70. 高取吉太郎, 西田日吉: ズルフオンアミド剤合成の研究 (第2報)

ロダン系ズルフオンアミドの合成 (其2)

Kichitaro Takatori and Hiyoshi Nishida: Syntheses of Sulfonamides. II.

Synthesis of Sulfonamides Containing Thiocyno Group. (2).

(Gifu College of Pharmacy)

第 1 表

Constitutions	mp	Acetate	Benzoate
²⁾ 85°	³⁾ mp 187°	mp 103°
⁴⁾ 142°	⁵⁾ mp 219°	Monobenzoate mp 212° Dibenzoate mp 175°
111°	mp 126°	mp 132.5°
105°	mp 124.5°	mp 137.5°
137°	mp 213°	mp 206°
142.5°	mp 181.5°	mp 196°
238°	mp 260°	Monobenzoate mp 213°
⁶⁾ 238°	mp 259.5°	Monobenzoate mp 198°

第1報¹⁾ではOrganic Syntheses XIX, 79 頁所載の方法で, アニリン, *o*-トルイデンをロダン化して得た *p* 位にロダン基を有する芳香族アミンをスルファミン中に導入した. 著者等は引続き同方法で *m*-トルイデン, *p*-トルイデン, アントラニル酸メチルエステル, 同エチルエステル, *m*-アミノ安息香酸メチルエステル, 同エチルエステル, *p*-アミノ安息香酸メチルエステル, 同エチルエステルをロダン化してスルファミン中に導入すべき原料アミンを好収量で得た. ロダン基はアミノ基に対して *p*-位に入るが *p*-位が既に塞つてゐる時は *o*-位に入つてから轉位をして 2-アミノベンツチアゾール系化合物を得る. 得られた原料アミンは其の acetyl 化合物, benzoyl 化合物と共に第1表に示す. ロダン基は性質ハロゲンに類似し芳香族アミン中に導入すると塩基性を弱める.

p-AcNH·C₆H₄·SO₂Cl と原料アミンとの縮合は常法に従ひ Acetone 液中重曹を縮合剤とする方法, Pyridin を縮合溶媒とする方法,

或いは其の他の方法で行い得るが, 塩基性の弱まつたアミンではこれ等の方法で縮合できなかつた. この事実は

1) 本誌 67, 191 [昭22].

2) I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.: D. R. P. 495 879. Chem. Zentr.

1930, II, 1135; Lichoscherstow, Petrow: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 3(65), 759~764 [1933]. Chem. Zentr. 1934, II 3621.

3) Lichoscherstow, Petrow: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.

3(65), 759~764 [1933], Chem. Zentr. 1934, II 3621.

4) H. P. Kaufmann, A. Claubery: Arch. Pharm. 266, 197 [1928]; H. P. Kaufmann, K. Kuchler: Ber. 67, 946 [1934]; I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.: F. P. 688867, Chem. Zentr. 1931, I 161.

5) 高橋, 谷山: 本誌 66, 甲 3 [昭21].

6) H. P. Kaufmann, A. Clauberg: Arch. Pharm. 266, 197 [1928]; H. P. Kaufmann, K. Kuchler: Ber. 67, 947 [1934]; 高橋, 谷山: 本誌 66, 甲 3 [昭21].

Hinsberg のアミン検出法⁷⁾ でハロゲン或いはニトロ基を含む芳香族アミンの或ものが $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ 或いは $p-C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ とズルフォンアミドを作らず、反応陰性に終るのに対応する。得られたアセチル化合物の加水分解は稀 Methanol 性或いは稀 Alkohol 性の塩酸に依り円滑に行われる。得られたロダン系ズルフォンアミドを第2表に示す。

第 2 表

Constitutions	Acetate	mp
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SCN$	⁸⁾ mp 208°	⁸⁾ 192°
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle-SCN$	⁸⁾ mp 229°	⁸⁾ 155°
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle-SCN$	mp 217°	195°
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle-S$	Mono 体 decomp. 280° Bis 体 decomp. 256°	280 ^{on}) (decompn.)
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3) \rangle-SCN$	decomp. 240°	185°
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5) \rangle-SCN$	decomp. 234°	182°
$NH_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_2NH-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-I$	decomp. 208°	¹⁶⁾ 206°

p-トルイデンをロダン化して得られた 2-Amino-6-methyl-benzthiazol の acetyl 化合物は Monoacetat 唯一種しか得られ無いのに、benzoyl 化合物は Monobenzoat, Dibenzoat の二種が得られる。Monobenzoat は Dibenzoat に比べ Aceton, 醋酸エチル 易溶, Methanol 難溶故, Methanol 溶液よりは先に, Aceton, 醋酸エチル溶液よりは後に析出する。従つてかかる溶媒に依り分割結晶法で分離できる。両者の生成する反応條件は次のようである。

7) Hans Meyer : Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6 Aufl, S. 633.

8) 本誌 67, 191 [昭 22].

2-Amino-6-methyl-benzthiazol と $p\text{-AcNH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ との縮合体もベンゾイル化の場合と同様に mono 体と bis 体の2種が得られる。これと同じことは太田⁹⁾が 2-Aminothiazol, 津田¹⁰⁾が 2-Amino-4-methyl-thiazol を $p\text{-AcNH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ と縮合させた場合にも認めている。但し $p\text{-AcNH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ との縮合の場合には, 上述ベンゾイル化の場合とは逆に, Pyridin を縮合溶媒とする時 mono 体を優先的に生じる。此の点注目し値する。mono 体は苛性アルカリに可溶, bis 体は不溶故両者の分離は容易である。bis 体を5%以下の Methanol 性苛性アルカリで加水分解すると mono 体を得られる。mono 体, bis 体いずれも稀 Methanol 性塩酸で加水分解すると文献既知¹¹⁾の 2- p -Aminobenzolsulfonamid-6-methylbenzthiazol が得られる。此所に得られるズルフオンアミドと mono 体とは融点 (Zp 280° 附近) 其他の性質酷似しているが, 苛性アルカリに対し文献記載の本ズルフオンアミドは一旦暫らくして白色針晶を析出するが mono 体は析出しない点, また大過剰の熱稀塩酸に対し本ズルフオンアミドは可溶であるが mono 体は不溶である点で性質を異にする。また mono 体, bis 体が針晶であるに対し本ズルフオンアミドは柱晶である。mono 体, bis 体の生成する反應條件は次のようである。

p -アミノ安息香酸メチル及 p -アミノ安息香酸エチル (Anästhesin) をロダゲン化して得られる 2-Amino-6-carbomethoxybenzthiazol 及び 2-Amino-6-carboäthoxybenzthiazol には全然局所麻酔作用は認められ無かつた。2-Amino-6-carboäthoxybenzthiazol に Kaufmann¹³⁾ は 241°, 高橋, 谷山¹⁴⁾ は 230° の Fp を與えているが我々の製品では 238° であつた。両者は冷時濃塩酸に溶解後針晶を析出, 氷醋酸に冷時可溶, 熱稀塩酸に可溶である。Propylalkohol 以上の高級アルコールに熱時易溶, 其他の有機溶媒及び水には冷熱時とも難溶である。

9) 太田: 本誌 67, 196 [昭22].
British Patent 516288.

10) 津田: 本誌 68, 105 [昭23].
12) 津田, 松本: 本誌 67, 149 [昭22].

11) May and Baker Co.:

A. Clauberg: Arch. Pharm. 266, 197 [1928].; H. P. Kaufmann, K. Küchler: Ber. 67, 947 [1934].
(Ber. 67, 947 [1934] の Fp 161° なる記載は 241° の誤植) 13) H. P. Kaufmann,
14) 高橋, 谷山: 本誌 66, 甲3 [昭21].

で一致し, $p\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}$ SCN , $p\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}$ SCN , $p\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}$ SCN

はいずれも *Staphylococcus aureus* に対して有効でそれらの試験管内発育阻止力はスルファチアゾールの数十倍強い。之に対して 2-*p*-Aminobenzolsulfonamid-6-methylbenzthiazol にはかかる顕著な発育阻止力は認められ無かつた。(3)の点ではこの他に肺炎双球菌 (*Diplococcus pneumoniae*) に対するマウスの試験でスルファピリヂンよりは遙かに劣るがアセトスルファミンよりは強力な効果が認められ、(4)の点では矢張りサルモネラ菌系統に対し無効な事が明かにされた。附記した $p\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}$ $\text{I}^{(6)}$ も球菌に対して相当強力な試験管内発育

阻止力を有する事がわかつた。 $p\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}$ SCN , $p\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}$ SCN の結果につ

いては未だ報告を受けていない。今迄に得られた結果の一部を第3表に示す。薬効試験は継続中であり著者等は更に完全な化学療法剤としての検討を次の報告に期待している。御高閲を賜りし伊藤四十二先生、御激励と御援助とを賜りし恩師緒方先生、岐阜薬科大学学長宮道先生に深謝す。

実験の部

1) *p*-Rhodan-*m*-toluidin 系化合物

(イ) *p*-Rhodan-*m*-toluidin: 前報と同じく *m*-Toluidin 54 g を Organic Syntheses XIX, 79 頁の方法でロダン化した。粗結晶 (Fp 78~79°) の得量 59 g (72%)。50 倍の Ligroin から再結晶すれば Fp 85° の無色板晶となる。

(ロ) Acetat: 白色針晶, Fp 187°。冷 Aceton, 熱 Methanol, Alkohol, 醋酸エチル, Benzol に易溶。

(ハ) Benzoat: 白色針晶, Fp 103°。冷 Aceton, Methanol, Alkohol, 醋酸エチル, 熱 Benzol, Ligroin に易溶。C₁₅H₁₂ON₂S 計算値 N 10.44, 実験値 N 10.27。

(ニ) Sulfonamid: *p*-Rhodan-*m*-toluidin 4.1 g, *p*-AcNH·C₆H₄·SO₂Cl 6 g, 重曹 2.1 g, Aceton 50 cc を水浴上 2 時間還流させる。粗 *p*-Acetsulfanilamid-*o*-methyl-rhodanbenzol の得量 7.9 g (83%)。10~15 倍の Aceton から再結晶すれば Fp 217° 帯微黄色柱晶となる。此の Acetyl 化合物 20 g, Methanol 300 cc, 20% 塩化 Cl 150cc を水浴上 30 分還流させれば結晶は全溶する。冷後 Na₂CO₃ で中和析出する粗 *p*-Sulfanilamid-*o*-methylrhodanbenzol の得量 14 g (78%)。5 倍の Aceton 或いは 15 倍の醋酸エチルから再結晶すれば Fp 195° の殆んど無色の柱晶となる。C₁₄H₁₃O₂N₃S₂ 計算値 N 13.16, 実験値 13.01。

2) 2-Amino-6-methylbenzthiazol 系化合物

(イ) 2-Amino-6-methylbenzthiazol: *p*-Toluidin 54 g を同じ方法でロダン化した。分子内轉移を完結させる為常温で一晩放置した。粗結晶 (Fp 134°) の得量 63 g (77%)。冷時 Aceton, Methanol, Alkohol, 醋酸エチルエーテルに易溶, benzol にも相当易溶, 大過剰の熱湯に可溶。

(ロ) Acetat: 白色柱晶 Fp 219°。冷 Aceton; 熱 Methanol, Alkohol, 醋酸エチル, Benzol に易溶。水には冷熱時とも難溶。

(ハ) Benzoat: 原料アミン 16.5 g, K₂CO₃ 7 g, Aceton 200 cc を混じ攪拌しつつ Benzoylchlorid 11.5 cc (1 mol 相当) を滴下後 30 分水浴上加温, 冷後析出する結晶を吸濾水洗した。淡黄色結晶 19 g を得。136° 湿潤。166° で大部分融け 187° で融け終る。Methanol から再結晶すれば Fp 212° 結晶先ず析出, 濃縮により Fp 175° 結晶を得た。元素分析により前者は Monobenzoat, 後者は Dibenzoat と決定した。原料アミンを計算量 (1 mol 相当) の Benzoylchlorid と Benzol 内で加熱すれば Monobenzoat, 計算量 (2 mol 相当) の Benzoylchlorid と常温で Pyridin 内で縮合すれば Dibenzoat を生じる。両 Benzoat はいずれも水に難溶性の白色針晶である。Monobenzoat (Fp 212°), C₂₂H₁₅O₂N₂S 計算値 N 7.53, 実験値 N 7.07。Dibenzoat (Fp 175°), C₁₅H₁₂ON₂S 計算値 N 10.45, 実験値 N 10.84。

16) Ramon de Montaner: British Patent 603220 [1948]; Chem. Abstracts 43, 685 [1949].

(=) **Sulfonamid** : 縮合成績体は未反應の Amin, Mono 体, Bis 体より成るから Aceton 或いは Methanol 洗滌に依り Amin を回収, 稀苛性アルカリに依り Mono 体と Bis 体とを分離する. 原料 Amin 4.1 g, p -AcNH $\cdot$ C₆H₄ $\cdot$ SO₂Cl 12 g (2 mol 相当), 重曹 4.2 g, Aceton 100 cc を水浴上 2 時間還流させれば Bis 体 7.5 g (55%), Mono 体微量を得る. 原料 Amin 4.1 g, p -AcNH $\cdot$ C₆H₄ $\cdot$ SO₂Cl 6 g (1 mol 相当) を Pyridin 50 cc 中で縮合すれば粗 Mono 体 4 g (44%) を得る. 約 200 倍容の Methanol から再結晶すれば, Bis 体は 185° 位より漸次着色黒変, Zp 256° 発泡熔融する白色針晶, Mono 体は Zp 280° 黒変熔融する白色針晶となる. Mono 体, Bis 体いずれも稀 Methanol 性塩酸で加水分解すれば 2-Sulfanilamid-6-methylbenzthiazol Zp 280° を得る. 本 Sulfonamid は白色柱晶, 稀苛性アルカリ溶解後暫時にして白色針晶を析出する. Bis 体は 5% 以下の Methanol 性苛性アルカリに依り Mono 体となる. Bis 体 C₂₄H₂₂O₆N₄S₃ 計算値 N 10.04, 実験値 N 9.23. Mono 体 C₁₆H₁₅O₃N₃S₂ 計算値 N 11.63, 実験値 N 10.84. Sulfonamid C₁₄H₁₃O₂N₃S₂ 計算値 N 13.16, 実験値 N 12.43.

3) Anthranilsäure-methylester 及 äthylester 系化合物

(イ) **ロダン化** : メチル化合物得量 84%, Fp 111°; エチル化合物得量 88%, Fp 105°. 両者共淡黄色柱晶; Äther, Aceton, 醋酸エチル易溶, 熱 Methanol, Alkohol, Benzol, Ligroin に易溶, 水に難溶. メチル化合物 C₉H₈O₂N₂S 計算値 N 13.46, 実験値 N 12.81. エチル化合物 C₁₀H₁₀O₂N₂S 計算値 N 12.61, 実験値 N 12.67.

(ロ) **Acetat** : メチル化合物 Fp 126°, エチル化合物 Fp 124.5°. 白色針晶. メチル化合物 C₁₁H₁₀O₃N₂S 計算値 N 11.20, 実験値 N 10.63, エチル化合物 C₁₂H₁₂O₃N₂S 計算値 N 10.61, 実験値 N 10.57.

(ハ) **Benzoat** : メチル化合物 Fp 132.5°; エチル化合物 Fp 137.5°. 白色針晶. メチル化合物 C₁₆H₁₂O₃N₂S 計算値 N 8.97, 実験値 N 8.94. エチル化合物 C₁₇H₁₄O₃N₂S 計算値 N 8.59, 実験値 N 8.42.

4) *m*-Aminobenzoessäure-methylester 及 -äthylester 系化合物

(イ) **ロダン化** : メチル化合物得量 70%, Fp 137°; エチル化合物得量 73%, Fp 142.5°. Anthranilsäure-ester 系ロダン化合物に比べ有機溶媒に難溶性となる. 白色柱晶. メチル化合物 C₉H₈O₂N₂S 計算値 N 13.46, 実験値 N 13.41. エチル化合物 C₁₀H₁₀O₂N₂S 計算値 N 12.61, 実験値 N 12.31.

(ロ) **Acetat** : メチル化合物 Fp 213°; エチル化合物 Fp 181.5°. 白色針晶. メチル化合物 C₁₁H₁₀O₃N₂S 計算値 N 11.20, 実験値 N 11.04. エチル化合物 C₁₂H₁₂O₃N₂S 計算値 N 10.61, 実験値 N 10.69.

(ハ) **Benzoat** : メチル化合物 Fp 206°; エチル化合物 Fp 196°. 白色針晶. メチル化合物 C₁₆H₁₂O₃N₂S 計算値 N 8.97, 実験値 N 8.90. エチル化合物 C₁₇H₁₄O₃N₂S 計算値 N 8.59, 実験値 N 8.11.

(=) **Sulfonamid** : 重曹, Aceton 法で縮合を行つた, p -Acetsulfanilamid- o -carbomethoxy-rhodanbenzol Zp 240°, p -Acetsulfanilamid- o -carboäthoxy-rhodanbenzol Zp 234°. 白色小柱晶. 稀 Methanol 性の塩酸で加水分解. p -Sulfanilamid- o -carbomethoxy-rhodanbenzol Fp 185°, p -sulfanilamid- o -carboäthoxy-rhodanbenzol Fp 182°, 光沢ある白色小板晶. メチル化合物 C₁₅H₁₃O₄N₃S₂ 計算値 N 11.56, 実験値 N 11.54. エチル化合物 C₁₆H₁₅O₄N₃S₂ 計算値 N 11.13, 実験値 N 10.60.

5) *p*-Aminobenzoessäure-methylester 及 -äthylester 系化合物

(イ) **ロダン化** : メチル化合物得量 85%, Fp 238°; エチル化合物得量 89%, Fp 238°. 両者を混融すれば融点降下 22° であつた. 両者とも淡黄色小針晶. 2-Amino-6-carbomethoxybenzthiazol C₉H₈O₂N₂S 計算値 N 13.46, 実験値 N 13.14.

(ロ) **Acetat** : メチル化合物 Fp 260°; エチル化合物 Fp 259.5°. 淡黄色微細柱晶. メチル化合物 C₁₁H₁₀O₃N₂S 計算値 N 11.20, 実験値 N 11.16. エチル化合物 C₁₂H₁₂O₃N₂S 計算値 N 10.61, 実験値 N 10.85.

(ハ) **Monobenzoat** : メチル化合物 Fp 213°; エチル化合物 Fp 198°. 白色針晶. 両者は計算量の Benzoylchlorid と Benzol 内で加熱する方法によつて得た. メチル化合物 C₁₆H₁₂O₃N₂S 計算値 N 8.97, 実験値 N 8.95. エチル化合物 C₁₇H₁₄O₃N₂S 計算値 N 8.59, 実験値 N 8.89.

6) *p*-Sulfanilamid-jodbenzol

(イ) ***p*-Jodanilin** : Organic Syntheses XI, 62 頁の方法に拠つた. Fp 63°, 無色針晶.

(ロ) **Sulfonamid** : Aceton, 重曹法で縮合を行い稀 Methanol 性塩酸で加水分解した. *p*-Acetsulfanilamid-jodbenzol Fp 208°, 白色柱晶. *p*-Sulfanilamid-jodbenzol Fp 206°, 白色柱晶. 本 Sulfonamid は 苛性アルカリ可溶後暫時にして白沈を析出する.

岐阜薬科大学 (昭和 24 年 9 月 20 日受理)

Summary

1) Aromatic amines were thiocyanated and led to sulfanilamides by which following new sulfanilamides were synthesized : *p*-Sulfanilamide-, *p*-sulfanilamide-*o*-methyl-, *p*-sulfanilamide-*m*-methyl-, *p*-sulfanilamide-*o*-carbomethoxy- and *p*-sulfanilamide-*o*-carbethoxy-thiocyanobenzenes, and 2-sulfanilamide-6-methylbenzothiazole.

2) *p*-Sulfanilamide-, *p*-sulfanilamide-*o*-methyl- and *p*-sulfanilamide-*m*-methyl-thiocyanobenzenes are not antagonistic to *p*-aminobenzoic acid and are more powerful against cocci than sulfanilamides. In vitro tests against *Staphylococcus aureus* showed them to be over ten times more powerful than sulfathiazole. These compounds were found to be effective against *C. diphtheriae*, *Streptococcus haemolyticus*, *Staphylococcus aureus*, *Br. melitensis*, *Br. abortus suis* and *B. anthracis*. Inhibitory action of 2-sulfanilamide-6-methylbenzothiazole against coccus was found to be far inferior. .

(Received September 20, 1949)

71. 原田利一：細辛の剖見

Toshikazu Harada : Pharmacognostic Studies of Japanese "Wild Ginger".

(Gifu College of Pharmacy)

総論

Asalum Linnaeus カンアフィ属に属する植物の地下部に含有される揮発油は各國で発汗, 解熱剤として使用し, 又数年来, 傍存する不揮発性成分である 1-asarinin は除虫菊の共力剤として知られて来た. その原植物は National Formulary には *Asarum canadense* Linnaeus が記載され, ヨーロッパ諸國では *Asarum europaeum* Linnaeus が用いられている. 我が國では *Asarum Sieboldi* Miquel ウスバサイシンが細辛と称して市販され, 又 *Asarum Blumei* Duchesne カンアフィが杜衡又は土細辛の名称で或は細辛と称して眞正の細辛の代用に屢々使はれている.

ところで, 数年前, 日本の *Asarum* Linnaeus は *Asarum* Linnaeus フナガサイシン属, *Asiasarum* F. Maekawa ウスバサイシン属, *Heterotropa* Morren et Decaisne カンアフィ属, *Japonasarum* Nakai フタバアフィ属の 4 群に小別されたので, 上記 *Asarum Sieboldi* Miquel は *Asiasarum Sieboldi* F. Maekawa に, *Asarum Blumei* Duchesne は *Heterotropa nipponica* F. Maekawa に組みかえられた.

一方, 筆者が諸処に採集した結果, 我が國市販の細辛 (杜衡も含む) の原植物には上記 2 種の外に尙数種あることがわかつた. 即ち, 宮崎縣祖母山麓には *Asiasarum dimidiatum* F. Maekawa クロフネサイシンが多量に野生しており, 別府市の草樂園薬店ではこの乾燥品を販売していた. 揮発油含量は新潟産の優品 *Asiasarum Sieboldi* F. Maekawa ウスバサイシンに比し優るとも劣らない良品である. 又同縣内に自生する *Heterotropa hexaloba* var. *perfecta* F. Maekawa キンチャクアフィ及 *Heterotropa subglobosa* F. Maekawa マルミカンアフィは熊本縣人吉市の山本商店に集貨され大阪市場に送られていた. 次に静岡縣御殿場の大庭商店では附近に野生する

1) Haller, La Force, Sullivan : J. Org. Chem., 7, 185 [1942].