 |
| XVII       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 192—193              | 61.4      | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S | 47.90    | 5.74 | 7.98 | 47.69 | 5.93 | 7.89 |
| XVIII      | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 190—191              | 19.5      | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S | 45.82    | 5.49 | 7.63 | 45.79 | 5.40 | 7.84 |

支持している。Thiazolium 体ができずに単にイオウの脱離するのは塩酸濃度が低いためチオール化が進まなかったためと思われる。

そこで IX を 20—25% 塩酸に溶かし過酸化水素で酸化し、目的物 3-(2-methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methylthiazolium chloridehydrochloride (XV) を得た。XV は Grote 氏反応陰性であるが、金属ナトリウム法によるイオウの検出は陽性であった。同様にして XVI, XVII, XVIII を得た。

XV の別途合成を試み、III をギ酸と加熱すると 43% の収率で N-formyl 体 (XIX) を得、III に室温中 acetoformic anhydride を作用しても 64% の収率で XIX を得た。XIX に chloropropanone と硫化水素を作用させて XV を得んとしたが分解著しく単離できなかった。

### 実験の部<sup>16)</sup>

**Pyridoxal Oxime (II)** Pyridoxine hydrochloride (I) 70 g を水 700 ml に溶かし活性二酸化マンガン<sup>7)</sup> 56 g を加え攪拌下 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 45 g を滴下後、40—50° 2 時間攪拌。この溶液に CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O 140 g および NH<sub>2</sub>OH·HCl 37 g を加え、水浴上 10 分加温、析出する結晶を濾取。エタノールより再結晶して mp 224.5—225.5° (decomp.) 白色針状晶 (II) 57.6 g (80.0%)<sup>6)</sup> を得た。

**Pyridoxamine (III)** 原料 (II, IV, V, VI 何れも同様に) を AcOH 150 ml に溶かし、攪拌下 40—50° に加温し、亜鉛末 20 g を 1 時間に加え後、3 時間攪拌する。未反応の亜鉛末および沈殿物を濾去し AcOH 20 ml で洗い、洗液と濾液を合し減圧濃縮。残った油状物を氷冷下 25% NH<sub>4</sub>OH 水で中和し、さらに 20 ml を追加放置して析出する結晶を濾取。氷冷水で洗い、エタノールより再結晶して無色針状晶 (III), 8.5 g (92.4%)<sup>8)</sup> mp 192—193° (decomp.) を得た。

**Ammonium N-(2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyldithiocarbamate (VII)** III 1.6 g をエタノール 40 ml に溶かし 25% NH<sub>4</sub>OH 水 2 ml と CS<sub>2</sub> 0.8 g を加え室温一夜放置後、20 ml に減圧濃縮、析出する結晶を濾取。淡黄色柱状晶 (VII) mp 111—113°, 1.3 g (50.0%) を得た。Anal. Calcd. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C, 41.41; H, 5.79; N, 16.10. Found: C, 41.77; H, 6.03; N, 15.82. UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 291 (4.30), 263 (4.07). NMR (DMSO)  $\tau$ : 2.83—4.00 (4H, broad, NH<sub>4</sub>), 7.69 (3H, singlet, -CH<sub>3</sub>), 5.38 (2H, singlet, CH<sub>2</sub>-O), 5.23 (2H, doublet,  $J=4.5$  cps, CH<sub>2</sub>-N), 2.17 (1H, singlet, Ar-H), 1.5 (1H, broad, NH).

**3-(2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)-methyl-4-hydroxy-4-methylthiazolidine-2-thione (VIII)** III 1.6 g を MeOH 20 ml に溶かし chloropropanone 0.9 g, 25% NH<sub>4</sub>OH 水 1.4 ml および CS<sub>2</sub> 0.9 g を加え攪拌下一夜放置し沈殿物を濾去、濾液を 5 ml に濃縮、冷後析出する結晶を濾取、熱湯より再結晶して mp 140—141° (decomp.) の淡黄色針状晶 (VIII) 2.0 g (66.7%) を得た。Anal. Calcd. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 45.28; H, 5.69; N, 8.81. Found: C, 45.14; H, 5.71; N, 8.85. IR cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{C=S}}$  1190 (KBr). NMR (DMSO)  $\tau$ : 5.10 (2H, singlet, N-CH<sub>2</sub>), 5.28 (2H, singlet, S-CH<sub>2</sub>), 5.53 (2H, singlet, -CH<sub>2</sub>O), 6.65 (2H, singlet, H<sub>2</sub>O), 8.55 (3H, singlet, 4-CH<sub>3</sub>), 7.65 (3H, singlet, 2-CH<sub>3</sub>), 7.56 (1H, singlet, 4-OH), 2.24 (1H, singlet, 6-CH).

**3-(2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)-methyl-4-methylthiazoline-2-thione (IX)** Method 1—VIII 3.0 g を 10% HCl 50 ml に溶かし水浴上 15 加温し、冷後 10% NaOH で中和して析出する結晶を

16) 融点はすべて未補正。NMR スペクトルは日本電子 C-60H 型高分解能核磁気共鳴分光器により TMS を内部標準として測定。IR スペクトルは日本分光 RA-2 型赤外分光々度計で測定。

ろ取, 希エタノールより再結晶して mp 193—194° (decomp.) 無色針状晶 (IX) 2.4 g (85.1%) を得た. IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$  1175 (KBr). NMR (DMSO)  $\tau$ : 3.33 (1H, quartet,  $J=1.2$  cps, S-CH=), 4.47 (2H, singlet, N-CH<sub>2</sub>), 5.45 (2H, singlet, CH<sub>2</sub>-O), 7.86 (3H, doublet,  $J=1.2$  cps, 4-CH<sub>3</sub>), 7.63 (3H, singlet, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.02 (1H, singlet, Ar-H). (Table 1 参照).

Method 2—III 3.2 g をエタノール 60 ml に溶かし, chloropropanone 1.8 g, 25% NH<sub>4</sub>OH 2.8 ml および CS<sub>2</sub> 2.0 g を加え室温中一夜放置後エタノールを減圧留去, 残った油状物に 10% HCl 30 ml を加え水浴上 15 分間加温炭末処理し, 冷後 10% NaOH で中和し析出する結晶をろ取, 希エタノールより再結晶して mp 192—193° (decomp.) の無色針状晶 (IX) 4.0 g (71.4%) を得た. 反応試薬 chloropropanone の代りに, それぞれ 3-chloro-2-butanone, 3-chloro-2-pentanone および 3-chloro-4-oxopentylacetate を用いて化合物 (X, XI, XII) を合成した. (Table I 参照).

**N-(2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methylthiocarbamic Acid (XIII)** VII 500 mg を水 20 ml に溶かし, 0.5% HCl を滴下し pH 5 にして析出する結晶をろ取, この結晶を 5% NH<sub>4</sub>OH 水に溶かし, ろ過, 0.5% HCl で pH 5 にして析出する無色葉状晶 (XIII) 350 mg (75.0%) mp 158—161° を得た.

*Anal.* Calcd. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 44.30; H, 4.96; N, 11.48. Found: C, 44.50; H, 5.35; N, 11.64. IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$  1200 (KBr).

**3-(2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methyl-5-Substituted Thiazolium Hydrochloride (XV, XVI, XVII, XVIII) の一般合成法** Thiazoline-2-thione 体 (IX, X, XI, XII) 0.002 mole を 30% HCl 15 ml に溶かし, 氷冷下 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 mg を滴下し 10 min 攪拌後, 水 10 ml を加え, 水浴上で加温しながら白沈がでなくなるまで, 飽和 BaCl<sub>2</sub> 水溶液を加え, 析出した BaSO<sub>4</sub> をろ去, 母液を濃縮乾固し, 残渣を熱 EtOH 5 ml で 2 回抽出し, エーテル 3 ml を加えて放冷, 冷後析出した結晶をろ取, EtOH-ether より再結晶し無色針状晶 (XV, XVI, XVII, XVIII) を得た. XV は Grote 氏反応陰性, 金属 Na 溶解によるイオウの反応陽性. NMR (DMSO)  $\tau$ : 4.07 (2H, singlet, >V-CH<sub>2</sub>), 5.29 (2H, singlet, 5-CH<sub>2</sub>-O), 7.28 (3H, singlet, Ar-CH<sub>3</sub>), 7.31 (3H, singlet, 4-CH<sub>3</sub>), 1.87 (1H, multiplet, 5=CH-). (Table II 参照).

**3-(2-Methyl-3-hydroxy-5-hydroxymethyl-4-pyridyl)methyl-4-methylthiazolin-2-one (XIV)** IX 5.6 g を 3% HCl 100 ml に溶かし, 氷冷下 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.0 g を加え 30 分攪拌後析出したイオウをろ去, 母液を減圧乾固し残渣を水 30 ml に溶かし NaHCO<sub>3</sub> で中和し析出する結晶をろ取, 希エタノールより再結晶して mp 164—166° の無色プリズム晶 (XIV) 4.6 g (86.8%) を得た. *Anal.* Calcd. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S: C, 54.18; H, 5.31; N, 10.53. Found: C, 54.09; H, 5.52; N, 10.48. IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1698 (KBr).

**2-Methyl-3-hydroxy-4-formylaminomethyl-5-hydroxymethylpyridine Hydrochloride (XIX)** Method 1—III 1.6 g を 99% HCOOH 20 ml に溶かし, 油浴上 20 時間還流した後, HCOOH を減圧留去, 残渣に水 10 ml を加え CHCl<sub>3</sub>-EtOH (2:1) 10 ml で 3 回抽出し, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後留去, 残渣を EtOH 10 ml に溶かし, 乾燥 HCl ガスを通じ炭末処理しエーテル 3 ml を加え冷後析出する結晶をろ取. EtOH-ether より再結晶して mp 204—205° (decomp.) の無色プリズム晶 (XIX) 1.0 g (43.5%) を得た. *Anal.* Calcd. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl: C, 46.49; H, 5.63; N, 12.05. Found: C, 46.59; H, 5.80; N, 11.89. IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1642 (KBr).

Method 2—Ac<sub>2</sub>O 16 ml を氷冷し, 99% HCOOH 30 ml を少しずつ加え 20 分後 50° に 10 分加温し, 氷冷下 III 2.0 g を加え室温中一夜放置. 減圧濃縮し, method 1 と同様に処理し mp 203.5—204° (decomp.) の無色プリズム晶 (XIX) 1.8 g (64.3%) を得た.

**謝辞** 本研究に当たり元素分析を施行された本学分析センターの諸氏および原料の提供など御鞭撻を賜った株式会社三和化学研究所に感謝する.