Table II. The Stability of O,O'-Bis(benzenesulfonyl)thiamine Disulfide (II) and O-Benzenesulfonylthiamine (III) on standing their 10 mg. % Solutions (1 cc.) with 9 cc. Buffer of Different pH at Room Temperature for 30 mins.

Substance	Kind of buffer and pH	*	AcOH-AcONa	KH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄		NH ₄ Cl-NH ₄ OH						**
				7.2	7.6	7.8	8.4	8.8	9.0	9.4	11	
(II)		<5 %	6.2 %	100 %	100 %	98 %	97 %	93 %	93 %	91 %	87 %	23 %
(III)		100	100	99	81	78	66	43	33	7	0	0

* Acidified with *N*HCl

** Made alkaline with *N* NaOH

大阪大学薬学部

UDC 547.97.02 : 582.282.12

63. 山本 譲, 西川典子: *Penicillium implicatum* BOURGE の

代謝産物について (第2報)¹⁾, * Sclerotiorin の構造

Yuzuru Yamamoto and Noriko Nishikawa: Studies on the Metabolic Product of *Penicillium implicatum* BOURGE II. The Structure of Sclerotiorin.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa**)

The structure of sclerotiorin, C₂₁H₂₃O₅Cl, found in the metabolic product of *Penicillium implicatum* was discussed. Sclerotiorin reacted with ammonia and changed to sclerotioramine (II). From the acetate of (II), 2,4,5-pyridinetricarboxylic acid was obtained by treatment with ozone, followed by potassium permanganate. Tetrahydro-sclerotiorin was degraded by alkali to a quinone compound which was determined as β-dihydroxynaphthoquinone. The relation of substituted groups (OH, OH, Cl, CH₃) in aposclerotioramine (IV) was cleared and a tentative structural formula (I) is forwarded for sclerotiorin.

(Received August 5, 1958)

前報¹⁾において輸入変質米より分離された *Pen. implicatum* BOURGE の主生産物が *P. multicolor* G.M.P. あるいは *P. sclerotiorum* よりすでに単離されている sclerotiorin なることを述べた。今回著者 (山本) の都合で研究を中断する必要が生じた故 sclerotiorin の構造に関して得られた知見を不十分ながら記したい。

sclerotiorin (I) の研究は, 1940 年 Curtin 等²⁾ に始まり 1952 年 Birkinshaw³⁾, 渡辺⁴⁾ によりそれぞれ独立に行われた結果, C₂₁H₂₃O₅Cl なる分子式とアルカリ加水分解により 4,6-dimethylocta-2,4-dienoic acid C₁₀H₁₆O₂ が得られ, さらに渡辺により上記 C₁₀ 酸部の外にさらに一カ所不整中心のあることが判明している。1956 年に至り, Birkinshaw⁵⁾ および Robertson⁶⁾ はそれぞれ symposium においてつぎの推定式を提出した。また sclerotiorin はアノモニアあるいはアミン類により容易に O が N と置換することにより新たに azaphilone 系色素と名付けられた一群に属する物質であると定義された。さらに 1957 年 Robertson⁷⁾ は 精細な報告

* 本論文投稿後に Robertson: J. Chem. Soc. 1958, 1814 が発表された。

** Tsuchitoriba-nagamachi 15, Kanazawa. 1) 金沢大学薬学部年報に投稿中。

2) Curtin, Reilly: Nature 146. (1940); Biochem. J. 34. 1419(1940).

3) J.H. Birkinshaw: Biochem. J. 52. 283(1952). 4) 渡辺: 本誌 72, 807(1952).

5) Symposium on Antibiotics and Mould Metabolites Special Publication No. 5, The Chemical Soc. London. (1956).

6) "Primo symposium Europees sulla Biochemica degli Antibiotici" p 116~123(1956); 東大薬学部, 柴田教授の御好意に依る。

7) A. Robertson: J. Chem. Soc. 1957. 4913.

を提出している。著者等の内容も Robertson のそれと多くの点において重複している故、本報文においては出来るだけ避けながら記することとした。

赤外部吸収スペクトル (IR) より見られる sclerotiorin の特徴は同じく azaphilone 系色素に属する monascorubrin⁸⁾ にはある 6.3 μ 附近の芳香環の吸収の無いことおよび 5 個の酸素中 OH が全く無く 5.74 μ の吸収より lactone あるいは ester の存在が、5.79 μ より ketone の存在が見られるが他の 2 個の酸素に特徴の無いことである。

sclerotiorin (I) は、アンモニア水中常温で放置すると、赤色針状晶、mp 229~230°(decomp) の sclerotioramine (II) に変化する†。メチルアミンを用いても同様に反応して、濃赤色針状晶 mp 214~216°(decomp) の N-methylsclerotioramine (III) となるが、(II) および (III) の ketone の吸収は同一値 (5.86 μ) を示す故 (II) における NH の H は移動を行なつておらず、即ち NH と ketone は完全に共役しているとは考えられない。また IR で (I), (II) の間に殆んど変化を生ぜぬ故、両者の関係は単に O が NH に変つたものと考えられる。

(II) は酢酸と亜鉛で処理すると、黄色粉末晶 mp 228~230°(decomp) の aposclerotioramine (IV) に変換し、本物質は acetyl chloride と pyridine では mp 234~235° の黄色針晶 (V)、無酢と酢酸ソーダでは mp 148.5~149° の無色針晶 (VI) となる。分析結果および (V) はさらに無酢によるアセチル化で (VI) になることより (V) は monoacetate, (VI) は diacetate である。IR 6.30 μ に芳香環の吸収を始めて生ずる故、(IV) は芳香族の dihydroxy 化合物である。diacetate (VI) をクロロホルム中オゾンで酸化すると mp 231°(decomp), 無色針晶の酸 (VII) が得られる。本物質は旋光性無く、分析値 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NCl}$ に一致し、C-CH₃ 1 個を有する。紫外外部吸収スペクトル (UV) は quinoline または isoquinoline に類似し、FeSO₄ により α -カルボン酸の呈色反応陽性故、側鎖 (R) は核 N の α 位に置換していたことを示している (Fig. 1)。

つぎに (VII) を過マンガン酸カリにて酸化すると容易に反応して mp 240~241°(decomp), 無色柱晶の酸 (VIII) に変化する。分析値 $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ に一致し、2,4,5-pyridinetricarboxylic acid と思われた故、つぎの方法で合成した標品と混融し、IR にて比較確認した。この事実より (VII) の母核は isoquinoline 核であり、O-CO-CH₃ 2 個、C-CH₃, Cl はすべて benzene 核部にあることが分つた。

以上の関係を図示すればつぎの如くなる。

8) 中西香爾氏の御好意に依る。未発表。

† ベンゼンより再結すると、美しい赤色プリズム晶 mp 157°(decomp) となるが、本物質は分析、IR より結晶ベンゼンを持つた物質と推定された。なお融点はすべて未補正。

Fig. 1.

----- Isoquinoline
 ——— Quinoline
 - · - オゾン酸化生成体

Fig. 2.

さらに aposclerotioramine (IV) はジメチル硫酸でメチル化すると N,O,O-trimethyl-aposclerotioramine methosulfate (IX) になるが, (IX) は MgSO_4 を用いて中性で過マンガン酸カリ酸化を行うと mp 129° の無色針晶が得られる. 分析値 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}$ (X) に一致し, N-CH_3 1 個, O-CH_3 2 個を有し, UV も phthalimide 化合物のそれに類似する故, 次式と推定される (Fig. 2). すなわち aposclerotioramine (IV) の isoquinoline 核含有を確認するものである. また, 本物質 (X) の HI 処理体は無色葉状晶で硫酸中重クロム酸カリ酸化にても quinone に変化せぬ故, 2 個の OH の関係は *meta* 位である.

つぎに sclerotiorin (I) を水酢中 Pd-C を用いて接触還元する場合 2~3 mol の H_2 吸収時には mp 134° の黄色細針晶 (XI) が得られる (最高収量 H_2 2.4 mol 吸収時 85%) が還元を続けると約 6 mol を吸収して停止し, 黄色油状物質となる. この場合 Cl は存在しない. (XI) をアンモニア水で処理すると, mp 186°(decomp) の赤褐色結晶 (XII) に変化し, 本物質は (II) を酢酸中 Pd-C で還元して (この場合は 2 mol で吸収は止まる) 得られる物質と同一物なることが判つた故, (XI) は tetrahydrosclerotiorin である. すなわちつぎの関係にある.

また tetrahydrosclerotiorine において sclerotiorin あるいは (II) において存在する 6.09 μ の吸収が消滅する故, この吸収は側鎖の共役二重結合に基因することが明らかとなった.

(XI) を N NaOH で 50° で加水分解すると悪い収率ながら橙赤色稜柱晶 mp 214° (XIV) が得られ C_{10} 酸は得られない. 本物質は quinone の性質 ($\text{AcOH} + \text{Zn}$) を有し, その acetate mp 87~89°, 微黄色針晶 (XV) の UV は naphthoquinone あるいは anthraquinone に一致する (Fig. 3). 旋光性を有する故, 長い側鎖部がそのまま

Fig. 3.

----- 2-Methylanthraquinone
 ——— 2-Methylnaphthoquinone
 - · - Quinone acetate (XV)

ついていると考えられる。(XIV) は分析値は $C_{19}H_{24}O_4$ に一致し、naphthoquinone 系と考えられたが、さらに亜鉛末乾留体の UV 吸収が $260\sim 280\text{ m}\mu$ および $310\sim 330\text{ m}\mu$ に微細吸収があることより確められた。また Craven 反応において紫色を呈し陽性であるが、acetate (XV) は陰性である。本反応は quinone 酸素の *ortho* 位に活性水素の存在する時のみ陽性故、acetate の呈色反応陰性は quinone 環がすべて置換されていることを示し、遊離色素の陽性はその中少なくとも一置換基は OH であることを示す。diazomethane によりメチル化され、mp 55° 、微黄色針状晶の苛性アルカリ不溶体に変化する故、OH は共に β 置換である。しかし $Pb(OAc)_4$ の反応は陰性故、OH は 2 個の環にそれぞれ 1 個ずつ存在する。quinone のとれる方法としてつぎの 2 つが考えられるが、(a) では C が 3 個減つて C_{18} となり分析値と一致せず、(b) の方法で naphthoquinone 体がとれること

が明らかである。すなわち Cl は quinone 酸素に変ると考えた式が最も妥当と思える。また Cl が OH に変化する易いための式としてこの部位は飽和させた方が適当である。

以上の事実より aposclerotioramine は (IV) の式を有すると考えられる。

つぎに sclerotioramine (II) は前述の如く NH を有しており芳香環無く、OH も無い。すなわち酢酸と亜鉛で処理することにより次式の如く酢酸の脱離と共に芳香環化して OH を生じたものである。しかも NH の H は除かれる必要がある。これにはつぎのように考えねばならない。

それ故 sclerotiorin に対しては、

なる式を書くことが出来る。sclerotiorin (I) における IR $5.76\text{ }\mu$ の吸収は、ester あるいは lactone の存在を示しているが、ester 式においては環部に不整合中心が存在し得ない点より、著者等は lactone を持つ式の方が正しいと考えている。

最後に各方面で御世話になった東大柴田教授、名大中西教授に深謝する。なお、元素分析を担当された本学部板谷芳京氏、静岡薬大齊藤佳子氏に感謝の意を表する。研究に協力された新谷朝子、沼田光雄、吸坂彌一郎君の労に対し厚く感謝の意を表する。なお本研究費の一部は文部省科学研究費を支弁した。深謝する。

実 験 の 部

Aposclerotioramine (IV) sclerotiorin を Et_2O に溶かし NH_4OH を加えて分液漏斗中で振り、赤色水層を冷しながら H_2SO_4 酸性にすると sclerotioramine (II) が定量的に得られる。(II) 1 g を dil AcOH (1:1)

※ ベンゼンでは UV $260\sim 280\text{ m}\mu$ で $300\text{ m}\mu$ 以上にはなく、アントラセンでは $320\sim 370\text{ m}\mu$ 位。

10 cc にとかし Zn 末 2 g を加えて振盪すると液は黄色となる故, Na_2CO_3 で中和し Et_2O で抽出. Et_2O を留去し MeOH より再結して mp 228~230°(decomp) の黄色粉末状品を得. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NCl}$ 計算値 C 68.7, H 6.6, N 4.22, 実験値 C 68.31, 68.95, H 6.69, 6.70, N 4.29.

Aposclerotioramine monoacetate (V) (IV) 1 g を 10 cc のピリジンにとかし氷冷下 1 cc のアセチルクロリドを滴下する. 一夜放置後水中に投入して得る黄色粉末を dil EtOH より再結すれば mp 234~235° の黄色針晶となる. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NCl}$ 計算値 C 67.45, H 6.47, N 3.75, 実験値 C 67.91, 68.00, H 6.59, 6.67, N 3.88.

Aposclerotioramine diacetate (VI) (IV) 1 g を Ac_2O 10 cc, 熔融 AcONa 0.5 g と共に金網上 1 時間加熱, 放冷後, 水中に投入して沈殿を得. MeOH より再結. 無色針晶, mp 148.5~149°, 収量 1 g. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NCl}$ 計算値 C 66.42, H 6.30, N 3.37, 実験値 C 65.83, 66.36, H 6.41, 6.34, N 3.50. 上記 monoacetate も Ac_2O , AcONa で処理すると diacetate に変ずる.

(VI) の O_3 酸化 (VI) 0.7 g を CHCl_3 50 cc にとかし O_3 を通ずる. 約 30 分で反応終る故, 常温減圧下で CHCl_3 を留去し水中に投入し, 更に H_2O_2 1 cc を加えた後, 徐々に温度を上げ 40° に保ち分解すると微黄色物質が析出する. テトラヒドロフランより再結, 無色針晶 (VII), mp 231°(decomp) を得. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NCl}$ 計算値 C 53.4, H 3.6, N 4.2, C-CH₃ 13.3%, 実験値 C 53.77, 53.73, H 4.06, 3.72, N 4.24, C-CH₃ 14.0%.

(VII) の KMnO_4 酸化 (VII) 1.8 g を水 30 cc に懸垂させておき KMnO_4 4.5 g を含む飽和水溶液を直火で軽く加熱しながら徐々に加えて行く. 放冷後, 析出する MnO_2 を吸濾して徐き, 約 1/3 量まで濃縮後, HCl で中和した後さらに濃縮し, 約 5 cc の所で止めて放置すると沈殿が得られる. 母液は大部分無機物故, 乾涸し, Me_2CO で抽出して上記沈殿と合す. FeSO_4 による赤色呈色反応を指標として Me_2CO 処理を繰り返す, 出来るだけ無機塩を除いた後, dil HCl より再結. 無色柱晶 (VIII) 0.2 g を得. mp 240~241°(decomp). $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ 計算値 C 45.51, H 2.39, N 6.63, 実験値 C 45.38, 45.86, 45.48, H 2.81, 2.74, 2.84, N 6.74.

2,4,5-Pyridinetri-carboxylic acid の合成 i) 2-chloro-3-cyano-4,6-dimethylpyridine の合成 シアン酢酸アミドとアセチルアセトンよりピペリジン触媒下縮合させて得た, 3-cyano-4,6-dimethyl-2-pyridone (mp 293°) 6.2 g, および PCl_5 11 g をモノクロルベンゼン 50 cc にとかし, 油浴上 100° で 30 分加熱後 150° にて 3 時間保つ. 溶媒の半量を約 2 時間使用して留去し, 残りを減圧乾涸. 残渣に水 10 cc, EtOH 2 cc の冷却液を加え石油エーテル 1 L にて抽出. 乾燥後溶媒を留去. 石油エーテルで再結晶すると昇華性および刺激性のある白色針晶を得. mp 93~95°, 得量 4.6 g. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ 計算値 C 57.67, H 4.24, N 16.81, 実験値 C 57.84, H 3.76, N 17.16.

ii) 3-aminomethyl-4,6-dimethylpyridine の合成 2-chloro-3-cyano-4,6-dimethylpyridine 2 g と AcONa 1 g を AcOH 50 cc に溶解し, Pd-C 2 g を触媒として還元する (3 mol の H_2 を吸収). 触媒を濾別後, 減圧下溶媒を留去し析出した NaCl を純 EtOH で徐き, 黄褐色の粘稠物を得. 得量 1.1 g. picrate: 鮮黄色鱗片晶, mp 211°(decomp) として分析する. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ 計算値 C 40.41, H 3.05, N 18.85, 実験値 C 40.23, H 3.38, N 19.28.

iii) 2,4,5-pyridinetri-carboxylic acid の合成 上記 3-aminomethyl-4,6-dimethylpyridine 粗製品 2 g を水 20 cc に溶解, KMnO_4 飽和水溶液を常温で滴加. 滴加完了後, 50° で 30 分加温し, 次に緩やかに煮沸して NH_3 の発生を見なくなれば冷却し褐石を去り, 母液を減圧下濃縮. Me_2CO を用いて無機物を徐き, dil HCl で再結晶して白色粉末状品を得. mp 240°, 得量 20 mg.

N,O,O-Trimethylapoclerotioramine methosulfate (IX) の中性 KMnO_4 酸化 文献記載の方法で得た (X) 2 g を水 30 cc に懸垂しておき結晶 MgSO_4 を加え, この溶液に KMnO_4 7 g 飽和水溶液を常温で徐々に加えて行く. 後半は 50° に加温して終了させる. 冷後 SO_2 gas を通じて析出せる褐石を溶解させると白色沈殿が残る. Et_2O で抽出し NaHCO_3 で処理して酸性部を除き, Na_2SO_4 で乾燥後留去すると白色粉末となる. 昇華法により精製する. 得量 50 mg. mp 129° (昇華を伴う) の無色針晶 (X). $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}$ 計算値 C 53.6, H 4.4, N 5.2, 実験値 C 53.25, H 4.56, N 5.22. さらに 100 mg の (X) を HI 2 cc と 5 分間加熱後水中に入れ, NaHCO_3 で中和し, AcOEt で抽出後, さらに NaOH 液に移行させ, NaHCO_3 アルカリ性に変化した後乾涸して AcOEt で抽出すると吸湿性無色葉状品となる. これを dil H_2SO_4 中, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で酸化するも変化せず, ベンゼン抽出で無色化合物が得られ, キノン化合物には変化していない.

(I) の接触還元 (I) 2 g を AcOH 35 cc にとかし, 5% Pd-C 0.2 g を用いて還元. 2.4 mol 吸収時でやめ AcOH を減圧で留去後, 水を加えて沈殿を得. 水・AcOH (1:2) より再結. mp 134° の黄色針晶 (XI) 1.6 g を得. $[\alpha]_D^{25} = +210^\circ$ (c=1, dioxane). $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{Cl}$ 計算値 C 63.86, H 6.89, 実験値 C 64.02, H 6.65.

Tetrahydrosclerotioramine (XII) i) (XI) 600 mg を Et_2O にとかし, NH_4OH を加えると, (II) の生成時と全く同様に反応して赤褐色穀子晶, mp 186°(decomp) (XII) となる. 得量 200 mg. $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{NCl}$ 計算値 C 64.04, H 7.11, N 3.55, 実験値 C 63.56, H 7.06, N 3.47.

ii) (II) 0.9 g を AcOH 30 cc にとかし Pd-C を用いて還元する. sclerotiorin の時に比し, 吸収緩慢で 2 mol で止る. EtOH より再結すると, mp 186° 体と微量の mp 200~202°(decomp) の黄色板晶 (XIII) がとれる. mp 186° 体は上記 i) 生成物と混融するも融点低下なし. mp 202° 体は (XII) を AcOH と Zn で処理すると得られる apotetrahydrosclerotioramine と混融して融点低下せぬ故, 還元中に一部脱 CH_3COOH が起つていることを示す. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{NCl}$ 計算値 C 68.0, H 7.75, N 4.18, 実験値 C 67.77, H 7.62, N 4.46.

Tetrahydrosclerotiorin (XI) のアルカリ分解 (XI) 1.5 g を *N* NaOH 150 cc 中に懸垂しておき, 50° で 1 時間攪拌下反応. 赤褐色液を濾過後, 氷冷しつつ, H_2SO_4 でコンゴ赤酸性にする. Et_2O で抽出し NaHCO_3 で処理して中性部と酸性部に分つ. 中性部は留去後, Al_2O_3 クロマトを用いて精製し, 最後はベンゼンより再結. 旋光度はあるが Cl はない mp 214° の橙赤色稜柱晶 (XIV) 100 mg を得. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 計算値 C 72.12, H 7.65, 実験値 C 72.02, H 7.50. 酸性部よりは mp 207~208° の無色鱗片状晶 50 mg を得たが精査せず.

Quinone acetate (XIV) 100 mg, 熔融 AcONa 0.1 g, Ac_2O 1 cc を用い, 金網上 4 分間加熱. 水中に投入, 吸濾して乾燥後, 石油エーテルより再結. 微黄色針晶, mp 87~89° (XV). $[\alpha]_D^{20} : +8.5^\circ (\text{MeOH})$. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$ 計算値 C 68.98, H 7.05, 実験値 C 69.15, 69.31, H 7.03, 6.93. H_2SO_4 に対しては安定であるが *N* NaOH と 10 分間加温で容易に脱アセチル化され, 原キノン体 (XIV) にもどる.

(XIV) の Zn 末乾留 (XIV) 0.2 g を Zn 末 (1), ZnCl_2 (5), NaCl (1) の混合体 1.5 g と混じ 200° で熔融させた後, 290° まで加熱し反応させる. 冷後 HCl を加え Zn を除き, Et_2O で抽出. 5% NaOH で可溶部を除き Et_2O 層を乾留し留去する. 残渣は EtOH にとかし Al_2O_3 クロマトに附し色素を除く. Et_2O 溶媒にて脱色炭処理をし精製すれば無色半固体の残渣を得. 20 mg. dioxane を溶媒として UV 吸収測定.

金沢大学薬学部

UDC 547.891.2.07

64. 石黒武雄, 松村正毅: ピペラジン類の合成研究 (第 13 報*)

C-アルキルホモピペラジン類の合成

Takeo Ishiguro and Masaki Matsumura: Synthesis of Piperazines. XIII.

Catalytic Synthesis of C-Alkylhomopiperazines.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

1) High-pressure, catalytic condensation reaction of trimethylenediamine and glycols, using Raney nickel as a catalyst, afforded C-alkylhomopiperazines. Condensation of trimethylenediamine with propylene glycol and 2,3-butanediol respectively afforded 2-methylhomopiperazine (yield, 6.6%) and 2,3-dimethylhomopiperazine (yield, 13.7%).

2) Reaction of alkanolamines and acrylonitrile afforded 3-(2-hydroxyalkylamino)-propionitrile, whose catalytic reduction over Raney nickel gave N-(2-hydroxyalkyl)-1,3-propylenediamines (yield, 70~78% from acrylonitrile). Dehydrative cyclization of these compounds in an autoclave afforded 2-methylhomopiperazine (yield, 44.7%) and 2,3-dimethylhomopiperazine (yield, 39.1%).

The C-alkylhomopiperazines obtained by the foregoing two kinds of reaction were found to be identical by mixed fusion of their respective derivatives.

(Received August 11, 1958)

C-alkylhomopiperazine 類は従来文献には未記載の化合物である. 今回著者等は N-(2-hydroxyalkyl)-1,3-propylenediamine の脱水閉環反応およびグリコール類と trimethylenediamine の縮合によって従来文献に記載のない C-alkylhomopiperazine 類 (V~VIII) を合成した.

* 第 12 報: 本誌 79, 153(1959).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.