過剰の KMnO_4 を H_2O_2 で分解, NaOH で pH 7.0 に調節, MnO_2 を濾過, 濾液は減圧濃縮. Amberlite IR 120 [H^+ 型] のカラムを通し流出液は $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ で pH 4.5 に中和, 減圧乾固, 残渣を EtOH から再結. 57° で乾燥. 収量 1.6 g (86%), mp $195\sim 196^\circ$, 針状晶. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_2\text{P}$ 計算値 C 51.33, H 7.21, N 7.48, P 8.27, 実験値 C 51.57, H 7.32, N 7.47, P 8.30. iii) O-ホスホリルエタノールアミン: 上記リン酸エステル塩 0.94 g を少量の水にとかし Amberlite IR 120 [H^+ 型] のカラムを通して $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ を除く. あらかじめ還元した PdO-BaSO_4 0.7 g を加え 4 hr H_2 気流中にふりまぜ, 触媒を濾過, 濾液を減圧濃縮, EtOH を加えて結晶を濾取, 少量の水にとかし EtOH を加えて再結. 110° で乾燥. 収量 0.34 g (97%), mp 240° . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{NP}$ 計算値 N 9.93, P 21.96, 実験値 N 9.51, P 21.64.

終わりに本研究に御指導, 御校閲を賜った東京大学浮田教授, 千葉大学宮木教授に感謝する.

東亜栄養化学工業株式会社研究所

UDC 547.922:543.41

97. 渡辺俊雄^{*2}: ステロイドの呈色反応 (第7報^{*1}) Tschugaeff 反応機構の検討

その 1 コレステロールと塩化亜鉛の反応成績体について

Toshio Watanabe: Studies on Color Reaction of Steroids. VII. Examination of Tschugaeff Reaction. (1). On the Reaction Products of Cholesterol with Zinc Chloride.

(National Hygienic Laboratory^{*3})

In order to examine the Tschugaeff reaction, each of the coloration reagents for cholesterol, acetyl and zinc chlorides were examined. In the case of acetyl chloride, substances other than acetylated product were not obtained, while dehydrated and polymerized products were obtained in the case of zinc chloride. Heating of cholesterol and zinc chloride in solid state, in nitrogen stream, results in formation of cholestadiene and bicholestadienyl, and the latter is also obtained on heating in acetic acid or acetic anhydride. In acetic acid solution, acetylation occurs at room temperature when zinc chloride is present. When the solution of cholesterol in acetic acid-benzene mixture is added with zinc chloride, three kinds of molecular addition compounds with different ratios are obtained, and those in which the molar ratio of cholesterol to zinc chloride is 1.5 and 2 moles are colored (reddish).

(Received August 11, 1959)

Tschugaeff¹⁾ 反応はステロイド, トリテルペン類の検出に利用される呈色反応で, 無水酢酸, 塩化アセチルおよび塩化亜鉛 (ZnCl_2) が発色試薬である. この場合塩化亜鉛が発色機構におよぼす役割は重要で, 無水酢酸, または塩化アセチルが欠けても発色する場合があるが, 塩化亜鉛が欠けると発色しない. しかし塩化亜鉛と試料間のみの反応成績体についての報告は少ない. Owades 等²⁾ はコレステロールについて, ある種の炭化水素が生成すると述べているだけで詳細な報告はなく, Garliskaya³⁾ はコレステロールが塩化亜鉛とある種の付加物を生成するので, コレステロールの分離に用いられると報告している.

著者は Tschugaeff 反応の呈色機構および反応成績体に対する塩化亜鉛の役割を検討するため, コレステロールと塩化亜鉛との反応成績体を検討した結果, 炭化水素を主とする 2, 3 の成績体を得た. 乾燥コレステロールを塩化亜鉛と窒素気流中で, 固相状態のまま加熱すると種々の脱水素された cholestadiene が生成する. 240° 以

*1 第6報: 衛生試報 78, 87(1960).

*2 Present address: Nippon Merck-Banyu Co., Ltd. Kamimutsuna-cho, Okazaki, Aichi-ken.

*3 Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

1) L. Tschugaeff, A. Gastev: Ber. 42, 4631(1910).

2) J. L. Owades, A. E. Sobel: J. Am. Chem. Soc. 73, 4223(1951).

3) E. L. Garliskaya: J. Appl. Chem. (U. S. S. R.) 28, 75(1955) (C. A. 50, 1064h (1956)).

上で加熱反応した場合、主な生成体は 3,5-cholestadiene で、そのほか微量の 2,4-cholestadiene を単離した。コレステロールの融点で加熱した場合は、混合物と見られる分離し難い cholestadiene を得た。この固相状態での加熱では、以上の炭化水素のほかにエーテル難溶性炭化水素を得る。本物質は Owades 等が報告した炭化水素と類似の紫外部吸収を有する重合炭化水素と見られ、常法(クロマト操作, 再結晶)では分離困難な炭化水素混合物であるらしい。臭素化の結果によれば二重結合 4 箇所を有する物質が主体である。無水マレイン酸と反応させると、3,3'-bis-2,4-cholestadienyl の無水マレイン酸付加物と測定結果が一致する物質を得、その IR は全く一致する。その際副成する酢酸エチル不溶の酸化物も 3,3'-bis-2,4-cholestadienyl の場合に得られるものと測定値、IR が全く一致するので、本物質は 3,3'-bis-2,4-cholestadienyl を主体として含む炭化水素であろう。コレステロールのかわりに cholesteryl acetate を用いてもほぼ同様な結果を得た。その際、酢酸の脱離を定量的に認めた。しかし 2,4-cholestadiene は得られなかつた。

コレステロールは酢酸と煮沸還流してもほとんどアセチル化されないが塩化亜鉛が存在すると室温で一部アセチル化される。酢酸、無水酢酸、いずれの場合でもその沸点で煮沸すると 3,3'-bis-2,4-cholestadienyl を得る。

コレステロールのベンゼン溶液に塩化亜鉛・酢酸溶液を加えると $C_{27}H_{46}O \cdot n\text{-ZnCl}_2$ ($n=1, 1.5, 2$) なる組成を有する分子付加物が析出する。この場合ベンゼンあるいは酢酸が過剰であると一旦析出した付加物は再び溶失し、コレステロールまたは cholesteryl acetate となる。コレステロール：塩化亜鉛 1:1 mol 比の付加物が安定で、2:3 および 1:2 mol 比の付加物は次第に赤紫色から黒紫色に変色する。

実験の部

A 固相状態の加熱反応 (I) 145~155° における反応 (cholestadiene (I), 重合炭化水素 (V) の生成) コレステロール 10 g, 細く砕いた $ZnCl_2$ *⁴ 10 g をよくかきまぜ、 N_2 を通じ約 2 hr 145~155° に加熱。その間反応終了し、冷却するまで 7~8 回減圧を繰返し完全に N_2 と置換。放冷後 N_2 気流中で水 20 cc ずつで 2 回洗浄、 Na_2SO_4 乾燥、減圧下溶媒留去、黄色鉛状物質 7.2 g を得。この $CHCl_3$ 溶液に tetranitromethane 試液を加えると直ちに黄褐色を呈す。本物質を Et_2O 約 50 cc にとかし難溶物を除き可溶物質は Et_2O 留去後ピリジン 10 cc にとかし、固形炭酸・ Et_2O 寒剤中で冷却、固化させてからさらに Me_2CO 10 cc を加え、かきまぜつつ素早く汙去。残留物を冷 Me_2CO 10 cc ずつで 2 回洗浄、ピリジン臭を全く去る。減圧デシケーター(P_2O_5) 中で乾燥し、黄色砂状晶 3.6 g を得。mp 101~103°, $[\alpha]_D^{25} + 33^\circ$ ($c=1$, $CHCl_3$, $l=10$ cm)。この粗結晶 2 g につき Al_2O_3 (2.8 × 28 cm) を用い、 N_2 気流中でクロマト処理する。石油エーテルにとかし吸着後、つぎの溶出溶媒を用いた。(1) 石油エーテル 1 L, (2) 石油エーテル(a):ベンゼン(b) (9:1) 500 cc, (3) a:b (8:2) 500 cc, (4) a:b (7:3) 300 cc, (5) a:b (1:1) 200 cc, (6) b 500 cc. fraction 4, 5, 6 を集め、溶媒を減圧留去、残留物 1.2 g を得。高真空(約 3×10^{-4} mm Hg, 270~300°) 蒸留、留出物を石油エーテルにとかし、シリカゲル(1.4×12 cm) で再クロマト処理。石油エーテルで溶出、mp 85~87° の板状晶を得。 Me_2CO から再結晶、mp 90~91° の板状晶 (I) 32 mg を得。 $[\alpha]_D^{25} + 3.2^\circ$ ($c=2$, $CHCl_3$, $l=10$ cm)。 $C_{27}H_{44}$ (cholestadiene) 計算値 C 87.96, H 12.04, 分子量 368, 実験値 C 87.30, H 11.75, 分子量 354 (Rast, camphor)。UV λ_{max}^{EtOH} m μ ($E_{1cm}^{1\%}$) 238(617)。

Et_2O 難溶物は熱ベンゼンから再結晶し、mp 約 340° の柱晶 (V) 約 40 mg を得。UV $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ m μ 296>282>311. ($C_{27}H_{43}$)₂ 計算値 C 88.21, H 11.79, 分子量 734, 実験値 C 88.10, H 12.24, 分子量 741 (Rast, camphor)。

(2) 240~250° における反応 (2,4-cholestadiene (II), 3,5-cholestadiene (III), 重合炭化水素 (V) の生成) (1) にしたがって、240~250° で 30 min 加熱し処理する。 Et_2O 可溶物質をクロマト処理せず、高真空蒸留、留出物を少量の Et_2O にとかしアセトニトリル・石油エーテル (bp 40° 以下) 混液を加え、固形炭酸・ Me_2CO 寒剤中に放置し、かきまぜ、24 hr 放置すると結晶析出。冷時す早く汙別し淡青色角稜晶 1.2 g を得。mp 63~65°。この 1 g を (1) と同様にシリカゲル・クロマト処理し、得られた粗結晶を Et_2O ・アセトニトリル混液から -80° で再結晶。汙別後少量の石油エーテル (bp 40° 以下) です早く洗い、減圧デシケーター(P_2O_5) 乾燥。淡青白角稜晶約 80 mg を得。mp 63.5~64.5°, $[\alpha]_D^{25} + 112^\circ$ ($c=1$, $CHCl_3$, $l=10$ cm)。さらに本物質を固形炭酸・ Et_2O 寒剤中で Et_2O から再結晶し mp 68~69° の角稜晶 (II) 23 mg を得。 $[\alpha]_D^{25} + 158^\circ$ ($c=0.1$, $CHCl_3$, $l=10$ cm)。本物質は Skau 等⁴⁾ の方法で得た 2,4-cholestadiene (実験値 mp 67~68°, $[\alpha]_D^{25} + 161^\circ$ ($c=0.1$, $CHCl_3$, $l=10$ cm), UV λ_{max}^{EtOH} m μ 267, 275) と一致し、混融して融点降下せず。IR 同定の結果同一物質と確認。 $C_{27}H_{44}$ (2,4-cholestadiene) 計算値 C 87.96, H 12.04, 分子量 368, 実験値 C 87.64, H 12.08, 分子量 371 (Rast, camphor)。UV λ_{max}^{EtOH} m μ ($E_{1cm}^{1\%}$) 267, 275(170)。

つぎに 1 hr 加熱し、前述と同様に処理(高真空蒸留, シリカゲル・クロマト)後、 Et_2O ・EtOH, ついで AcOEt・EtOH 混液で再結晶を繰返し mp 79~80° の針晶 (II) 約 1 g を得。本物質は (3) で得た炭化水素 $C_{27}H_{44}$ と IR

*⁴ JIS 特級を用いたが、特に精製しても差はなかつた。

4) E. C. Skau, W. Bergmann: J. Org. Chem. 2, 166(1938)。

は全く同一である。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) 235(462). そのほか (1) と同様に Et_2O 難溶物より (V) 330 mg を得。

(3) 270° における反応 (3,5-cholestadiene (III) の生成) 270° で 30 min (1) と同様に加熱し (2) と同様に処理する。mp 67~70°, $[\alpha]_D^{25}$ -35.7° の板状晶約 2 g を得。シリカゲル・クロマト処理後、 $\text{AcOEt} \cdot \text{EtOH}$ 混液で再結晶を繰返し、mp 79~80° の針晶 (III) 約 1 g を得。 $[\alpha]_D^{25}$ -101° ($c=1$, CHCl_3 , $l=10$ cm). $\text{C}_{27}\text{H}_{44}$ (3,5-cholestadiene) 実験値 C 87.97, H 12.08, 分子量 359, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) 235(462). 本物質は Mauthner, Suida⁵⁾ 法で得た 3,5-cholestadiene と混融して融点降下せず。IR, UV も全く一致し、同定。

(4) Cholesteryl acetate と ZnCl_2 の反応 (240~250°, および 270° における反応, 3,5-cholestadiene (III) の生成) (2), (3) におけるコレステロールの代わりに cholesteryl acetate を用いたが、いずれも約 1.8 g の (III) を得。この際 cholesteryl acetate 10 g より発生する遊離 AcOH は計算量 714.4 mg に対し 686 mg (96%) を認めた。

(5) 重合炭化水素 (V) について (3,3'-bis-2,4-cholestadienyl (VI) 含有の確認) (1), (2) より mp 300° 以上, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu$ 296>284>312 の炭化水素を得。本物質は EtOH 不溶, Et_2O 難溶, CHCl_3 に熱時とける。実験値 C 88.10~87.81, H 12.02~12.24, 分子量 741~762. 本物質 1 g を CHCl_3 300 cc にとかし、5~10° に保ち、 $\text{Br}_2 \cdot \text{AcOH}$ 溶液 (10 v/v%) を滴下。減圧下溶媒、過剰の Br_2 を留去、残渣を $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ 混液で処理し mp 136~138(decomp) の黄色晶 0.8 g を得。 $(\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{Br}_3)_2$ 計算値 C 53.49, H 6.93, Br 39.57. $(\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{Br}_2)_2$ 計算値 C 61.48, H 8.22, Br 30.30, 実験値 C 54.39, H 6.76, Br 38.66. つぎに (V) 1 g, 無水マレイン酸 4 g にキシロール 200 cc を加え約 3 hr 煮沸還流。減圧下溶媒留去。残渣を AcOEt にとかして汙過。汙液を留去、残留物を $\text{AcOEt} \cdot \text{MeOH}$ 混液で処理後、ベンゼンから再結晶し淡黄色板晶 350 mg を得。mp 196~200°, $[\alpha]_D^{25}$ +71° ($c=0.1$, cyclohexane, $l=10$ cm). $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{O}_3$ 計算値 C 83.59, H 10.64, 実験値 C 83.79, H 10.81. 本物質は 3,3'-bis-2,4-cholestadienyl の無水マレイン酸付加物 (mp 180~190°) をベンゼンから再結晶 (mp 196~200°) したものと混融して融点降下せず。その IR は全く一致する。また AcOEt 不溶物をトルエン、ついでベンゼンから再結晶を繰返し、mp 約 260° の板晶 150 mg を得。 $(\text{C}_{31}\text{O}_4\text{O}_3)_2$ 計算値 C 79.95, H 9.74, 実験値 C 80.15, H 10.16. 本物質は 3,3'-bis-2,4-cholestadienyl の無水マレイン酸付加物を生成するとき、副産物として得られたものと IR が全く一致する。

B コレステロールと ZnCl_2 の Ac_2O または AcOH 溶液中の反応 (1) AcOH 溶液中、室温での反応 (cholesteryl acetate (IV) の生成) コレステロール 1 g に AcOH 100 cc, ZnCl_2 1 g を加え、激しくふりまぜてとく。24 hr 放置後減圧下 AcOH 留去、ベンゼンにとかし水洗、溶媒留去。残留物を再びベンゼンにとかし、 Al_2O_3 (2.8×28 cm) クロマト処理し (IV) 160 mg を得。別にコレステロール 820 mg を回収。

(2) 煮沸還流した場合 (3,3'-bis-2,4-cholestadienyl (VI) の生成) (1) と同様に約 4 hr 煮沸還流後、24 hr 室温に放置。(1) と同様に処理、クロマト吸着層を石油エーテル 500 cc, ベンゼン 500 cc で溶出後 $\text{CHCl}_3 \cdot \text{ベンゼン}$ (1:1) 混液 200 cc から Et_2O 難溶の黄色無晶形物質を得。 $\text{CHCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 混液で処理し約 70 mg の結晶を得。mp 約 245°。さらにベンゼンにとかし石油エーテル約 2 L で溶出、再びシリカゲル (1.4×10 cm) クロマト処理。溶媒留去後 $\text{CHCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 混液で再結晶を繰返し mp 290~300° の淡黄色柱晶 (VI) 23 mg を得。 $[\alpha]_D^{25}$ -26° (23.1 mg/ CHCl_3 25 cc, $l=20$ cm). 本物質は Owades²⁾ 等の報告を追試して得た 3,3'-bi-2,4-cholestadienyl と IR, UV 全く一致。 $(\text{C}_{27}\text{H}_{43})_2$ (3,3'-bis-2,4-cholestadienyl) 計算値 C 88.21, H 11.79, 分子量 734, 実験値 C 87.91, H 11.93, 分子量 719 (Rast, camphor). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu$ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) 272>280(540)>293. 別に cholesteryl acetate 290 mg を得。

(3) 室温時における Ac_2O 溶液中の反応 ($\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O}_2$ (VII), $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (VIII) の生成) Ac_2O を用い、(1) と同様に反応、処理後 cholesteryl acetate (410 mg), 粘稠性白色物質 (mp 約 85°), 白色針晶 (mp 99~102°) を得。粘稠性物質を $\text{MeONa} \cdot \text{EtOH}$ 溶液で鹼化後、digitonin でコレステロールを分離回収 (約 72 mg). 残渣を再び $\text{Ac}_2\text{O} \cdot \text{ビリジン}$ でアセチル化後、 $\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$ 混液から再結晶。針晶 (mp 85~86°) 21 mg を得 $[\alpha]_D^{25}$ -16.4° ($C=0.2$, CHCl_3 , $l=5$ cm). $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O}_2$ 計算値 C 81.30, H 11.21, 実験値 C 81.14, H 11.43. 白色針晶を $\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{MeOH}$ 混液から再結晶後、石油エーテルにとかし、シリカゲル (1.4×12 cm) で再びクロマト処理。石油エーテル 30 cc で流出後、石油エーテル・ベンゼン混液 (8:2) 30 cc, (5:5) 30 cc の溶出液を捕集、 $\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$ 混液から再結晶。mp 100~101.5° の針晶 7 mg を得。 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ 計算値 C 78.68, H 10.48, 分子量 442, 実験値 C 78.74, H 10.83, 分子量 427 (Rast, camphor). IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} 1738, 1697, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ 237.

(4) 加熱時における Ac_2O 溶液中の反応 (3,3'-bis-2,4-cholestadienyl (VI), (VIII) の生成) Ac_2O で (2) と全く同様に反応処理し、cholesteryl acetate のほか (3) より得た $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$, および mp 220~234° の炭化水素 42 mg を得。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu$ 275>266>254>242. 本物質は (2) と同様な処理の結果、mp 290~300°, 淡黄色柱晶 31 mg を得。 $[\alpha]_D^{25}$ -27° (21.9 mg/ CHCl_3 25 cc, $l=20$ cm). UV, IR は (2) より得た 3,3'-bi-2,4-cholestadienyl と一致。

C コレステロールと ZnCl_2 の分子付加物 コレステロール 1 g をベンゼン 10 cc にとかし、あらかじめ定量した 30% $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{AcOH}$ 溶液をコレステロール 1 mol に対し ZnCl_2 1, 1.5, 2 mol の割合に加えふりまぜる。鱗片状結晶を析出。1 mol 付加物は無色、1.5, 2 mol では桃紅色。吸引汙取、残留物を石油エーテル洗浄後、

デシケーター (P_2O_5) 減圧乾燥。また 1.5, 2 mol 付加物の汙液と、石油エーテル洗液を合し、冷所に放置すると 1 mol 付加物が析出。3 mol 以上の付加物は得られない。

Adduct	m.p. (decomp.) (°C)	Analysis (%)			
		Cl		Zn	
		Calcd.	Found	Calcd.	Found
$C_{27}H_{46}O \cdot ZnCl_2$	ca. 163.5~165	13.57	13.61	12.50	13.0
$2(C_{27}H_{46}O) \cdot 3 ZnCl_2$	// 169~171.5	18.03	17.49	16.61	16.80
$C_{27}H_{46}O \cdot 2 ZnCl_2$	// 169~170	21.56	21.20	19.84	19.84

本実験について御指導、ならびに御校閲を頂いた恩師京大教授富田真雄先生、御鞭撻、御助言を頂いた刈米達夫所長、部長 長沢佳熊博士に深謝する。また元素分析の労をとられた京大元素分析センターの諸氏に感謝する。

国立衛生試験所

UDC 547.922:543.41

98. 渡辺俊雄^{*2}：ステロイドの呈色反応 (第8報^{*1}) Tschugaeff 反応機構の検討
その 2 呈色物質およびその反応機構について

Toshio Watanabe: Studies on Color Reaction of Steroids. VIII. Examination of
Tschugaeff Reaction. (2). On the Intermediated Colored
Substances and its Reaction Mechanism.

(National Hygienic Laboratory^{*3})

When the Tschugaeff reaction is carried out in methylene chloride, the color developed becomes brighter. Of the colored substances formed, the red colored substance formed with cholesterol tends to be discolored by sunlight. This substance contains zinc and purification with removal of zinc gives cholesteryl acetate. In the Tschugaeff reaction, red substance (R) is formed from the reagents alone, acetyl chloride and zinc chloride. Warming the chloroform solution of various steroids with this red substance results in the formation of a substance whose absorption spectra in the range of 320~600 mμ are the same as that in the case of coloration by the Tschugaeff reaction. For example, the product obtained by reaction with ergosterol colors green and its absorption maximum is the same as that of the product from the Tschugaeff reaction. Warming of the chloroform solution of cholesterol or ergosterol and the red substance (R) results in dehydration and rearrangement of the double bond, giving a hydrocarbon containing zinc from cholesterol. It was assumed that when the B-ring in unsaturated steroid is active, it undergoes addition with (R) and forms one of the colored products from the Tschugaeff reaction. Cortisone acetate, which does not give any marked coloration by the Tschugaeff reaction, afforded two kinds of crystalline substances in which the double bond had undergone rearrangement. The reaction product from cholesterol afforded 3,5-cholestadiene and 3,3'-bis-2,4-cholestadienyl.

(Received August 11, 1959)

Tschugaeff¹⁾ 反応 (以下 T 反応と略) では Liebermann-Burchard 反応 (LB 反応), Salkowski 反応 (S 反応) と異なり、その赤色呈色はかなり安定である。Cox 等²⁾ はステロイドのクロロホルム溶液について T 反応

*1 第7報; 渡辺: 本誌 80, 442(1960).

*2 Present address: Nippon Merck-Banyu. Co., Ltd. Kamimutsuna-cho, Okazaki, Aichi-ken.

*3 Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

1) L. Tschugaeff, A. Gastev: Ber. 42, 4631(1910).

2) R. H. Cox, E. Y. Spencer: Can. J. Chem. 29, 217(1951).