総 説

含水酸化ジルコニウムの触媒への利用

松下 肇・柴垣 真・高橋 京子

日本たばこ産業株式会社生命科学研究所

(〒227 横浜市緑区梅ヶ丘 6-2)

Application of Hydrated Zirconium Oxide to Catalyst

Hajime MATSUSHITA, Makoto SHIBAGAKI, and Kyoko TAKAHASHI

Life Science Research Laboratory, Japan Tobacco, Inc.

(6-2 Umegaoka, Midori-ku, Yokohama-shi, 〒227)

Zirconium oxide is stable and has been rarely used as a material for catalyst except for a carrier. Recently, some high catalytic activities of the hydrated zirconium oxide have been found.

It catalyzes esterification, amidation, and acetalization. It also catalyzes a reduction of carboxylic acids to aldehydes with hydrogen gas. Ketones, aldehydes, carboxylic acids, esters, and nitriles are readily reduced to the corresponding alcohols with 2-propanol. It is worthy of remark because it implies an extension of the so-called Meerwein-Ponndorf-Verley reduction. The surface acidity of the oxide is weak and the reaction is applicable to acid-sensitive compounds.

1 はじめに

ジルコニウムは4d系列に属する遷移金属であるが、原子価は四価が極めて安定であって、その原子価の変性は低い。また酸化物については、Zr-O結合の標準生成熱、解離エネルギーが共に大きく、酸化還元に関与しにくい性質をもっている。表面の酸塩基性も低い¹⁾。ジルコニウム酸化物はこのような理由のため、熱的にも化学的にも非常に安定である。その用途の大部分は耐熱材料、鋳物、セラミックス原料であって、触媒として利用される例は担体の場合を除けば他の金属酸化物に比較して極めて少ない。しかしながら、最近になって比較的低温域で熱処理されたジルコニウム酸化物は興味深い触媒作用を示すことが明らかにされてきている。以下に我々のあげてきた成果を含めて、そのいくつかを紹介する。

2 含水酸化ジルコニウムの性質

ジルコニウム塩水溶液にアルカリを加えていくと、白色のゲル状沈殿が生ずる。濃度にもよるが、沈殿はかな

り低いpH領域から生成しはじめ、溶液が中性になる前に完了する。その構造は明らかではないが、 $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$, $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, $[ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O]_m$ などの組成が提唱されている。アルカリを加えるに従い、OHの置換と、OH結合部分の脱水によるZr-O-Zr結合の生成によって、三次元的網目構造をもつ無機ポリマーになる。

生成した沈殿を汙過して得られるケーキ状のゲルを乾燥すると、半透明で非晶質の固体となる。含水酸化ジルコニウムと呼ばれるのは、加熱することによりオキソ結合の生成などに基づく水分子や自由水、結合水の脱離が観測されるため、外見上、水を含むとみなされるからである。含水酸化ジルコニウムは一定の含水組成をもたず温度や水蒸気圧などによってその組成を異にし、物理的、化学的性質も変化する。たとえば、500℃の加熱処理をするとイオン交換性は低下する反面、酸やアルカリに対する安定性は著しく向上する²⁾。

80℃にて乾燥した含水酸化ジルコニウムを一定の温度で加熱した時の重量の経時変化を調べると、図-1に示すようになる。

110℃及び180℃では、吸着した水の脱離に相当する急激な重量減があり、その後さらにゆるやかな重量減少が続く。これに対して300℃以上では、吸着水の脱離と共に表面水酸基からの脱水が加熱後速やかに起こっている。触媒反応は固体表面の水酸基が完全に除去されてい

図-1 含水酸化ジルコニウムの熱処理による重量変化

ない約 600℃ 以下の温度域で主として起きる。

3 アルコールを水素源とする還元反応

含水酸化ジルコニウムは 2~3 meq/g 程度のアルコール吸着能力をもち、これを水素源としてアルデヒドやケトン還元し、対応する第一級または第二級アル

コールを与える³⁾。反応は室温でもゆるやかに進行する。同様な現象は絶乾状態に近いアルミナでも認められる⁴⁾が、含水酸化ジルコニウムの方が外気水分による失活の影響を受けにくく、触媒活性も高い。ケトンよりアルデヒドの方がはるかに還元されやすく、また立体的に混みあっていない部分のカルボニル基は還元されやすい。置換基効果も受け、電子的に不足しているカルボニル基は還元されやすい⁵⁾。これらの性質は、含水酸化ジルコニウムを触媒とすればレジオセレクトィブ、ケモセレクトィブな還元ができる可能性を示している。

反応はカルボニル濃度、アルコール濃度、触媒量についてそれぞれ一次である。これはアルミニウムイソプロポキシドにカルボニル化合物が配位し、環状中間体を経由する Meerwein-Ponndorf-Verley 還元と酷似したメカニズムであることを示している。すなわち、含水酸化ジルコニウムの表面上でジルコニウムアルコラートが生成し、カルボニルへの H⁻ の移動のなかだちを行っている⁶⁾。

Cat: 含水酸化ジルコニウム

新山及び越後谷らは、SiO₂-MgO 系の触媒上でのアルコールのケトンによる脱水素反応は固体表面の酸量と塩基量の存在比が反応速度に影響を与えることから、酸点にケトン、塩基点にアルコールが配位して、Meerwein-Ponndorf-Verley 還元と同様なメカニズムが存在していることを述べた⁷⁾。

キノンも還元される⁸⁾。このように不揮発性の生成物

の場合には、反応終了後に触媒を汙別した後に溶媒を留去するだけで、充分な純度の目的物を取り出すことができ、不均一触媒反応の長所を生かすことができる。

含水酸化ジルコニウムを流通式の固定床触媒に使うと液相反応に比較して温度調節や接触時間の制御が可能となるため、変換率や選択性を高めることができる。液相反応では還元できなかったショウノウでもボルネー

表-1 含水酸化ジルコニウム上でのアルコールによるケトン、アルデヒド、キノンの還元^{a)}

反 応 物	触媒 (g)	反応条件	還元収率 (%)
ブタナール	1	還流 6 h	93
シクロヘキサンカルバルデヒド	1	還流 6 h	99
ベンズアルデヒド	1	還流 6 h	98
trans-2-ヘキセナール	1	還流 6 h	92
シクロヘキサノン	2	還流 2 h	99
アセトフェノン	2	還流 6 h	77
4-メチル-2-ペンタノン	2	還流 20 h	68
3-クロロ-2-ブタンオン	2	還流 6 h	98
アセトフェノン	1	気相; 150℃	98
2-ヘキサノン	1	気相; 200℃	97
ショウノウ	1	気相; 150℃	64
2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン ^{b)}	2	還流 2 h	100
ナフトキノン ^{b)}	2	還流 2 h	93
6-プロモ-2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン ^{b)}	2	還流 2 h	95

a) 液相反応: 反応物 5 mmol, 2-プロパノール 10 mL; 気相反応: 反応物 0.1 M (2-プロパノール溶液), 供給量 10 mL/h

b) 反応物 2 mmol

ル, イソボルネオールに変換される⁹⁾。

アルデヒドやケトンのかわりにカルボン酸, 又はエステルを, 2-プロパノールを水素源として一段階で第一

級アルコールに還元することができる¹⁰⁾。カルボン酸やエステルの還元方法は他にもあるが, 含水酸化ジルコニウムのような単純な固体触媒上で, アルコールを水素源とすることにより高い収率で還元できることは興味深い。セリウム, アルミニウム, 鉄, ニオブ, チタン, マグネシウムの酸化物, ゼオライト, シリカゲルにはこのような触媒活性は認められていない。反応は300℃に加熱した固定触媒層にカルボン酸, 又はエステルと2-プロパノールとを通過させることで行。メカニズムの検討はされていないが, 無極性溶媒中でカルボン酸もアルコールも含水酸化ジルコニウムに強く吸着されることから, 両方の吸着種が触媒表面上で協奏的にH⁺の授受を行っていると考えられる。

ニトリルもカルボン酸やエステルの還元と同様な反応

条件下で第一級アルコールまで変換される¹¹⁾。含水酸化ジルコニウムはニトリルと親和性はないので, 活性化したアルコールとの間でイミノエーテルの生成など複雑なプロセスを経由し, H⁺の授受を行っているのであろう。接触還元ではアミン, 金属水素化物による還元ではアルデヒドが得られるが, 一段階でアルコールまで還元できる方法は少ない。

アルコールからの水素移動による還元反応では, 既に述べた Meerwein-Ponndorf-Verley 還元が有名であ

表-2 含水酸化ジルコニウム上でのアルコールによるカルボン酸またはエステルの還元

反 応 物	転換率 (%)	還元収率 (%)
ヘキサノ酸	100	81
シクロヘキサノカルボン酸	100	95
ピバル酸	100	98
p-トルイル酸	100	31
アダマンタンカルボン酸	89	53
シクロヘキサノカルボン酸 エチル	100	92

触媒, 2.0 g; 反応物, 0.2 M (2-プロパノール溶液); 供給量 5 mL/h

表-3 含水酸化ジルコニウム上でのアルコールによるニトリルの還元

ニトリル	変換率 (%)	収率 (%)
98	72
92	78
98	93
89	80
98	63

触媒, 2.0g; 反応温度, 300℃; ニトリル, 0.2M (2-プロパノール溶液); 供給量, 5 mL/h

るが¹²⁾, 触媒として多量のアルミニウムイソプロポキシドが必要であること, 反応後の処理が煩雑であること, 触媒の保存性が悪いことなどの欠点があるため, 現在, 実用になっている例はない。代替法として, ジルコノセンジヒドリド¹³⁾, ラネーニッケル¹⁴⁾, 乾燥アルミナ⁴⁾などを触媒とするアルコールからの水素移動反応が報告されているが, 使いやすく, 高活性で保存性がよいこと, あと処理の容易さや繰り返し使用が可能なことなどの点から, 含水酸化ジルコニウムが最もすぐれている。

4 アルコール以外の水素源を利用した還元

含水酸化ジルコニウムは高温で熱処理されて安定な結晶状態になると, 水素ガスによる還元は極めて困難になる。ところが低温で熱処理された含水酸化ジルコニウムは部分的に還元される。ブタジエンの水素化に対する活性も低温で熱処理された含水酸化ジルコニウムでは認められるが, 800℃まで加熱すると失活する¹⁵⁾。このように低温域で熱処理した含水酸化ジルコニウムは水素ガスと反応し, 特異な還元活性を発揮する。芳香族カルボン酸類の直接水素化によるアルデヒド類の製造¹⁶⁾や, 一酸化炭素の還元¹⁷⁾はその例である。芳香族カルボン酸は300~400℃に加熱した触媒層に水素ガスと共に通すことによって, 高い変換率と選択率でアルデヒドに変換される。この反応は芳香族のみにとどまらず, 脂肪族, 脂環式アルデヒド, 複素環式アルデヒドの製造にも基本的には応用可能である。一酸化炭素の還元によるメタノール, ジメチルエーテル, イソブテンの選択的生成が報告されている。

この還元反応では, 水素分子が含水酸化ジルコニウム上でどのような解離吸着をしているのか興味がある。200℃で含水酸化ジルコニウムを水素ガスにさらすと,

表面に OH の生成していることが、赤外スペクトルで認められる¹⁸⁾。しかし、Zr-H の存在は確認されておらず、酸化亜鉛の表面で起こっているような Zn-H と Zn-OH が生成するヘテロリティックな解離吸着について、含水酸化ジルコニウム表面でも同様であるのか結論は出せない。

ギ酸によっても、カルボン酸はアルデヒドに還元され

る¹⁹⁾。この反応は、二酸化マンガンを二酸化チタンでも触媒されるが、含水酸化ジルコニウムも高い活性を示す。

5 エステル化、アミド化、アセタール化

エステル化に利用される固体触媒は、酸、特に超強酸である場合が多く、Nafion H、硫酸イオンを担持後熱処理したジルコニウムやチタニア、ニオブ酸など非常に多くのものが知られている。これらには利点と共に、酸による副反応を引き起こす欠点もある。たとえば、Nafion H を触媒とするとベンジルアルコールは重合を起こす。またアルコールは一般に脱水を起こす傾向があり、特にアルコール過剰の条件下では使いにくい。含水酸化ジルコニウム触媒はエステル化反応に対して極めて高い活性

を示す上、従来の固体酸触媒のもつ欠点のないことは興味あることである²⁰⁾。これは、その表面の酸性が弱いという物性 ($H_0 \leq -8.2$ で 0 , $H_0 \leq -5.6$ で 8×10^{-6} , $H_0 \leq -3.0$ で 5×10^{-4} , $H_0 \leq 1.5$ で 1.4×10^{-3} mmol/g) にもとづく。その高い活性は、Meerwein-Ponndorf-Verley 還元にみられたような触媒表面の金属アルコール、または酸点、塩基点の関与する協奏反応からもたらされるもので、単純な酸触媒反応でないことを示している。

速度論的検討では、律速段階はカルボン酸、アルコールの吸着であり、反応速度は触媒量、アルコール濃度それぞれに対して一次に比例し、カルボン酸の濃度に対しては反比例する。カルボン酸の吸着力が大きすぎて、アルコールの吸着が妨げられていることを示している。

カルボン酸、アルコールが立体的に混みあっていると反応に著しい影響が表れるが、これは反応が固体表面で行われているからである。

反応は液相のみでなく、気相でもオートクレーブ中で

表-4 含水酸化ジルコニウムを触媒とするエステル化反応

反 応 物	反 応 条 件		収 率 (%)
(0.1 M)	C ₂ H ₅ OH	200°C	100
(0.1 M)	C ₂ H ₅ OH	200°C	97
(0.1 M)	C ₂ H ₅ OH	200°C	100
(0.1 M)	(0.1 M)	200°C	93
(0.1 M)	CH ₃ COOC ₂ H ₅	200°C	96
(0.1 M)	CH ₃ COOC ₂ H ₅	190°C	93
(0.1 M)	CH ₃ COOC ₂ H ₅	200°C	1
(2 mmol)	C ₂ H ₅ OH (0.1 mol)	還流 5 h	100
(2 mmol)	C ₂ H ₅ OH (0.1 mol)	還流 5 h	87
CH ₃ COOH (31 mmol)	(13 mmol)	還流 5 h ^{a)}	65
(2 mmol)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (60 mmol)	還流 5 h	44
(10 mmol)	CH ₃ OH (0.74 mol)	210°C ^{b)}	95
CH ₃ COOH (0.35 mol)	(10 mmol)	200°C ^{b)}	96
(10 mmol)	(127 mmol)	200°C ^{b)}	99
(10 mmol)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (0.2 mol)	180°C ^{b)}	75

a) 触媒, 2.0g: (気相反応)供給量10mL/h. b) オートクレーブ中反応 2 h

c) 触媒, 1.0g

も行うことができる。アルコールは第一級、第二級、第三級のいずれでもよい。オートクレープ中の反応では、第二級と第三級アルコールの脱水、芳香族カルボン酸の脱カルボキシル化がわずかに認められたが、実用的に問題は無い。

第二級アルコールとカルボン酸との反応で、反応温度と変換率、または選択率との関係を調べると、図-2 のようになる。250℃ 以下ではエステル化が主反応であり、250℃ 以上ではエステル化反応とカルボン酸の還元反応とが競争し、次第に還元が主反応となっていく。

含水酸化ジルコニウムは、エステルとアルコールとの反応によるエステル交換も触媒するが、エステルとカルボン酸との反応では、カルボン酸が強く活性点に吸着するためエステル交換反応は阻害される。

アミド化反応の触媒としても用いることができる²¹⁾。気相、液相いずれの反応も可能である。カルボン酸をエステル化した後にアミンと反応させれば、カルボン酸の過剰の条件でもアミドは生成する。150~200℃ の温度域での気相反応では 28% アンモニア水溶液をつかってカルボン酸のアミド化ができる。これはアミンが、かなり強い相互作用を含水酸化ジルコニウム表面としていることを意味している。チタン、スズ、セリウム、鉄、ニオブの酸化物、シリカゲル、ゼオライトなどと比較して最も高い活性を示す。この反応は各種のアシルノルニコチンの合成に用いられている。

アミド交換も触媒する。アミンのジメチルホルムアミド溶液を加熱すると、容易にアミンのホルミル化ができる。このアミド交換反応はノルニコチンのホルミル化に使うことができ、ニコチン合成に用いられる²²⁾。

○, アルコール選択率 △, エステル選択率 ●, 転換率
触媒, 2.0g; 2-エチルヘキサン酸, 0.2M (2-プロパノール溶液), 供給量; 5 mL/h

図-2 含水酸化ジルコニウム上でのカルボン酸とアルコールとの反応の温度依存性

表-5 含水酸化ジルコニウムを触媒とするアミド化反応

反応物 (mmol)	反応条件	収率 (%)
CH ₃ COOH <chem>CCCCN</chem>	A	100
CH ₃ COOC ₂ H ₅ <chem>C1=CC=CC=C1N</chem>	B	100
CH ₃ COOH NH ₃	C	97
CH ₃ COOH aqNH ₃	D	58
CH ₃ COOH (10) <chem>CCCCN</chem> (50)	還流 5 h	100
CH ₃ COOC ₂ H ₅ (50) <chem>CCCCN</chem> (5)	還流 5 h	79
CH ₃ COOH (10) <chem>C1CCNCC1</chem> (15)	還流 5 h	75

触媒, 2.0g; 反応条件: (気相反応)供給量, 5 mL/h; 条件A, 酢酸:アミン=1:5; 条件B, 酢酸エチル:アミン=10:1; 条件C, 酢酸:0.2M(ベンゼン溶液); 条件D, 酢酸0.1M(28%アンモニア水溶液)

表-6 含水酸化ジルコニウムを触媒とするアセタール化反応^{a)}

反応物	反応条件 ^{b)}	収率 (%)
<chem>CCCCC=O</chem>	A (1:1)	90
<chem>C1=CC=CC=C1C=O</chem>	A (1:1)	98
<chem>C1=CC=CC=C1C(=O)O</chem>	A (1:2)	90
<chem>C1=CC=CC=C1C(=O)O</chem>	B (1:2)	72
<chem>CCCCC(=O)O</chem>	A (1:1)	32
<chem>CCCCC(=O)O</chem>	B (1:2)	28

a) 触媒, 1.0g; 反応物, 5 mmol; 溶媒量, 10mL

b) A: ベンゼン溶媒還流 4 h, B: THF溶媒室温 20h
(括弧内は反応物: エチレングリコールのモル比)

(7)

アルデヒドやケトンは、触媒存在下、エチレングリコールと反応して、効率よくアセタールに交換される²³⁾。

反応は、室温でも加熱条件でも行うことができる。酸に対して不安定な化合物 (たとえば、4-ヒドロキシ-2-ブタンオンなど) のアセタール化ができる点は、他の触媒にない特徴といえる。

6 その他の反応に対する触媒作用

ジルコニウム酸化物のその他の触媒活性にはオレフィンの異性化反応²⁴⁾、アルコールの分解反応、ケトン合成反応²⁵⁾ などがある。アルカリ土類またはアルカリ金属を添加したアルドール縮合反応触媒、硫酸根やタンク

ステン酸の添加による超強酸触媒²⁶⁾など、添加物により修飾した触媒も報告されている。我々は、含水酸化ジルコニウムにパラジウムを添加することによりニコチンのニコチリンへの転換反応に適用した²⁷⁾。

7 おわりに

アルコールからの水素移動によるケトン、アルデヒドの還元は Meerwein-Ponndorf-Verley 還元が最も有名であり、金属アルコラートが触媒として用いられる。含水酸化ジルコニウムを触媒とすることにより、カルボン酸やエステル、ニトリルまで還元できることが明らかとなった。Meerwein-Ponndorf-Verley 還元の拡張である。還元に際しては、アルコールばかりでなく水素ガスも水素源として使える。水素ガスを使った場合のメカニズムは不明な点も多いが、接触により含水酸化ジルコニウム表面に OH 基が生成するなどの事実も判明してきている。触媒表面の酸塩基性にもとづく協奏的メカニズムと、電荷の変容性の低いジルコニウム酸化物の関与する酸化還元反応との関連を、アルコールと水素ガスの含水酸化ジルコニウムへのかかわりをつかって統一的に説明されれば面白い。

含水酸化ジルコニウムはその特有の表面活性によりエステル化、アミド化、アセタール化に対しても超強酸と同等以上の活性を示すうえ、表面の酸塩基性が弱いため、従来使えなかった反応まで適用が可能となった。実用的価値は高いと考えられる。

含水酸化ジルコニウムは以上のように興味深い物質であるが、その利用のスコープとリミテーションが確定したとは言いがたい。たとえば Meerwein-Ponndorf-Verley 還元の逆反応である Oppenauer 酸化についても検討が望まれる。含水酸化ジルコニウムの特徴を残しながら高活性化への工夫もされている。これからが楽しい物質である。

[平成元年 (1989) 10 月 31 日受理]

文 献

- 1) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄編, “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社サイエンティフィック (1978), p. 119
- 2) 阿部光雄, *Jpn. Analyst*, **23**, 1254 (1974)
- 3) H. Matsushita, S. Ishiguro, H. Ichinose, A. Izumi, S. Mizusaki, *Chem. Lett.*, **1985**, 731
- 4) G.H. Posner, A.W. Runquist, M.J. Chapdelaine, *J. Org. Chem.*, **42**, 1202 (1977)
- 5) M. Shibagaki, H. Kuno, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4153 (1988)
- 6) M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3283 (1988)
- 7) H. Niiyama, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 938 (1972)
- 8) H. Matsushita, S. Ishiguro, *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 3071 (1985)
- 9) M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Kuno, H. Kawakami, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **1988**, 1633
- 10) K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Kuno, H. Matsushita, *Chem. Lett.*, **1989**, 1141
- 11) 高橋京子, 柴垣 真, 松下 肇, 公開特許, 昭 63-146,835
- 12) A.L. Wilds, “Organic Reaction”, Vol. 2 JOHN WILEY & SONS, INC., New York, (1944) p. 178
- 13) Y. Ishii, T. Nakano, A. Inada, Y. Kishigami, K. Sakurai, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **51**, 240 (1986)
- 14) E.C. Kleiderer, E.C. Kornfeld, *J. Org. Chem.*, **13**, 455 (1948)
- 15) 触媒学会編, “触媒講座”, 10, 講談社サイエンティフィック (1986) p. 62
- 16) 真木隆夫, 横山壽治, 化学と工業, **42**, 1041 (1989)
- 17) K. Maruya, T. Maehashi, T. Haraoka, S. Narui, Y. Asakawa, K. Domen, T. Onishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 667 (1988)
- 18) H. Abe, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi, *Chem. Lett.*, **1984**, 1875
- 19) 柴垣 真, 高橋京子, 松下 肇, 公開特許, 昭 63-214,353
- 20) K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2353 (1989)
- 21) K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Kuno, H. Kawakami, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1333 (1989)
- 22) K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 853 (1988)
- 23) M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Kuno, H. Matsushita, Submitted to *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, “Convenient Preparation of Acetals over Hydrrous Zirconium Oxide”
- 24) T. Yamaguchi, H. Sasaki, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **1973**, 1017
- 25) 岡本毅彦, 林 繁, 福井優博, 古賀 勲, 猪居 武, 公開特許, 昭 49-109308
- 26) M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1259
- 27) M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Kuno, H. Matsushita, *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 2651 (1988)