〔農化〕第 41 卷, 第 7 号, p. 317~323, 1967〕

麴酸を主とした γ -ピロン化合物の研究 (第 13 報)

Nickel peroxide および active MnO_2 による麴酸の酸化

榎本五男, 鷲野 乾, 藤井吉太郎, 辰巳忠次

(大阪府立大学農学部農芸化学教室)

昭和 42 年 1 月 25 日 受 理

Studies on Kojic Acid and its Related γ -Pyrone Compounds Part XIII. The Selective Oxidation of the Side Chain in Kojic Acid Benzyl Ether with Nickel Peroxide and Active Manganese Dioxide

By Itsuo ICHIMOTO, Tsutomu WASHINO, Kichitaro FUJII and Chuji TATSUMI

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture,
University of Osaka Prefecture, Sakai

Selective oxidation of hydroxymethyl group at 2 position of kojic acid benzyl ether has been extensively studied. Nickel peroxide and active manganese dioxide were shown to be useful oxidizing agents for the hydroxymethyl group in kojic acid benzyl ether. Thus the oxidation of kojic acid benzyl ether with these oxidizing agents in an aqueous alkaline solution afforded the corresponding carboxylic acid derivative in good yield (about, 90%), while aldehyde compound was obtained on the oxidation in an organic solvent.

The best yields of comenic acid benzyl ether were resulted from the use of following conditions: pH, 12.0; reaction temperature, 40~60°C. The oxidation with nickel peroxide can advantageously be completed in a short (0.5~1.0 hr.) with two equivalent amounts of the available oxygen in oxidizing agent. However, the completion of the oxidation with manganese dioxide required both a large excess amounts of oxidizing agent and a long time of more than two hours.

Moreover, nickel peroxide recovered after oxidation can be readily renewed and repeatedly employed. The hydrogenolysis of the comenic acid benzyl ether over Raney nickel gave a comenic acid in good yield.

(Received January 25, 1967)

緒 言

コメン酸 [V], ピロメコン酸 [VI] は最近, 香味改良剤として注目されているマルトール [VII]⁽¹⁻⁶⁾ および類似物質⁽⁶⁾ 合成の出発物質として最も適したものであり, これら [V], [VI] の容易な合成法を確立することは興味ある問題である. 麴酸 [I] はその構造より pyrone 環 2 位の CH_2OH 基を COOH 基に酸化することにより直接

Fig. 1.

[V]を与える. すでに報告したごとく, 著者ら⁽⁷⁾は微生物 (麴酸分解菌 *Arthrobacter ureafaciens* K-1 株) による麴酸分解の中間体にして [V] を単離し, さらに麴酸のベンジルおよびメチルエーテル [II_a, II_b] を基質として培養すれば, ほとんど定量的に相当するコメン酸エーテル [N_a, N_b] を蓄積することも見出している^(8,9). 微生物による酸化については Tanner ら⁽¹⁰⁾も *Fusarium*, *Absidia* 属の数種の菌株を用いて [I] より [V] を得ている. 化学的酸化については古くより種々こころみられているが収量的に見るべきものはない. 最近 Stephen ら⁽⁶⁾ はパラジウム-炭素触媒を用い空気酸化によって [I] から [V] を高収量で得られると報告しているが, 著者ら

Fig. 2.

の追試の結果, 微量の [V] しか単離できなかった。Easterly⁽¹¹⁾ らも同様に, パラジウム-炭素触媒による麝香のメチルエーテル [II_a] の空気酸化により 80% 収量でコメン酸エーテル [IV_a] を分離したと報告している。

本報においては, 化学的酸化によって容易に収率よく [V] を得る目的で環状, 鎖状アルコール類および芳香族アルコール類のアルコール基の選択的酸化剤として知られている nickel peroxide⁽¹²⁾, active MnO₂⁽¹³⁾ による麝香のベンジルエーテル [II_b] の酸化について検討した結果, 希アルカリ水溶液中の酸化反応で極めて高収量で相当するコメン酸誘導体 [IV_b] を与え, また有機溶媒 (ベンゼン) 中の反応でコメンアルデヒド誘導体 [III_b] を生成することが判明し, さらに [IV_b] はラネーニッケル触媒を用い加圧下で水素添加すれば, 容易に脱ベンジル化されて高収量で [V] が得られたのでそれらの結果について報告する。

実験の部

I. 麝香ベンジルエーテル (2-ヒドロキシメチル-5-ベンジロキシ-γ-ピロン) [II_b]

酸化反応に用いた麝香誘導体は, 生成物の単離, 脱ベンジル化の容易さから麝香ベンジルエーテルを使用した。本物質の合成は Thomas⁽¹⁴⁾ の方法を適用した。

II. 酸化剤の調製

1. Nickel peroxide 中川ら⁽¹²⁾ の方法により調製した。6% 次亜塩素酸ソーダ 300 ml に 42 g の NaOH を溶かした混液を 130 g の NiSO₄·6H₂O を 300 ml の水に溶かした溶液に滴下しつつ 30 分間, 20° で攪拌する。生成した黒色の nickel peroxide は濾別し十分に水洗後塩化カルシウム上で減圧乾燥する。

酸化剤の再活性化: 一度酸化反応に用いた nickel peroxide は水洗後約 10 倍量の次亜塩素酸ソーダ溶液 (6%) 中で 20 分間攪拌し, 水洗後乾燥する。

2. Active MnO₂ Attenburrow⁽¹⁵⁾ の方法を適用した。KMnO₄ 960 g を水 6 l に溶かした熱溶液を攪拌しながら MnSO₄·4H₂O 1,110 g を 1,500 ml の水に溶かした溶液と 40% NaOH 水溶液 1,170 ml を同時に滴下する。滴下を開始すれば直ちに茶褐色の MnO₂ の沈殿を生成する。約 1 時間で滴下を終了し, さらに 1 時間攪拌を続ける。反応終了後沈殿は遠沈にて分離し, 洗液が無色になるまで水洗する。得られた MnO₂ は 100~120° で乾燥し, 使用する前に粉状にする。本実験においては三井化学製の市販品も併用した。

3. 酸化剤の有効酸素量の測定 有効酸素量はヨードメトリー法により測定した。約 0.2 g の酸化剤を 2~3 g の KI を含む 36% 酢酸溶液 20 ml に溶解し, 密封して 10 分間放置する。遊離したヨードを 0.1 N Na₂S₂O₃ 溶液で滴定する。有効酸素量は次式によって算出した。

$$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (ml)}}{1,000 \times \text{oxidizing agent (g)} \times 10 \times 2} = \frac{\text{g-atom oxygen}}{\text{g oxidizing agent}}$$

III. 有機溶媒中での酸化: コメンアルデヒド誘導体 [III_b] (5-ベンジロキシ-2-ホルミル-γ-ピロン) の合成

1. Nickel peroxide 逆流冷却器を付した 500 ml フラスコにベンジル麝香 [II_b] 2.4 g, nickel peroxide 12.4 g (理論量の 2 倍), ベンゼン 250 ml を入れ, 攪拌しながら 3 時間還流する。酸化剤を除去後, ベンゼンを減圧にて蒸発し, 残渣を四塩化炭素で 2~3 回再結すれば m.p. 139~140° (文献値⁽¹⁶⁾ 141°) の物質 [III_b] が得られた (収量 0.5 g)。分析値: 実験値 C 67.68, H 4.43%。計算値 C₁₅H₁₀O₄; C 67.82, H 4.38%。U.V. λ_{max}^{MeOH} 266 mμ (ε 7600), I.R. ν_{C=O} 1722 cm⁻¹ (アルデヒド基の ν_{C=O})。

[III_b] に 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させると, m.p. 276~277° (dec.) の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを与えた。分析値: 実験値 C 55.67, H 3.46, N 13.60%。計算値 C₁₅H₁₄N₄O₇; C 55.61, H 3.44, N 13.66%。

[III_b] を NaBH₄ で還元すれば m.p. 133° の物質を与え, 混融, I.R. から [II_b] であることを確認した。

2. Active MnO₂ 1.5 l フラスコにベンゼン 90C

ml, 酸化剤 100 g, [II_b] 13 g を入れて攪拌しながら 4 時間還流する。反応液より約 11 g の [III_b] を単離した。

IV. 水溶液中の酸化: コメン酸ベンジルエーテル [IV_b] (5-ベンジルオキシ-2-カルボキシ- γ -ピロン) の合成

1. 1.16 g (1/200 mole) ベンジル麩酸 [II_b] と 6.2 g (理論量の 2 倍) の nickel peroxide を 75 ml の水に懸濁し (pH の調節には 1 N NaOH および 1 N HCl を滴下した), 反応温度を一定に保ちマグネチックスタラーで攪拌した。反応終了後, 酸化剤を濾別し, 少量の冷水で洗浄後, 濾液を濃塩酸で酸性 (pH 1.0) にすれば白色の沈殿が生じる。本物質はエタノールで再結すれば m. p. 196° の白色の結晶を与えた。標準試料との混融, I. R. などからコメン酸ベンジルエーテル [IV_b] であることを確認した。

2. 1.16 g (1/200 mole) ベンジル麩酸 [II_b] と 12.5 g の MnO₂ を 75 ml の水に懸濁し, 上記 nickel peroxide と同様の操作で反応を行ない, コメン酸ベンジルエーテル [IV_b] を単離した。

V. コメン酸ベンジルエーテル [IV_b] の脱ベンジル化: コメン酸 [V] の合成

コメン酸ベンジルエーテル [IV_b] 4.92 g (0.02 mole) を 120 ml のエタノールに溶解し, ラネーニッケル触媒 2 g を添加してオートクレイブ中で加圧下 (100 気圧) で 90 ~ 95° で水素添加すれば理論量の水素が吸収される。冷後触媒を濾去し濾液を蒸発乾固すれば白色の粉状結晶が得られる。m. p. 285° (dec.), 収量 80%。本物質は混融, I. R. スペクトルよりコメン酸であることが同定された。

実験結果と考察

Nickel peroxide 酸化

Nickel peroxide による有機化合物の酸化例は, トルエンよりベンズアルデヒド, および安息香酸への酸化が知られているのみであったが, 最近, 中川らは, 種々のアルコール類 (鎖状飽和, 不飽和アルコール, 芳香族アルコール) の酸化を水溶液および有機溶媒中で行ない, それぞれ相当するカルボン酸, カルボニル化合物を高収量で与えると報告している⁽¹²⁾。この知見より著者らも麩酸 [I] よりコメン酸 [V] を得る目的で麩酸ベンジルエーテル [II_b] の酸化をこころみた。

I. 有機溶媒中での酸化

ベンゼン中で有効酸素の 2 倍量の酸化剤を用いて [II_b] の酸化を行なうと, 30 ~ 40% 収量で m. p. 139 ~

140° の白色結晶を単離できた。本物質は I. R. スペクトル, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの生成, および NaBH₄ による還元で容易に [II_b] を与える事実から, コメンアルデヒド誘導体 [III_b] であることを確認した。なお, この反応においてコメン酸誘導体 [IV_b] の生成は認められなかった。

II. 水溶液中での酸化

有機溶媒の場合と同様に, 有効酸素の 2 倍量の酸化剤を用いて [II_b] の酸化を水溶液中で行なうと, 高収率で [IV_b] が生成されることが見出されたので以下の実験を行なった。本実験において微量の [III_b] の生成も認められたが生成量の表示は略す。

1. 反応温度: Fig. 3 は反応温度と [IV_b] の収率の関係を示したもので, 図より明らかなごとく 0° 付近の低温度および 80° において収率に約 10% の減少が見られ, 反応温度により若干の差異があるが, 後述の MnO₂ の場合ほど顕著な影響がないことがわかった。反応温度 40 ~ 60° で 83% 収率で [IV_b] が単離できた。

2. pH: Nickel peroxide の酸化力が溶媒の alkalinity により影響される事実より⁽¹²⁾, [II_b] 酸化反応の alkalinity による効果について検討した。nickel peroxide はアルカリ条件下で調製するので, 酸化剤自身に含まれるアルカリ量が調製時の洗浄により異なるので

Fig. 3. Effect of Reaction Temperature on the Oxidation of Kojic Acid Benzyl Ether with Nickel Peroxide.

2.0 * (6.2 g) of nickel peroxide was used and the reaction mixture was allowed to react for 1 hour.

* Ratio of nickel peroxide to kojic acid benzyl ether based on the available oxygen.

Fig. 4. Influence of Alkalinity on the Oxidation of Kojic Acid Benzyl Ether with Nickel Peroxide.

2.0 * (6.2 g) of nickel peroxide was used and the reaction mixture was allowed to react for 1 hour.

* Ratio of nickel peroxide to kojic acid benzyl ether based on available oxygen. pH was adjusted with 1 N HCl or 1 N NaOH.

pH の変化による影響を調べた。本実験に使用した酸化剤は水に懸濁したとき pH 10.5 であったので 1 N NaOH および 1 N HCl で所定の pH に調節した。Fig. 4 から明らかなごとく中性付近が最も低収率で、以後 pH の上昇とともに $[N_b]$ の生成が増加し、pH 12 で最高に達している (収量 87%)。pH 12 以上にすれば急激に $[N_b]$ の生成が低下し pH 12.6 においては反応液が茶褐色に着色し、酸化剤の活性低下よりも、むしろアルカリによる反応物の分解によるものと推定される。すなわち本実験の条件下では pH 12 のときに最も効果的に酸化反応が行なわれることが判明した。

3. 酸化剤の添加量 : Nickel peroxide はアルコール基の酸化に有効酸素の理論量から 1.5 倍量を用いれば充分であることが指摘されているので⁽¹²⁾, Fig. 5 に示すような種々の酸化剤添加量における $[N_b]$ の生成について検討した。図から明らかなごとく理論量を用いた場合 $[N_b]$ の生成量は約 65% であり、2 倍量以上を用いると最高収率 (88%) に達することがわかり、 $[II_b]$ より $[N_b]$ への酸化には、理論量の 2 倍量を用いれば完全

Fig. 5. Effect of Varying Amounts of Nickel Peroxide on the Oxidation of Kojic Acid Benzyl Ether.

The reaction mixture was adjusted with 1 N NaOH to pH 12.0 and then allowed to react for 1 hour.

* Ratio of nickel peroxide to kojic acid benzyl ether based on available oxygen.

である。

4. 反応の経時的変化 : 上記実験結果より反応液の pH 12, 反応温度 40°, 酸化剤を有効酸素の 2 倍量の反応条件で $[II_b]$ から $[N_b]$ への酸化反応を経時的に追跡した結果, Fig. 6 に見られるごとく, 酸化反応は 30 分間でほとんど進行し (収量 80%), 1 時間で $[N_b]$ の生成は最高 (88%) に達し、以後一定に保たれている。この事実は生成した $[N_b]$ の酸化分解は全く無く nickel peroxide によって選択的に pyrone 環の 2 位の CH_2OH

Fig. 6. Reaction Rate of Oxidation for Kojic Acid Benzyl Ether (Nickel Peroxide).

基が COOH 基に酸化されていることを示している。

5. 酸化剤の再活性化：一度反応に用いた酸化剤は回収水洗後次亜塩素酸ソーダにより容易に再活性化され、酸化力には全く低下が見られないことも明らかになった。

Active MnO_2 酸化

Active MnO_2 は共役ポリエンアルコール、ベンジルアルコール、アリルアルコール等不飽和アルコールの有機溶媒中での酸化において相当する不飽和カルボニル化合物を与えることが知られており⁽¹³⁾、麴酸 [I] についても Becker⁽¹⁷⁾, Thomas⁽¹⁶⁾ らはクロロホルム、ベンゼン中での酸化で [II_a] および [II_b] からそれぞれ [III_a], [III_b] を得ている。著者らは nickel peroxide 酸化と比較検討するために以下の実験をこころみた。

I. 有機溶媒中での酸化

Becker⁽¹⁷⁾ の方法を改良して行なった。[II_b] を約 10 倍量の MnO_2 とともにベンゼン中で酸化すれば 80% 収量で [III_b] を単離できた。[II_b] から [III_b] への有機溶媒中での酸化には MnO_2 が nickel peroxide よりも有効な酸化剤であることがわかった。

II. 水溶液中での酸化

水溶液中の酸化においてコメン酸誘導体 [IV_b] の生成が確認されたので、以下のごとく反応条件の検討を行なった。

Fig. 7. Effect of Varying Amounts of Manganese Dioxide on the Oxidation of Kojic Acid Benzyl Ether.

The reaction mixture was allowed to react for 2 hours (40°C).

1. 酸化剤の添加量：通常 MnO_2 は被酸化物に対して大過剰が必要で 5/1~20/1 の重量比で用いられている。本実験においては [II_b] (1.16 g, 1/200 mole) について 5~20 g の MnO_2 を使用した。Fig. 7 から明らかのように、酸化剤の増量とともに [IV_b] の生成量は増加し約 10 倍量 (12.5 g) の MnO_2 の添加時において完全な反応が行なわれることが判明した。この反応においても nickel peroxide の場合と同様に、微量のコメンアルデヒド誘導体 [III_b] の生成が認められた。

2. pH：本酸化剤も調製条件によりアルカリ量が一定でないで alkalinity による効果について種々の pH により検討した。本実験に使用した active MnO_2 は水に懸濁したとき pH 8.0 であったので、1 N NaOH および 1 N HCl で所定の pH に調節した。中性付近では [IV_b] の生成量は約 68% であるが pH の上昇とともに漸次酸化が促進され、pH 12.0 で [IV_b] の生成量は最高に達している (収量 92%)。pH 12.5 においては反応液が茶褐色に着色し、反応物のアルカリ分解のために [IV_b] の収量が低下するものと考えられる (Fig. 8)。この結果は nickel peroxide の場合と同様に、[II_b] から [IV_b] への水溶液中の酸化において溶媒の alkalinity が反応に影響し、pH 12.0 のときに最も効果的であることがわかった。

Fig. 8. Influence of Alkalinity on the Oxidation of Kojic Acid Benzyl Ether with Manganese Dioxide.

12.5 g of MnO_2 was used and the mixture was allowed to react for 2 hours (40°C). pH was adjusted with 1 N HCl or 1 N NaOH.

Fig. 9. Effect of Reaction Temperature on the Oxidation of Kojic Acid Benzyl Ether with Manganese Dioxide.

Reaction condition: MnO_2 12.5 g, pH 12.0, reaction times 2 hrs.

水を溶媒としたときの MnO_2 や nickel peroxide を用いた不均一系酸化反応におけるアルカリの効果は, 酸化剤の表面への被酸化物の吸着力の増加および反応の first step で生成されたアルデヒド化合物からカルボン酸への酸化を促進するものと推定される。

3. 反応温度: MnO_2 による酸化は反応温度による影響が大であり, $[\text{IV}_b]$ の生成量に顕著な差異を示すことが観察された (Fig. 9). 0~20° の低温においては反応の進行が遅いために酸 $[\text{IV}_b]$ の収量は約 30% であるが, 40~60° の反応温度において $[\text{IV}_b]$ の生成が最高に達し (収量 93%), nickel peroxide と同様に 40~60° の反応温度が $[\text{II}_b]$ から $[\text{IV}_b]$ への酸化に最適であることが確認された。

4. 反応の経時的変化: 上記実験結果の最適条件を用いて経時的に $[\text{II}_b]$ から $[\text{IV}_b]$ への酸化反応を検討したところ Fig. 10 に示すとき結果が得られた。図より明らかなごとく 2 時間で完全に反応が進行し, それ以後反応時間を延長しても酸 $[\text{IV}_b]$ の生成量は変化せず, nickel peroxide の場合と同様に本酸化反応においては pyrone 環の 2 位の CH_2OH 基が選択的に COOH 基に酸化されていることを示している。しかしながら MnO_2 に

Fig. 10. Reaction Rate of Oxidation for Kojic Acid Benzyl Ether (Manganese Dioxide).

よるアルコール基からカルボキシル基への酸化速度は, nickel peroxide よりも遅く完全酸化に約 2 倍の時間が必要である。

コメン酸ベンジルエーテル $[\text{IV}_b]$ の脱ベンジル化

$[\text{IV}_b]$ の脱ベンジルについて著者らは前報⁽⁸⁾において, パラジウム触媒を用いて常圧接触水素添加法によって行ないコメン酸 $[\text{V}]$ を得ているが, 今回はラネーニッケル触媒による高圧水素添加法による脱ベンジルを検討した結果, W-7 ラネーニッケル触媒⁽¹⁸⁾を用いてオートクレイブ中で加圧下で水素添加すれば容易に脱ベンジルされて高収量 (約 80%) で $[\text{V}]$ が得られる方法を見出した。

Nickel peroxide および active MnO_2 による麴酸ベンジルエーテル $[\text{II}_b]$ 酸化の比較

上記実験結果より明らかなように, 両酸化剤とも有機溶媒中の反応では $[\text{II}_b]$ を $[\text{III}_b]$ へ, 水溶液中の反応では $[\text{II}_b]$ より $[\text{IV}_b]$ へ酸化する。すなわち pyrone 環の 2 位の CH_2OH 基を選択的に CHO 基および COOH 基に酸化することが判明した。とくに弱アルカリ性水溶液中 (pH 12) の反応で $[\text{II}_b]$ より $[\text{IV}_b]$ を約 90% の高収量で与えることが確認され, この反応は不均一系反応で生成物の単離が容易であり, 従来方法より優れている。

ので工業的にも期待されるだろう。nickel peroxide は酸化剤としての使用量が MnO_2 の約半量で充分であり、かつ一度反応に用いたものは簡単に再活性化して使用できる利点を有し、 MnO_2 より有効な酸化剤であることが明らかになった。

要 約

(1) 麴酸ベンジルエーテルは nickel peroxide および active MnO_2 の酸化により有機触媒中ではコメンアルデヒド誘導体を、水溶液ではコメン酸ベンジルエーテルを酸化生成物として与えた。

(2) i) 水溶液中の酸化において pH 12, 反応温度 40° , 反応時間 nickel peroxide は 0.5~1.0 時間, MnO_2 は 2.0 時間の条件で約 90% の高収率でコメン酸ベンジルエーテルが単離された。

ii) 酸化剤の使用量は nickel peroxide は被酸化物に対して重量比で約 5 倍量, MnO_2 は約 10 倍量で充分であった。nickel peroxide は再活性化が容易で連続的に使用できた。

(3) コメン酸ベンジルエーテルをラネーニッケル触媒下高圧還元することにより、容易にコメン酸を得ることができた。

終りに三井化学製 MnO_2 を提供していただいた日本テルペン株式会社松原義治博士に深謝します。

なお、この報告の要は昭和 41 年 4 月 4 日、日本農芸化学会大会で発表した。

- (1) 小野正夫：香料, 71 号, 47 (1963).
- (2) R. L. Miller, B. E. Tate, R. P. Allingham, H. Rutner : Belg. Pat. 625114, May 21 (1963); *C. A.*, **60**, 10651 (1964).
- (3) 辰巳忠次：化学と生物, **3** (No. 1), 16 (1965).
- (4) I. Ichimoto, H. Ueda, C. Tatsumi : *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 94 (1965).
- (5) I. Ichimoto, K. Fujii, C. Tatsumi : *ibid.*, **29**, 325 (1965).
- (6) C. R. Stephen, B. E. Tate, R. P. Allingham : Belg. Pat. 651427, Feb. 5 (1965); *C. A.*, **64**, 9688 (1966).
- (7) 野々村誠一, 辰巳忠次：本誌, **35**, 954 (1961).
- (8) I. Ichimoto, K. Fujii, F. Sekido, S. Nonomura, C. Tatsumi : *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 99 (1965).
- (9) 櫛本五男, 藤井吉太郎, 内田慎輔, 野々村誠一, 辰巳忠次：日本農芸化学会昭和 40 年度大会講演要旨集, p. 58 (1965).
- (10) F. W. Tanner, W. Brookfield, J. L. Sardinas, G. Ferry : U. S. Pat. 3140239, July 7 (1964).
- (11) J. P. Easterly, H. E. Hennis : U. S. Pat. 3152148, Oct. 6 (1964); *C. A.*, **62**, 530 (1965).
- (12) K. Nakagawa, R. Konaka, T. Nakata : *J. Org. Chem.*, **27**, 1597 (1962).
- (13) 小田良平：酸化と還元, p. 410 (1963).
- (14) A. F. Thomas, A. Marxer : *Helv. Chim. Acta*, **43**, 469 (1960).
- (15) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. J. Walker : *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1094.
- (16) A. F. Thomas : *J. Chem. Soc.*, **1962**, 439.
- (17) H.-D. Becker : *Acta Chem. Scand.*, **16**, 5 (1962).
- (18) H. Adkins, H. R. Billica : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 695 (1948).