Di-(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinoline)-8,8'-oxide Diquinoline-8,8'-oxide 0.5g をメタノール中ヨードメチルと水浴上加熱して得た methiodide を錫と塩酸で還元すれば 0.35g の淡紅色粘性物質を得。一部結晶析出するも融点低く再結晶不能。塩酸塩は吸湿性極めて強く分離不能。methiodide : mp 213° (decomp), 殆んど無色の結晶 (熱湯より再結) メタノール, エタノール, アセトン, 熱湯に可溶。常温で乾燥し元素分析を行えば一分子の結晶水を含むを知る。C₂₀H₂₄OH₂·2CH₃I·H₂O 計算値 C 43.28, H 5.25, 実験値 C 43.36, H 5.00.

京都大学医学部薬学科

Summary

Diquinoline-6,8'-oxide was synthesized by the Ullman condensation of 6-bromoquinoline and 8-hydroxyquinoline, and diquinoline-8,8'-oxide, by the same condensation of 8-bromo and 8-hydroxyquinolines. Tetrahydro and *N*-methyl-tetrahydro derivatives of these compounds were also prepared.

(Received June 19, 1950)

123. 松川泰三, 岩津岳夫 : Vitamin B₁ 及び諸関係化合物の研究 (第15報)*

N-置換 Thiothiazolone-(2) 誘導体合成の反応機構について. その1.

Taizo Matsukawa and Takeo Iwatsu : Studies on Vitamin B₁ and Related Compounds. XV. Mechanism for the Formation of *N*-Substituted Thiothiazolone-(2) Compounds. (1)

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.**)

著者等¹⁾²⁾ は先に Vitamin B₁ を空気酸化して 3-(2'-methyl-4'-amino-pyrimidyl-5')-methyl-4-methyl-5-β-hydroxyethyl-thiothiazolone-(2) (I) (以下 SB₁ と略称する) を得たが, 更に 2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine (II), γ-aceto-γ-chloro-propyl acetate (III) 及び二硫化炭素を脱酸剤の存在下に縮合させ, 生成する中間成績体 (之は前報では 3-(2'-methyl-4'-amino-pyrimidyl-5')-methyl-4-methyl-5-β-acetoxyethyl-thiothiazolone-(2) (IV) (SB₁-acetate) と報告した) を酸及び苛性アルカリで処理して SB₁ (I) を合成し, 同時に同一反応を利用して数種類の同族体を合成した.

然しその後の実験により, 本反応の第1段階で生成する SB₁-acetate (IV) と推定される中間成績体は之を酸で処理すると SB₁ (I) となるにも拘らず苛性アルカリでは目的とする SB₁ (I) にはならず mp 277° (decomp) を示す物質が生成する. 然るに SB₁ (I) はアルカリに対しては安定で殆んど変化を受けない. そこで反応中間体は SB₁-acetate (IV) と確定していた事が極めて疑わしいものとなつた. 曾つて鷺見等³⁾ は 2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine (II) に二硫化炭素及びアンモニアを縮合させて得た ammonium (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (V) と γ-aceto-γ-chloro-propyl acetate (III) とを作用させ mp 179° を示す物質を得て, 之に 2-mercapto-3-(2'-methyl-4'-amino-pyrimidyl-5')-methyl-4-methyl-5-β-hydroxyethyl-thiazolium chloride (VI) なる構造を與えた. (以下本物質をメルカプト B₁ と仮称する.)

然るに SB₁ (I) とメルカプト B₁ (VI) の構造を比較すると両者は單に Thion⇌Thiol の Tautomer と考

* 第14報 本誌 71, 369 (1951).

** Jyusonishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 松川, 岩津 : 本誌 70, 28 (1950).

2) 松川, 岩津 : 本誌 70, 32 (1950).

3) 鷺見, 邸 : 特許第 167509 号 ; 鷺見 : 本誌 甲, 66, 62 (1946).

えられるから SB₁ (I) に塩酸を作用させるとメルカプト B₁ (VI) の塩酸塩が得られる筈であるが、既報の如く SB₁ (I) に塩酸を作用させても mp 243° (decomp) を示す SB₁ モノ塩酸塩が得られるに過ぎず mp 179° を示すメルカプト B₁ (VI) 又はその塩酸塩と考えられる物質の生成は全然認められない。

故に著者等は今回 SB₁ (I) 及びメルカプト B₁ (VI) の関係を究明する為鷺見等の実験を検討すると共に先に報告した著者等の実験の再検討を試みた結果、SB₁ (I) 生成の中間成績体及びメルカプト B₁ の本体を把握する事が出来たのでここに報告する。

先ず 2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine (II), γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) 及び二硫化炭素をアンモニアの存在下に縮合させて得られる中間成績体を、酸又はアルカリを作用させる事無く処理精製すると美しい無色針状結晶を得る。これは約 170° で湿潤し、以後緩慢に分解し 250° に至り完全に分解し SB₁-acetate (IV) (mp 172°) とは全く異なるものである事を確認した。これは塩酸で処理すると SB₁ (I) となるが、結晶を 170° に加熱するか、或は苛性アルカリ溶液に溶解して加熱すると mp 277° (decomp), 無色鱗片状又は針状結晶となる。之は分析値及び混融により 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine (VII)⁴⁾ に一致する事を知った。故に本中間成績体の構造は α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (VIII) と考えられ、その分析値もよく一致する。融点不明瞭なのは本品が 170° で分解して高融点の 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine (VII) と γ -aceto- γ -mercapto-propyl acetate との混合物に変化する為である。結局前報で SB₁-acetate (IV) の加水分解を行行意図で行った塩酸処理により α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (VIII) の閉環反応と加水分解とが同時に起つて SB₁ (I) を與えたものと思われる。

次に ammonium (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (V) と γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) をアルコール又はメタノール中で反応させ、上記実験と同じく α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl dithiocarbamate (VIII) を捕捉し得たが、更に母液から塩化アンモン及び mp 179° (decomp) の無色微細結晶を得た。鷺見等の反応式に従えば塩化アンモンは得られず酢酸アンモンが得られる筈である。mp 179° (decomp) の物質は酸及び苛性アルカリに易溶、水、アルコール、メタノールに可溶で、鷺見等のメルカプト B₁ の記載によく一致するが、本品もまた塩酸により SB₁ (I) となり、苛性アルカリの作用で 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine (VII) となるので、上記 α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (VIII) に極めて近似の物質と想像される。又本品はハロゲンの反応陽性で、之を重炭酸ソーダで処理するに上記, dithiocarbamate (VIII) を得たのでメルカプト B₁ とは本 dithiocarbamate (VIII) の塩酸塩ではないかと考え、(VIII) に計算量の塩酸を作用させたが mp 179° (decomp) の α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩 (IX) を得て両者は全く一致する事を確認した。即ちメルカプト B₁ は dithiocarbamate の塩酸塩 (IX) に他ならない。又本塩酸塩は上記 dithiocarbamate (VIII) をメタノール中、塩化アンモン及び γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) と加熱しても収量よく得られ、この事実から考えると ammonium (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (V) と γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) の反応に於ける第一次成績体である α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-m-

4) Bergel, Todd : J. Chem. Soc. 26 (1938) Bergel 等は本物質の母核を 1,3,6,8-benzotetrazine と命名しているが、著者等は "Ring Index", 144 (No. 960) により、之に対し pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine なる名称を使用する。

ethyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (VIII) は副生する塩化アンモンと未反應の γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) の作用で一部その塩酸塩 (IX) になるものと考えられる。

更に本塩酸塩 (IX) を 180° に加熱すると脱水されて SB₁-acetate (IV) を生成するが、之は (VIII), (IX) に於て共に acetyl 基が加水分解されていない事を示す。

尙 2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine (II) と γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) 及び二硫化炭素をアンモニアの存在下に縮合させる反應の場合、中間に ammonium (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (V) を經由しているのではないかと云う疑問が起るが、2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine (II) と二硫化炭素とアンモニアとの反應はアルコール中、直ちに起り殆んど大部分の ammonium dithiocarbamate 化合物 (V) は不溶性となつて析出する。更に之と γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate (III) との反應はアルコール中で加熱還流さす事によつて起る。然るに (II) と二硫化炭素とアンモニアと (III) との反應はアルコール中で冷時に発熱の下に惹起する。この際中間に (V) の生成を考えるならば当然結晶として析出すべきであり、又この様であれば加熱しなければ反應は起らない筈である。又アンモニアの代りに炭酸アンモンを使用しても同様に反應は起る。即ちアンモニアは單に脱酸剤として作用するに過ぎず、(II) と (III) と二硫化炭素との3者が同時に縮合して Dithiocarbamic acid のエステル (VIII) を生成すると考えるのが最も妥當である。

本研究に当り終始御鞭撻を賜つた朝比奈泰彦先生及び研究所長桑田智博士に謹謝すると共に、元素分析を担当された菅, 辺見, 鈴木, 小林の諸氏に深謝する。

実験の部

2-Methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine, γ -Aceto- γ -chloro-propyl acetate 及び二硫化炭素から α -Aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate の生成:

2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine $\cdot$ 2HCl 10.6g を水 10cc に溶解し、苛性ソーダ 4g を 4cc の水に溶解した溶液を加えると発熱して反應し、少量の食塩が析出する。冷後アルコール 40cc, 30% アンモニア水 5 cc, γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate 9g を加えてよく混和し、最後に二硫化炭素 5g を加えてふりまぜると、少時の後発熱して反應し、冷後結晶粥となる。濾取してアルコール及び水でよく洗淨すると、殆んど

純粋な α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 15g を得。稀アルコールから再結晶，美麗な無色針状結晶，約 170° で湿潤し，約 210° で着色し始め 250° 迄に完全に黒変熔融分解するが，加熱速度により分解点は左右される。他の方法で得た α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate と混融しても変化せず。C₁₄H₂₀O₃N₄S₂ 計算値 C 47.17, H 5.65, N 15.72, 実験値 C 46.96, H 5.94, N 15.44.

Ammonium (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate と γ -Aceto- γ -chloro-propyl acetate との反応： ammonium (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 10g, γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate 7.8g 及びアルコール 65cc を混じ 80°~90° の浴中で 20 分間沸騰させると反応液は次第に茶色に着色し dithiocarbamate は大部分溶解する。冷後不溶物質を濾取すると mp ca. 257° (decomp), 白色粉末 2g を得。これは dithiocarbamate と 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine の混合物と思われる。大量の水から再結晶，mp 277° (decomp) 無色鱗片状又は無色針状結晶。2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine と混融しても融点の降下を示さず。

反応母液を減圧で濃縮し，析出する不溶性物質を濾取すると，白色粉末 (α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate) 5g を得。約 160° で一度湿潤し，約 180° で着色し始め，以後緩慢に分解し 240° に至り完全に分解する。メタノール或は稀アルコールから再結晶をくり返すと美麗な無色針状結晶，依然として不明瞭な分解点を示し，約 170° で湿潤し，約 210° で着色し始め，250° に至り完全に分解するが，この分解点は加熱速度により大いに左右される。他の方法で得られる α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate と混融し融点の降下を示さず。酸，苛性アルカリに易溶，水に殆ど不溶。メタノール，アルコールに可溶。C₁₄H₂₀O₃N₄S₂ 計算値 C 47.17, H 5.65, 実験値 C 47.60, H 5.75.

α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate を得た母液を減圧で更に濃縮しベンゾールを加えて析出する結晶を濾取すると，褐色粘土様の物質を得，之をメタノールから再結晶，無色稜柱状結晶。灼熱しても分解せずに昇華し，水に易溶。水溶液に苛性ソーダを加えるとアンモニアを発生し，又水溶液に硝酸銀溶液を加えると多量の塩化銀の沈澱を生ずる。Beilstein 反応強陽性を示し塩化アンモンと考えられる。

上記塩化アンモンを除いた母液にエーテルを加え，析出する沈澱を濾取すると，少々褐色に着色した粉末 1g を得。アルコールから 2 回再結晶すると mp 179° (decomp), 無色微細結晶。他の方法で得られる α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩と混融しても融点の降下を示さず。

α -Aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate の諸反応：

(A) 塩酸塩の生成 (1) α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 2g, 塩化アンモン 1g 及び γ -aceto- γ -chloro-propyl acetate 2g をメタノール 40cc に加熱溶解し，水浴上 3 時間沸騰させると，反応液は茶色に着色する，冷後析出する結晶を濾取し，メタノールで洗淨すると少量の無色針状結晶を得。mp 275° (decomp). 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine と混融しても融点の降下を示さず。

濾液を濃縮し，大量の水及びベンゾールを加えると油状物質が析出するが，少時の後固化する。濾取して，水及びベンゾールで洗淨すると mp 175° (decomp), 黄色粉末 1.7g を得。アルコールから 2 回再結晶，mp 179° (decomp), 無色微細結晶。他の方法で得られる α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩と混融しても融点の降下を示さず。C₁₄H₂₀O₃N₄S₂·HCl 計算値 C 42.79, H 5.39, 実験値 C 42.84, H 5.18。水に易溶，アルコール，メタノールに可溶，酸，苛性アルカリに易溶で炭酸アルカリにより塩基を遊離し，水に不溶となる。

(2) α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 1g を水 20cc に懸垂し，之に 36% 塩酸 0.25g を加えると大部分溶解する。不溶物を濾別し，濾液を減圧下，可及的低

温で濃縮すると白色粉末が析出する。アルコールから再結晶し mp 179° (decomp), 無色微細結晶。上記の方法で得られるものと混融しても融点の降下を示さず。

(B) **SB₁ の生成** α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 2 g に、水 10cc, 濃塩酸 5 cc を加えて溶解させ、水浴上 10 分間加熱、冷後苛性アルカリ溶液を加えてアルカリ性とし、析出する白色結晶を濾取して水洗すると、mp ca. 230°, 白色粉末 1.5g を得。稀アルコールから再結晶し mp 239° 無色針状結晶、SB₁ と混融しても融点の降下を示さず。

(C) **2-Thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine の生成** (1) α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 1g にメタノール 10cc 及び 10%メタノール性苛性カリ溶液 6 cc を加えると直ちに溶解する。水浴に 15 分間加熱し、放冷すると結晶が析出する。濾取して稀アルコールから再結晶し mp 277° (decomp), 無色針状結晶 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine と混融し、融点の降下を示さず。C₇H₈N₄S 計算値 C 46.65, H 4.47, 実験値 C 46.80, H 4.73。

(2) α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 0.3g を試験管に入れ、かきまぜ乍ら金属浴中で 170~173° に約 2 分間加熱すると強い糠臭及び酢酸臭を放つ様になり、試験管の上部に少量の液体が凝縮し全体は粘調な固塊となり、稍々褐色に着色する、冷後ベンゾールを加えて不溶物を濾取し、稀アルコールから再結晶すると、mp 277° (decomp), 無色針状結晶。2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine と混融しても融点の降下を示さず。

以上の諸反應は何れの方法で得られた α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate についても同様に遂行される。

α -Aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩の諸反応: (A) **遊離塩基の生成** α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩の少量に 10g 重炭酸ソーダ水溶液を加えると少しく発泡して結晶が析出する。濾取して水洗し稀アルコールから再結晶し無色針状結晶、約 170° で湿潤し、以後緩慢に分解し約 210° で着色し始め 250° に至り完全に分解するが、分解点は加熱速度によつて左右される。前に得た α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate と混融しても変化を認めず。C₁₄H₂₀O₃N₄S₂ 計算値 C 47.17, H 5.65, 実験値 C 46.88, H 5.47。

(B) **SB₁ の生成** α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩 1g に水 5 cc, 濃塩酸 2.5cc を加えて溶解させ、水浴上 15 分間加熱後、苛性カリ溶液を加えると白色沈澱が析出する。之を濾取、水洗すると mp 235°, 白色粉末を得。稀アルコールから再結晶し mp 239°, 無色針状結晶。SB₁ と混融しても融点の降下を示さず。

(C) **SB₁-acetate の生成** α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩 0.3g を試験管にとり、かきまぜ乍ら、金属浴中 180° に 1 分間加熱すると、発泡して分解し、黄色飴状物質となり、試験管の上部に微量の液体が凝縮し、弱い糠臭及び酢酸臭が認められ、冷後飴状物質は固化する。之を水に溶解し、重炭酸ソーダを加えてアルカリ性とする、白色沈澱が析出する。之を濾取し稀アルコールから再結晶し無色鱗片状結晶。既報¹⁾の如く、これは結晶水を含有し、140° の浴中では直ちに溶解するが徐々に温度を上昇すると約 125° で一旦収縮し、後再び結晶化し 172° で熔融し、SB₁ の acetyl 化によつて得られる SB₁-acetate と混融しても融点の降下を示さず。減圧下 60° で 6 時間乾燥すると結晶水を失つて結晶は崩壊し、mp 172° の粉末となる。C₁₄H₁₈O₂N₄S₂ 計算値 C 49.68, H 5.36, 実験値 C 49.98, H 5.27。

少量の本 acetate を稀アルコールに溶解し、苛性カリを加えて少時加熱し、減圧下アルコールを留去すると白色沈澱が析出する。濾取して稀アルコールから再結晶し mp 239°, 無色針状結晶。SB₁ と混融しても融点の降下を示さず。

(D) **2-Thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine の生成** α -aceto- γ -acetoxy-propyl (2-methyl-amino-pyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate 塩酸塩 1g にメタノール 10cc, 10%メタノール性苛性カリ溶液 6 cc を加えて溶解し、水浴上 20 分間加熱すると茶色に着色する。放冷して析出する結

晶を濾取し、水、メタノールで洗淨すると mp 277° (decomp), 無色針狀結晶. 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine と混融しても融点の降下を示さず.

武田薬品工業株式会社研究所

Summary

γ -Aceto- γ -acetoxypopyl (2-methyl-4-aminopyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (III) was obtained in a good yield by the condensation of 2-methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidine (I), γ -aceto- γ -chloropopyl acetate (II) and CS₂ in the presence of NH₃. (III) gives 3-(2'-methyl-4'-aminopyrimidyl-5')-methyl-4-methyl-5- β -hydroxyethylthiothiazolone(2) (IV) by the action of hydrochloric acid, and 2-thio-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimido-(4,5-d)-pyrimidine (V) by the action of caustic alkali or by heating at 170°. (III) is also obtained by heating amonium (2-methyl-4-aminopoyrimidyl-5)-methyl-dithiocarbamate (VI) and (II) in alcohol, with a byproduct of the hydrochloride of (III) and NH₄Cl. The hydrochloride of (III) can also be obtained by adding the calculated amount of hydrochloric acid to (III) or by heating (III) with (II) and NH₄Cl in methanol, and it reverts back to (III) by the action of NaHCO₃. By heating the hydrochloride of (III) at 180°, the acetate of (VI) is produced. The reaction, in which (III) is obtained by the condensation of (I), (II) and CS₂ in the presence of NH₃, is not assumed to produce (VI) as an intermediate, so that the above two reactions must have a different reaction mechanism.

(Received June 19, 1950)