(CCl₄), 分子屈折 87.04 (C₂₀H₃₂, F₂ としての理論値 87.03), 臭素価 110.4 (C₂₀H₃₂, F₂ としての理論値 117.5), 分子量 (ラースト氏法) 258 (C₂₀H₃₂ としての理論値 272.4).

分析値 C 87.87%, H 11.40%

C₂₀H₃₂(IV)としての計算値 C 88.16%, H 11.84%

赤外線吸収スペクトルは図3とまったく同一であった。

1.5 リモネンとアセトアルデヒドの反応

リモネン (I) 90 g, パラアルデヒド 29.2 g, 三フッ化ホウ素エチルエーテル (II) 2 g の混合物をオートクレーブ中で 180°~190°C に 5 時間加熱した。放冷後反応混合物を水洗し乾燥した。減圧蒸留して未反応のリモネンを回収後 bp₈ 150°~160°C の留分 22 g を得た。この留分について 1.4.2 とまったく同様に処理して IV 15 g を得た。bp₃~4 134°~136°C, d₄²⁰ 0.9415, n_D²⁰

1.5209, 臭素価 109.33 (C₂₀H₃₂, F₂ としての理論値 117.5)。

分析値 C 87.52%, H 11.60%

C₂₀H₃₂(IV)としての計算値 C 88.16%, H 11.84%

赤外線吸収スペクトルは図3と一致した。

1.6 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトル (液膜) は Perkin-Elmer 赤外線分光計で測定した。

終りに本研究を行なうにあたり、赤外線吸収スペクトルの測定、元素分析に関し多大の御便宜を賜った三共株式会社吉田 茂博士、また実験の一部に協力された高井英造氏に感謝します。

(1959 年 10 月, 第 3 回香料, テルペン, 精油化学に関する討論会 (一部) 講演)

ガンマー線照射によるフラボノイドの変化

(昭和 35 年 1 月 18 日受理)

水野 卓・金兵 忠雄†

植物色素の放射線分解ならびにドシメトリーへの応用に関する研究の一環として、ミリセチン, ケルセチン, ケルシトリン, ルチン, ヘスペリジンなどフラボノイドの γ 線照射 (線源 ⁶⁰Co, 0.5~770 kr) を行ない、配糖体はそのアグリコンよりも γ 線によって変化を受け難いことを明らかにした。またフラボノイドの γ 線分解産物として、配糖体ではそれを構成している単糖類とアグリコンを確認し、またアグリコンでは紫外部吸収スペクトル ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 297 m μ) を示す未知物質のつくられることを認めた。さらに、これら分解産物の赤外線吸収スペクトルを測定し、原物質と比較した。

フラボノールおよびその配糖体は黄色色素として植物界に広く分布するが、タンニン類やアントシアン類などとは近縁の基本化学構造を有し、それら相互の転位や変化の起り得ることは考えられるが、一つの手段として γ 線による変化を試みた。すでに葉緑素の γ 線分解^{1,2)}について報告したが、同様な方法をフラボノイドにも適用し、おもにその変化を紫外部と赤外部の吸収スペクトルから、またペーパークロマトグラフ法によって研究、考察したのでそれらの大要を報告する。

1 実験

1.1 供試フラボノイド

ミリセチン (I): ヤマモモの樹皮から調製³⁾したミリシトリンを 20% 硫酸で加水分解して得られるミリセチンを 95~99% エタノール液から再結晶をくり返したもので, mp 358°C の淡黄色針状結晶。分子量 318.23。

ケルセチン (II): タバコ葉から調製⁴⁾したルチンの加水分解によってえられるケルセチンを再結晶したもので, mp 315°C, 淡緑黄色針状結晶である。分子量 302.23。

ケルシトリン (III): ドクダミの葉から調製⁵⁾, 再結晶した微黄色小葉片状結晶で, mp 251°C。分子量 448.39。

ルチン (IV): タバコ葉から調製⁴⁾したものを熱 60% エタノール液から再結晶した。mp 190°C, 淡黄色針状結晶。分子量 610.51。

ヘスペリジン (V): ミカン果皮から調製した⁶⁾もので mp 250°C (分解), 無色針状結晶, 分子量 610.51。これだけはフラバノンに属し, 他の 4 種はフラボノールに属する。

1.2 供試液および γ 線照射

ミリセチン, ケルセチン, ケルシトリン, ルチンともに 99% エタノールに溶解して 5×10^{-5} mol/l 溶液を, またヘスペリジンはピリジンにとかして 2×10^{-4} mol/l 溶液を調製し, それぞれ無色の 2 cc 容アンプルにつめ, 三島市国立遺伝学研究所の ⁶⁰Co 照射装置 (1959 年 10 月 16 日現在 34.5 curies) で所定の線量 (0.5~770 kr) を照射した^{*1)}。無照射区はそのまま暗所に放置し, 吸収スペクトル測定には同時に開封して比較した。

1.3 紫外部吸収スペクトルの測定

島津製作所製 Beckman 型光電分光光度計 (QR-50 型) を使用して紫外部 (220~450 m μ) の吸収スペクトルを各照射線量ごとに比較測定した。

6) G. Klein, "Handbuch der Pflanzenanalyse", Bd. III p. 887 (1933).

*1) 線量と線源から試料までの距離との関係

線 量 (kr)	0.5	1	2	5	10	30	50
線源からの距離 (cm)	111.4	78.5	56.0	35.1	42.0	24.1	18.7
線 量 (kr)	70	90	110	150	190	210	770
線源からの距離 (cm)	15.8	13.9	12.2	10.4	9.2	8.8	8.3

ただし, 0.5~5 kr は 18 時間照射, 10~210 kr は 47 時間照射, 770 kr は 154 時間照射した。

† 静岡大学農学部生物化学教室, 磐田市見付

1) 水野, 金兵, 日化 80, 295 (1959).

2) 金兵, 水野, 放射線総合研究報告集録, p. 42 (1958); 研究報告集録 (放射線編), p. 31 (1959).

3) 服部, 林, 日化 52, 195 (1931).

4) 金兵, 台中農専報告 5, 1 (1944).

5) 中村, 太田, 福地, 薬誌 58, 441 (1936).

1.4 赤外部吸収スペクトルの測定

ミリセチン, ケルセチン, ケルシトリン, ルチンの 0.2% エタノール溶液, ヘスペリジンの 0.2% ピリジン溶液をそれぞれ 2 cc 容アンプルにつめ, γ 線照射 (770 kr) してから減圧下 40°C 以下で溶媒を追い出して固形物とする。これを粉末にし, さらに減圧下で乾燥 (80°C, 5mmHg, 30 分) 後, 島津製赤外分光器 (AR-275 型) を使用して, Nujol mull 法により赤外部 (2~15 μ) の吸収スペクトルを測定した。無照射区は溶液を濃縮, 乾固後, 乾燥粉末としてから同様測定に供し比較した。

1.5 ペーパークロマトグラフ法による γ 線照射産物の検索

1.4 で得た γ 線照射産物の乾燥粉末を, ミリセチン, ケルセチン, ケルシトリン, ルチン, ヘスペリジンの場合はエタノールに溶かしてそのまま, ケルシトリン, ルチン, ヘスペリジンの場合はエーテルで処理して可溶部と不溶部にわけてから, それぞれを表 1 の条件でペーパークロマトグラフ法を実施し, それらの分解産物を検索した。

表 1 γ 線分解物のペーパークロマトグラフ法

	エーテル可溶部	エーテル不溶部
展開剤	I, II	I, II
展開条件	1 次元上昇法 (20°~30°C, 20 時間)	1 次元上昇法
紙	東洋 No. 50 40×6 cm	東洋 No. 50 40×6 cm
発色剤	A, B	A, B, C, D

I: *n*-BuOH : AcOH : H₂O (4 : 1 : 5) 上層

II: *n*-BuOH : AcOH : H₂O (4 : 1 : 2)

III: *n*-BuOH : ピリジン : H₂O (3 : 1 : 1.5)

A: 0.2% 塩化第二鉄エタノール液

B: 塩基性酢酸鉛飽和メタノール液

C: アニリンヒドロジェンフタレート試薬

D: 1% フロルグルシン塩酸エタノール液

2 結果および考察

2.1 溶液の変色

外観的には, 約 100 kr までは照射線量の増加とともに溶液 (5×10⁻⁵ mol/l 溶液) の黄色は次第に退色して無色ないし淡黄色となるが, さらに 210~770 kr 照射では黄橙色に着色する。着色の傾向はアグリコンより配糖体の溶液が強いようである。濃溶液 (0.2% 溶液) の場合 770 kr 照射ではどれも黄褐色となる。また, ヘスペリジンのピリジン溶液は無色透明であるが, 照射線量の増加につれて着色がいちじるしく, 770 kr で茶褐色となる。

2.2 紫外吸収スペクトルの変化

各フラボノイド液の γ 線照射にともなう紫外吸収スペクトルの変化は図 1~5 のようである。またそれぞれの吸収極大値の増減を図 6~10 に示した。

—: 無照射, ----: 30 kr, - · - ·: 90 kr, ·····: 210 kr

図3 ケルシトリン (エタノール溶液) の変化

○: 256 mμ, △: 378 mμ, ×: 297 mμ

図6 照射線量とミリセチンの変化

—: 無照射, ----: 30 kr, - · - ·: 90 kr, ·····: 210 kr

図4 ルチン (エタノール溶液) の変化

○: 256 mμ, △: 297 mμ, ×: 378 mμ

図7 照射線量とケルセチンの変化

—: 無照射, ----: 30 kr, - · - ·: 90 kr, ·····: 210 kr

図5 ヘスペリジン (ピリジン溶液) の変化

○: 256 mμ, △: 347 mμ

図8 照射線量とケルシトリンの変化

○: 361 mμ, △: 258 mμ
図 9 照射線量とルチンの変化

ミリセチン, ケルセチンのエタノール溶液はともに 256, 378 mμ に吸収極大をもつフラボノール特有の吸収スペクトルを示すが, 照射線量の増加につれて上記二つの吸収極大は急に低くなり (とくに 256 mμ の極大は 10 kr でほとんど消失する) 70 kr 照射ではまったく消失する。それにつれて 297 mμ に新しい吸収極大が現われはじめ, 70 kr にいたれば原物質とはまったく異なった吸収スペクトルを示すようになり, 新しい物質に変化したものと考えられる。しかし, ケルシトリン ($\lambda_{\max}$ 256, 347 mμ), ルチン ($\lambda_{\max}$ 258, 361 mμ) などの配糖体溶液では線量の増加と

○: 304 mμ, △: 327 mμ
図 10 照射線量とヘスペリジンの変化

ともに吸収極大値は次第に低くなるが, その変化は前記アグリコンにくらべて少なく, 297 mμ の新しい吸収極大は現われてこない。これらの結果から, 配糖体はそのアグリコンよりは γ 線によって変化を受けにくいといえる。また, ヘスペリジンのピリジン溶液 ($\lambda_{\max}$ 304, 327 mμ) は照射線量の増加とともに着色

—: 無照射, -----: 770 kr
↑印は変化したと思われる吸収帯
図 11 ミリセチン (Nujol mull) の変化

—: 無照射, -----: 770 kr
↑印は変化したと思われる吸収帯
図 12 ケルセチン (Nujol mull) の変化

し, 吸収スペクトル全形にはいちじるしい変化はみられないが, 吸光値は全般に漸増し, 50~200 kr では大体比例関係がみられる。

2.3 赤外部吸収スペクトルの変化

各フラボノイドの γ 線照射前, 後の赤外部吸収スペクトルは図 11~15 のようである。

ルチン の場合をのぞいて, 各フラボノイドとも照射前後にスペクトル上の変化が見られるが, それらの意味についてくわしい解析は困難としても二, 三考察してみよう。ミリセチン, ケルセチンなどアグリコンについてベンゼン核の振動 ($\sim 1600, \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) とベンゼン核の CH 面外振動 (700~900) にわけて変化をみると, たとえばケルセチンの $\sim 1670, \sim 1620, (\sim 1530), \sim 1520$ にそれぞれ吸収帯があり, 1670 は

C=O (bonded), 1620, 1520 はベンゼン核によるものと思われ, また 1620, 1520, (1530) は少しずつ状態の異なるベンゼン核の吸収の重なりと考えられる。またベンゼン核 CH 面外領域にも多少変化があるといえる。つぎにケルシトリン, ヘスペリジンなど配糖体については, ~1150 が照射後消失しているが, これは C-O-C 結合の消失だけに結びつけては考えられない。また本実験範囲内ではルチンは照射前後にその赤外部吸収スペクトルにいちじるしい変化が認められなかった。

なお, フラバノン類の ν_{CO} については報告されている^{7)~10)}が, 全スペクトルおよびその他のフラボノイドについては明らかにされていない。ただ, ケルセチンのスペクトル¹¹⁾ (KBr と Nujol) があり, 著者らのケルセチンのスペクトル (Nujol mull) に似ているが, 多少の差はあるようである。なお前記報告¹¹⁾で臭化カリウムと Nujol のスペクトルに差があることを考えると, これらはサンプル調製中に生ずる結晶形の変化によるものと想像され, もしそのような諸事実を考えあわせるとき, γ 線照射前後の差異を厳密に比較することはかなり困難と思われ, 今後の研究に待つものが多い。

2.4 γ 線分解産物

1.4 の条件でえた5種のフラボノイドの γ 線照射産物を, おもにペーパークロマトグラフ法 (1.5) によって検索し, 表 2 の結果を得た。

ミリセチン, ケルセチンは 2.2 で述べたように希薄溶液では, 紫外部のスペクトル分析上からは γ 線照射により新しい物質に

—: 無照射, - - - - - : 770 kr
↑印は変化したと思われる吸収帯
図 13 ケルシトリン (Nujol mull) の変化

—: 無照射, - - - - - : 770 kr
変化したと思われる吸収帯はほとんどない
図 14 ルチン (Nujol mull) の変化

—: 無照射, - - - - - : 770 kr
↑印は変化したと思われる吸収帯
図 15 ヘスペリジン (Nujol mull) の変化

変化したものと考えられるが, 濃溶液では未分解のミリセチン,

表 2 フラボノイドの γ 線分解産物

供試フラボノイド	エーテル可溶部	エーテル不溶部
ミリセチン (未分解ミリセチン, 未確認物質 2, 3 種) の		
ケルセチン (未分解ケルセチン, 未確認物質 2, 3 種) の		
ケルシトリン	ケルセチン	未分解ケルシトリン, ラムノース
ルチン	ケルセチン	未分解ルチン, ラムノース, グルコース
ヘスペリジン	ヘスペリチン	未分解ヘスペリジン, ラムノース, グルコース

注 a) エタノール可溶部。

7) G. E. Inglett, *J. Org. Chem.* **23**, 93 (1958).

8) H. L. Hergert, E. F. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1622 (1953).

9) B. L. Shaw, T. H. Simpson, *J. Chem. Soc.* **1955**, 655.

10) 島内, 中西, 益子編, “赤外線吸収スペクトル”, 第3集, p. 126 (1958).

11) Sadtler 商会赤外分析試料 No. 594B, 1009B.

ケルセチンが確認され、この他に、ブタノール系展開剤では展開されにくく原点付近および原物質よりは低い R_f 値を示し、塩化第二鉄反応で紫黒色に呈色する物質 2, 3 種の生成が認められたが、これらがどんな分解産物かあるいは縮合 (重合) 産物であるかは未確認で、今後の研究に待つ。また、ケルシトリン、ルチン、ヘスペリジンなどの配糖体では γ 線照射によって加水分解がおこり、そのアグリコンと構成糖を生成するが、ルチノース (6-O- β -L-Rhamnosyl-D-glucose) を結合糖とするルチン、ヘスペリジンにおいてラムノースとグルコースは検出されるが、これらがたがいに結合したルチノースが分解産物として検出されないのは

興味あることである。

終りに、 γ 線照射については三島市国立遺伝学研究所の近藤宗平博士、赤外線分析は京都大学農学部中島研究室の熊沢善三郎助教授、紫外部スペクトル測定には当教室鈴木佳代子嬢のお世話になり、また赤外線吸収スペクトルの解析には東京大学理学部島内研究室の武田三郎氏ならびに前記熊沢助教授の御教示を仰いだのであわせて御礼申し上げます。なお、研究費は放射線総合研究費 (代表者塩川孝信教授) および日本専売公社依託研究費によって記して深謝する。

ピリダジン誘導体に関する研究 (第3報)¹⁾

ピリダジン *N*-オキシドについて

(昭和35年1月23日受理)

熊谷 万 平†

3-メチル- (I), 3-メチル-6-フェニル- (II) および 3-メチル-6-エトキシピリダジン (III) の *N*-オキシドを合成し、これらのいずれの窒素がオキシドになっているかを確かめるために無水酢酸との反応を試みた。I の *N*-オキシドは無水酢酸と加熱すると原料を回収するか樹脂状物質を生じてアセトキシメチル誘導体は得られない。したがっていずれの窒素がオキシドになっているか明らかでない。II および III のオキシドからはそれぞれアセトキシメチル誘導体が得られるが、メチル基に近い窒素がオキシドになっているものと推定した。反応生成物は分析値および紫外線吸収スペクトルによって確認した。

含窒素複素環化合物の *N*-オキシドについてはピリジン、キノリン、イソキノリンなど、一般にピリジン核を有する化合物については相当くわしく研究されているが、2個の窒素原子を含むジアジン化合物については比較的研究が少ない。ジアジン化合物の場合にはモノオキシドおよびジオキシドを生じる可能性のほか、非対称構造の場合にはいずれの窒素がオキシドになるかによって生成物を異にする可能性がある。この問題について最近浅井²⁾あるいは Klein ら³⁾ はピラジン同族体の *N*-オキシドの転位反応からその構造を論じた研究を発表しているが、著者は数種のピリダジン誘導体について *N*-オキシドの合成と無水酢酸による転位反応を試み、その結果の一部は前報で発表した。ピリダジン核を含む化合物の *N*-オキシドについてはピリダジン-1-オキシド⁴⁾、3,6-ジメトキシピリダジン-1-オキシド⁵⁾、4-アリアルシンノリン *N*-オキシドおよび 3,4-ベンゾシンノリン *N*-オキシド⁶⁾ が知られている。前2者の場合には分子が対称であるからモノオキシドに異性体はない。シンノリン誘導体の場合 Atkinson ら⁷⁾ は塩基性の大きい方の窒素 (すなわち1位のN) がオキシドになるといっているがこれは確かではない⁸⁾。著者は3-および6-位

の置換基の影響によって1-または2-位のいずれの窒素原子がオキシドになるかを明らかにするため、3-メチルピリダジン (I), 3-メチル-6-フェニルピリダジン (II) および 3-メチル-6-エトキシピリダジン (III) のオキシドを合成し、それらの無水酢酸に対する性質を検討した。

I, II および III の *N*-オキシドは常法にしたがい、氷酢酸中で過酸化水素を作用させることによって得られるが、いずれもただ1種類である。まず I の *N*-オキシドと無水酢酸との反応を温度および加熱時間を変えて種々の条件で行ない、反応液から無水酢酸を除いたのち蒸留あるいはクロマトグラフィーによって生成物を取り出そうと試みたが、大部分の原料と思われるものを回収しただけであった。もし I の *N*-オキシドが 3-メチルピリダジン-2-オキシド (IV) であるならば無水酢酸との反応によっておもに 3-アセトキシメチルピリダジン (V) が得られ、たまたま 3-メチルピリタジン-1-オキシド (V) であるならばおもに 3-メチル-6-アセトキシピリダジン (VI) が得られることが考えられるが、いずれも捕捉確認することはできなかった。生成物の確認には元素分析および紫外線吸収スペクトルを用いた。すなわち反応生成物から蒸留によって得た b_p 128°C の物質は VI または VII に近い窒素分析値を示すが、3-オキシメチルピリダジンは b_p 150°C と報告⁹⁾ されていることから、VI はこれよりさらに沸点が高いと考えられるので b_p 128°C の物質は不純の原料と思われる。これは紫外線吸収スペクトルの測定からも明らかである。すなわち I は 251 m μ にただ一つの吸収極大を有し、I の *N*-オキシドは 252 m μ と 303 m μ に二つの吸収極大を有し、この関係は II および III の場

† 杏林製薬株式会社、東京都北区浮間町

1) 前報 (第2報), 熊谷, 日化 81, 492 (1960).

2) 浅井, 薬誌 79, 1267 (1959).

3) B. Klein, J. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5160 (1959).

4) C. F. Koelsch, Wm. H. Gumprecht, *Chem. Abst.* 53, 18050 (1959).

5) 板井, 井下田, 薬誌 75, 966 (1954).

6) F. Ullmann, P. Dieterle, *Ber.* 37, 23 (1904).

7) C. M. Atkinson, J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.* 1947, 1649.

8) J. C. E. Simpson, "Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings" p. 9 (1950) Interscience Publ. Ltd. London.

9) W. J. Leanza, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4086 (1953).

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1132~1136 (1960)

Decarboxylation of Carboxylic Acid Salts. I. Isotopic Tracer Studies on the Pyrolysis of Thorium Carboxylates

by Masao OKUBO and Ryozo GOTO

The relative ease of ketonic decarboxylation of thorium carboxylates, $R(\text{COO})_4\text{Th}$, was determined by the ^{14}C -isotopic labelling method, and their decomposition temperature was determined by the manometric method. Satisfactory agreement was obtained between the results of isotopic and manometric methods, except for thorium formate. The order of the ease of decarboxylation of $R(\text{COO})_4\text{Th}$ is as follows; R : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -, CH_3 -, CH_3CH_2 -, CH_2 -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, C_6H_5 -, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -. It is interesting that the order is the same as that of the relative rates of the alkaline hydrolysis of the same carboxylic acid ethyl esters.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1136~1139 (1960)

Camphor Oil Azulenes. I. On Azulenes Extracted from Camphor Blue Oil

by Shuichiro HAYASHI, Tamon MATSUURA, Osamu YAMAMOTO and Masayoshi OKANO

An azulene rich fraction, which was extracted from camphor blue oil with conc. phosphoric acid and petroleum ether by the usual method, was eluted through a silica gel-packed column with benzene, and a purple blue part of the eluate was collected. The purple blue oil thus obtained was further separated into a blue oil eluted more quickly, 85%) and a purple oil (eluted more slowly, 15%) by a *n*-hexane-silica gel elution chromatography. It was characterized that the blue oil was consisted of S-guaiazulene and the purple oil was consisted of Se-guaiazulene, by the preparation of their trinitrobenzoates, picrates and styphnates, and by the examination of visible, U. V. and I. R. absorption spectra.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University; Hiroshima-shi, Hiroshima, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1139~1143 (1960)

Reactions of Limonene in the Presence of Boron Trifluoride

by Kyoichi SUGA and Shoji WATANABE

The reactions of *d*-limonene(I) in the presence of boron trifluoride etherate(II) as a catalyst are described. When (a) I was heated in alcoholic solution, alkylethers of α -terpineol(III) were obtained. When I was treated under following conditions, 1,3-dimethyl-1,3-di-(4'-methyl-3'-cyclohexen-1'-yl)-cyclobutane(IV), a dimer of I, was formed: (b) refluxing in carbon tetrachloride solution; (c) refluxing with paraformaldehyde in the same solution; (d) heating with paraldehyde, in autoclave; (e) heating with anhydrous formic acid containing a small amount of acetic anhydride, in autoclave. (f) When I was heated in autoclave with paraformaldehyde and acetic anhydride, 3-methyl-3-(4'-methyl-3'-cyclohexen-1'-yl)-tetrahydrofuran (Va), 8-isopropenyl-4-oxa-bicyclo-[4,4,0]-decane(Vb) and a small amount of IV were obtained.

Faculty of Technology, Chiba University; Matsudo-shi, Chiba, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1143~1148 (1960)

Changes in Flavonoides Induced by γ -Ray Irradiation

by Takashi MIZUNO and Tadao KINPYO

Ethanol or pyridine solution of five flavonoides, *i. e.*, myricetin, quercetin, quercitrin, rutin and hesperidin were irradiated with γ -rays (source ^{60}Co). Results show that the decomposition of flavonoides increased with the increase of the total dose γ -rays (0.5~770 k. r.) and that glycosides, such as quercitrin and rutin were more stable than aglycons, such as myricetin or quercetin. It was found that monosaccharides and aglycons, which are the components of glycosides, were formed by γ -ray decomposition of glycosides, such as quercitrin, rutin or hesperidin, and that by the decomposition of aglycons such as myricetin or quercetin, an unknown substance (showing its peak at 297 $m\mu$ in ultraviolet absorption spectra) was formed. Infrared absorption spectra of the substances produced by radiolysis from the above mentioned five flavonoides have been compared with those of the flavonoides.

Biochemical Laboratory, Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University; Iwata-shi, Shizuoka, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1148~1150 (1960)

Studies on Pyridazine Derivatives. III. Pyridazine *N*-oxides

by Manpei KUMAGAI

N-oxides of 3-methyl-(I)-, 3-methyl-6-phenyl-(II) and 3-methyl-6-ethoxy-pyridazine(III) were synthesized and their reactions with acetic anhydride were investigated. Acetoxymethyl derivative of I was not obtained under various conditions, while the corresponding acetoxymethyl derivatives of II and III, which were identified by analysis and U. V. absorption spectrum, were obtained. From these results, the structure of *N*-oxide of I is not determined; however, the structures of *N*-oxide of II and III are considered to be probably 3-methyl-6-phenylpyridazine 2-oxide and 3-methyl-6-ethoxypyridazine 2-oxide, respectively.

Kyorin Pharmaceutical Co. Ltd.; Kita-ku, Tokyo, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1150~1154 (1960)

Reaction of Organic Low Molecular Compounds by Cobalt-60 Gamma-radiation. II. Polymerization of Styrene

by Motome HAMASHIMA

Polymerization of styrene was carried out in the presence of an additive by irradiation of cobalt-60 gamma-rays in vacuo at room temperature. A value of acceleration efficiency which depends on the kind of the additive, $R_E(R_E = R_P \times R_M)$, and R_P is the ratio of the polymerization rate and R_M is that of the viscosity average molecular weight of the polymer with an additive and without it in the same experimental condition) is obtained from the results of the polymerization reaction. (1) An additive which has two functional groups in the molecule is added to styrene monomer in a concentration of 0.1 mol./l. The additive, for example, when it has a halogen and a hydroxy group, only the hydroxy group shows an effect on the value of R_P whether it is an aliphatic or an aromatic compound. (2) An additive which has a functional group in the molecule is added