トリアルキルボランの反応 (第 4 報¹⁾) トリアルキルボランと
芳香族スルホニルクロライドとの反応

野瀬敦子, 工藤忠宏

第一薬科大学²⁾

Reaction of Trialkylborane. IV.¹⁾ Reaction of Trialkylborane
with Aromatic Sulfonyl Chlorides

ATSUKO NOSE and TADAHIRO KUDO

*Daiichi College of Pharmacy*²⁾

(Received April 28, 1975)

Reaction of trialkylborane (I or II) with aromatic sulfonyl chloride derivatives (III—VIII) caused reductive alkylation and afforded the corresponding alkyl aryl sulfides (IX—XX) with a small quantity of mercaptans and disulfides. In this reaction, the yield of alkyl aryl sulfide was considerably better than that in the reaction with diphenyl sulfide (XXII) or sulfenyl chloride (XXIII) under the same condition. In the case of cyclohexyl phenyl sulfone (XXIV), a small amount of alkyl aryl sulfide was obtained, and diphenyl sulfone (XXV) did not react with trialkylborane. Since the reaction of trialkylborane with aromatic sulfonyl chloride was inhibited in the presence of a radical scavenger such as iodine or galvinoxyl, this reaction was considered to include a radical reaction.

著者らは前報¹⁾において trialkylborane と種々の acyl 化剤との反応を試みそれぞれ対応する ester が得られることを報告した。今回はさらに trialkylborane と aromatic sulfonyl chloride との反応を検討したところ若干の興味ある知見を得たので報告する。

Trialkylborane とイオウおよびイオウ化合物との反応については既に 2, 3 の報告がなされており, 例えば大串^{3,4)}は trialkylborane とイオウとの反応より alkylmercaptan および dialkyl disulfide を得, Brown ら⁵⁾は trialkylborane と disulfide 化合物との反応より alkyl sulfide を得たと報告している。さらに Davies ら⁶⁾は trialkylborane と mercaptan との反応より thioboronite を得, また Draper ら⁷⁾は trialkylborane と benzenesulfonyl chloride より alkyl phenyl sulfide を得たと報告している。しかし trialkylborane と sulfonic acid 誘導体との反応についてはまだ全く報告されておらずこれらの化合物と一般的に還元性を有する alkyl 化剤として挙動する trialkylborane との反応は興味あることと考えられる。

既に報告¹⁾した様に carbonyl chloride と trialkylborane との酸素存在下における反応においてはホウ素過酸化物を経由し生成する alkyloxy ラジカルとの反応により ester が得られたことから考えて trialkylborane と aromatic sulfonyl chloride との反応においても類似の反応が進行することが期待されるため, 種々の aromatic sulfonyl chloride 誘導体との反応を検討したところ sulfonic acid ester は得られず反応成績体としてそれぞれ対応する alkyl aryl sulfide 誘導体を得られた。

すなわち trialkylborane として tri-*n*-hexylborane (I) および tricyclohexylborane (II) をえらび benzenesulfonyl chloride (III), *o*-toluenesulfonyl chloride (IV), *p*-toluenesulfonyl chloride (V), *p*-methoxybenzenesulfonyl

1) 第 3 報: 工藤忠宏, 野瀬敦子, 薬誌, 95, 1411 (1975).

2) Location: Tamagawa-cho, Minami-ku, Fukuoka.

3) 大串恒夫, 真鍋 修, 吉田善一, 工化, 73, 2006 (1970).

4) Z. Yoshida, T. Okushi, O. Manabe, *Tetrahedron Letters*, 1970, 1641.

5) H.C. Brown, M.M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3292 (1971).

6) A.G. Davies, T. Maki, B.P. Roberts, A. Pelter, D.N. Sharrocks, *J. Organometal Chem.*, 82, 301 (1974).

7) P.M. Draper, T.H. Chan, D.N. Harpp *Tetrahedron Letters*, 1970, 1687.

TABLE I. Reaction of Trialkylborane with Sulfonyl Chloride Derivatives

R_3B (mmole)	$R'SO_2Cl$ (mmole)	React. condition		Product	Yield (%)
		Temp. (°C)	Time (hr)		
I (44.8)	III (11.2)	160—180	5	-S-(CH ₂) ₅ CH ₃ (IX)	65.2
I (44.8)	IV (11.2)	160—180	5	-S-(CH ₂) ₅ CH ₃ (X)	49.3
I (44.8)	V (11.2)	160—180	5	CH ₃ - -S-(CH ₂) ₅ CH ₃ (XI)	37.8
I (44.8)	VI (11.2)	160—180	5	CH ₃ O- -S-(CH ₂) ₅ CH ₃ (XII)	48.9
I (44.8)	VII (11.2)	160—180	5	Cl- -S-(CH ₂) ₅ CH ₃ (XIII)	47.5
I (44.8)	VIII (11.2)	160—180	5	-S-(CH ₂) ₅ CH ₃ (XIV)	20.7
II (44.8)	III (11.2)	160—180	5	-S-cyclohexyl (XV)	40.0
II (44.8)	IV (11.2)	160—180	5	-S-cyclohexyl (XVI)	43.6
II (44.8)	V (11.2)	160—180	5	CH ₃ - -S-cyclohexyl (XVII)	23.3
II (44.8)	VI (11.2)	160—180	5	CH ₃ O- -S-cyclohexyl (XVIII)	35.4
II (44.8)	VII (11.2)	160—180	5	Cl- -S-cyclohexyl (XIX)	30.0
II (44.8)	VIII (11.2)	160—180	5	-S-cyclohexyl (XX)	20.1

chloride (VI), *p*-chlorobenzenesulfonyl chloride (VII) および 2-naphthalenesulfonyl chloride (VIII) 等の aromatic sulfonyl chloride とそれぞれ 160—180° にて 5 時間加熱したところ I との反応よりはそれぞれ対応する反応成績体として *n*-hexyl phenyl sulfide (IX) (65.2%), *n*-hexyl *o*-tolyl sulfide (X) (49.3%), *n*-hexyl *p*-tolyl sulfide (XI) (37.8%), *n*-hexyl *p*-methoxyphenyl sulfide (XII) (48.9%), *n*-hexyl *p*-chlorophenyl sulfide (XIII) (47.5%) および *n*-hexyl 2-naphthyl sulfide (XIV) (20.7%) を得, II との反応よりは同様に cyclohexyl phenyl

TABLE II. Characterization of Sulfides and Disulfide (IX)—(XXI)

Compd. No.	Appearance	bp(°C) (mmHg) or mp (°C)	IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm ⁻¹ (C=C)	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ	NMR δ
IX	colourless oil	115(5) ^{a)}	1583	221, 256	0.88 (3H, d, CH ₃), 1.0—1.6 (8H, m, -CH ₂ -), 2.74 (2H, t, S-CH ₂), 6.9—7.3 (5H, m, arom. protons)
X	colourless oil	138(6)	1588	221, 253	0.9 (3H, d, CH ₃), 1.1—1.6 (8H, m, -CH ₂ -), 2.33 (3H, d, C ₆ H ₅ -CH ₃), 2.72 (2H, t, S-CH ₂ -), 6.9—7.2 (4H, m, arom. protons)
XI	colourless oil	147—148(8) ^{b)}	1590	223, 258	0.9 (3H, d, CH ₃), 1.1—1.6 (8H, m, -CH ₂ -), 2.17 (3H, s, C ₆ H ₅ -CH ₃), 2.74 (2H, t, S-CH ₂ -), 6.8—7.3 (4H, t, arom. protons)
XII	colourless oil	160(8) ^{c)}	1592	230, 258	0.92 (3H, d, CH ₃), 1.1—1.6 (8H, m, -CH ₂ -), 2.73 (2H, t, S-CH ₂ -), 3.58 (3H, s, O-CH ₃), 6.69 (2H, d, arom. protons), 7.1—7.4 (2H, m, arom. protons)
XIII	colourless oil	152(7)	1571	225, 262	0.87 (3H, d, CH ₃), 1.0—1.6 (8H, m, -CH ₂ -), 2.6—2.9 (2H, t, S-CH ₂ -), 7.05—7.18 (4H, d, arom. protons)
XIV	colourless oil	186(5)	1589, 1622	218, 253	0.82 (3H, t, CH ₃), 1.0—1.6 (8H, m, -CH ₂ -), 2.84 (2H, t, S-CH ₂ -), 7.1—7.8 (7H, m, arom. protons) ^{b)}
XV	colourless oil	152(12) ^{d)}	1580	257	1.1—2.1 (10H, m, -CH ₂ -), 2.9—3.2 (1H, broad, S-CH), 7.1—7.4 (5H, m, arom. protons) ^{d)}
XVI	colourless oil	140(6)	1588	222, 253	1.0—2.0 (10H, m, -CH ₂ -), 2.34 (3H, s, CH ₃), 2.7—3.1 (1H, broad, S-CH), 6.7—7.3 (4H, m, arom. protons)
XVII	colourless oil	131(3) ^{e)}	1595	223, 257	1.1—2.1 (10H, m, -CH ₂ -), 2.30 (3H, s, CH ₃), 2.8—3.1 (1H, broad, S-CH), 6.95—7.35 (4H, m, arom. protons) ^{f)}
XVIII	colourless oil	155(8)	1591	231, 259	1.1—2.0 (10H, m, -CH ₂ -), 2.6—3.1 (1H, broad, S-CH), 6.77 (2H, d, arom. protons), 7.35 (2H, d, arom. protons) ^{f)}
XIX	colourless oil	133—134(3)	1570	225, 263	1.1—2.0 (10H, m, -CH ₂ -), 2.8—3.2 (1H, broad, S-CH), 7.26 (4H, s, arom. protons) ^{f)}
XX	colourless oil	188—189(4)	1590, 1621	224, 254	1.1—2.1 (10H, m, -CH ₂ -), 2.9—3.4 (1H, broad, S-CH), 7.1—7.8 (7H, m, arom. protons) ^{f)}
XI	colourless needles	45—46.5 ^{f)}			
XI	colourless prisms	136 ^{f, g)}	1580	226, 248	7.2—8.0 (7H, m, arom. protons) ^{g)}

a) lit.⁸⁾ bp 147° (16 mmHg)d) lit.⁹⁾ bp 155° (13 mmHg)g) lit.¹¹⁾ mp 138—139°j) 50% solution in CDCl₃b) lit.⁹⁾ bp 120—121° (1—2 mmHg)e) lit.⁹⁾ bp 150—153° (10 mmHg)h) 70% solution in CDCl₃c) lit.¹⁰⁾ bp 142° (5 mmHg)

f) melting point

i) 20% solution in CDCl₃8) G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 384.9) V. Prey, F. Beran, E. Gutschik, *Oesterr. Chemiker Ztg.*, **63**, 150 (1962).10) C.M. Suter, H.L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4100 (1932).11) V.N. Belov, N.Z. Finkelshtein, *J. Gen. Chem. USSR*, **17**, 741 (1947).

sulfide (XV) (40.0%), cyclohexyl *o*-tolyl sulfide (XVI) (43.6%), cyclohexyl *p*-tolyl sulfide (XVII) (23.3%), cyclohexyl *p*-methoxyphenyl sulfide (XVIII) (35.4%), cyclohexyl *p*-chlorophenyl sulfide (XIX) (30.0%) および cyclohexyl 2-naphthyl sulfide (XX) (20.1%) がそれぞれ得られた。なおこれらの反応において alkyl aryl sulfide とともにそれぞれ対応する痕跡の mercaptan の生成が認められたが特に VIII と I または II との反応では alkyl aryl sulfide XIV または XX とともにそれぞれ 10% の収率にて bis(2-naphthyl) disulfide (XXI) が得られた。

これらの alkyl aryl sulfide 生成において trialkylborane は alkyl 化とともに sulfonyl chloride 基の還元にも消費され trialkylborane の mole 数が少ない場合には alkyl aryl sulfide の収量低下が認められたので以上の反応はすべて sulfonyl chloride に対し 4 倍 mole の trialkylborane を用いて行った。また収量はガスクロマトグラフィーにて求めこれらの結果は Table I に示したが、一般的に alkyl aryl sulfide の収率は II よりも I との反応の方が多少高い結果が得られた。

以上の反応で得られた成績体 IX-XXI の性状、沸点、融点、赤外線吸収 (IR)、紫外線吸収 (UV) ならびに核磁気共鳴 (NMR) スペクトルデータを Table II に示す。

Alkyl aryl sulfide IX-XX は常法¹²⁾ に従いそれぞれ *n*-hexyl bromide または cyclohexyl bromide と mercaptan 誘導体とより別途合成した標品とすべて一致し、また XXI は 2-naphthalenesulfonyl chloride を還元^{11,13)} して得られる標品と一致することにより確認した。

I または II と VIII との反応より disulfide XXI が副生することはまず trialkylborane による sulfonyl chloride の還元反応がおこり生成する disulfide がついで S-alkylation を受ける可能性を示すものと考えられるため、diphenyl disulfide (XXII) と I との同様条件下における反応を行ったところ 17.1% の収率で sulfide IX が得られた。さらに同様条件下における benzenesulfonyl chloride (XXIII) と I との反応を行ったところ 12.1% の収率にて同様に IX を生成した。さらに trialkylborane と sulfonyl chloride 誘導体との反応においてまず S-alkylation が進行し生成する alkyl aryl sulfone が過剰に存在する trialkylborane により還元され sulfide 誘導体を生成する可能性の可否を吟味するため cyclohexyl phenyl sulfone (XXIV) および diphenyl sulfone (XXV) と II との反応を検討したところ XXIV より痕跡の alkyl aryl sulfide XV が得られたのみで殆んど原料を回収した XXV においては全く反応の進行が認められなかった。

XXII または XXIII より低収率ながらいずれも alkyl aryl sulfide IX を生成することから考えると sulfonyl chloride より disulfide もしくは sulfenyl chloride を経由し dialkyl sulfide を生成する course の可能性も一応考えられるが、Table I にて示した sulfonyl chloride 誘導体よりの収率に比較して disulfide または sulfenyl chloride よりの収率が可成り低いことから考えてこれらの中間体を経由する course を積極的に支持することは出来ない。また sulfone XXIV および XXV より sulfide が殆んど生成しないことおよび sulfonyl chloride と trialkylborane との反応において、前報の carbonyl chloride との反応より ketone 誘導体を得られないことと類似して sulfone 誘導体の生成が認められないことより sulfone を経由する course の可能性は否

Chart 2

12) V.N. Ipatieff, H. Pines, B.S. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2731 (1938).

13) T. Zincke, K. Eismayer, *Chem. Ber.*, **51**, 955 (1918).

TABLE III. Reaction of Trialkylborane with Sulfonyl Chloride Derivatives in the Presence of Iodine

R ₃ B (mmole)	R'SO ₂ Cl (mmole)	Iodine (mole %) ^{a)}	React. condition		Product	Yield (%)
			Temp. (°C)	Time (hr)		
I(44.8)	III(11.2)	2.5	160—180	5	IX	70.7
I(44.8)	VIII(11.2)	4.0	160—180	5	{ XIV XXI	{ 15.0 20.0
II(44.8)	III(11.2)	2.5	160—180	5	XV	47.0
II(44.8)	III(11.2)	16.2	160—180	5	XV	7.7
II(44.8)	V(11.2)	7.0	160—180	5	XVII	33.8
II(44.8)	VII(11.2)	15.9	160—180	5	XIX	trace

^{a)} mole % against trialkylborane

定される。

Brown ら¹⁴⁾ によれば一般的に酸素存在下における trialkylborane の反応はラジカル反応によることが報告されている。したがって以上の trialkylborane と sulfonyl chloride との反応が酸素存在下可成り高温で行ったものであることから考えてこれらの反応がラジカル反応であることが推定される。Brown ら⁵⁾ はさらに trialkylborane と disulfide より alkyl sulfide の生成がヨウ素により完全に阻害される結果よりこの反応がラジカル反応によることを明らかにしている。そこでヨウ素存在下における trialkylborane と sulfonyl chloride 誘導体との反応を検討した結果、Table III に示す様に trialkylborane に対し約 7 mole% 以下のヨウ素存在下の反応では alkyl aryl sulfide の生成は抑制されないがヨウ素を増量(約 16 mole% 以上)すると 5 時間経過後においても alkyl aryl sulfide 生成が抑制される結果が得られた (Table III)。この場合 7 mole% 以下のヨウ素存在下における反応では抑制作用が発現せずむしろ alkyl aryl sulfide 収量が多少増加する傾向がみられる。これは alkyl aryl sulfide 生成において sulfonyl chloride→mercaptan→disulfide→alkyl aryl sulfide の経路による反応も併行しておこると考えれば、mercaptan より disulfide への酸化反応がヨウ素によって促進され、この酸化反応にヨウ素が消費されるために alkyl aryl sulfide 生成における抑制作用が現れないことが推定される。

さらに trialkylborane の反応において顕著なラジカル反応抑制剤として報告¹⁴⁾ されている galvinoxyl を用い同様条件下における alkyl aryl sulfide 生成反応での抑制作用の有無を検討したところ Fig. 1 に示す様な抑制効果がみられた。すなわち 5 mole% の galvinoxyl 存在下における反応で反応時間が 1 時間以内では殆んど alkyl aryl sulfide の生成が抑制される。しかしヨウ素の場合と異り反応時間が増加すると抑制作用は減少し、3 時間以上では殆んど抑制作用が失われる結果が得られた。

Fig. 1. The Reaction of Tri-*n*-hexylborane (I) with Benzenesulfonyl Chloride (III) at 160—180° (Bath Temperature)

以上の様にヨウ素または galvinoxyl により alkyl aryl sulfide 生成が抑制される結果が得られたことは sulfonyl chloride より alkyl aryl sulfide 生成の反応経路中にいて少くともラジカル反応の段階が含まれていることを示すものと考えられる。このラジカル反応の段階がどの段階に存在するかを推定するのは現在のところ困難であるが、sulfonyl chloride が trialkylborane により還元され disulfide が生成すると仮定するならば Brown ら⁵⁾ が報告した様に trialkylborane が酸素により過酸化物を生成し、さらにこれより生成する alkyl ラジカルが disulfide より生じる arylthio ラジカルと反応して alkyl aryl sulfide を与える機構が指摘される。

14) G.W. Kabalka, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 710 (1970).

しかし既に述べた様に sulfonyl chloride からの alkyl aryl sulfide 生成収率に比較して disulfide から alkyl aryl sulfide 生成の収率の方が可成り低い結果が得られたことから考えると disulfide を経由する course を積極的に支持することは出来ないと考えられる。また sulfone 誘導体より trialkylborane による還元成績体として sulfide が殆んど得られないことは sulfonyl chloride に対して trialkylborane による還元反応がまず優先して進行しこの結果生成する還元成績体が S-alkylation を受けることを示すものと考えられる。この還元反応の検索も含め以上の反応における機構の解明について目下種々検討中であるが、sulfonyl chloride から alkyl aryl sulfide 生成については trialkylborane 付加体の関与を含むいくつかの反応段階を経由する可成り複雑な course が予想されるため反応中間体の捕捉を含むこれらの反応の詳細については今後さらに検索を加える必要がある。

なお sulfonyl chloride 誘導体より alkyl aryl sulfide が得られたことは既に報告¹⁵⁾した aromatic nitro 化合物より N-alkylaniline 誘導体得られた結果と類似するものであり、還元的 alkyl 化剤としての trialkylborane の反応性に関して新知見をもたらしたものである。

実験の部¹⁶⁾

Trialkylborane (I および II) と Aromatic Sulfonyl Chloride 誘導体 (III—VII) との反応 Trialkylborane 44.8 mmole と aromatic sulfonyl chloride 11.2 mmole の混合物を塩化カルシウム管を付し油浴上 160—180° にて 5 hr 加熱後、反応混合物に 10% NaOH 10 ml を加え 30 min 加熱還流。冷後 ether にて抽出し MgSO₄ にて乾燥。溶媒留去後残留物をアルミナカラムクロマトグラフィーに付し pet. ether 溶出部を分取、減圧蒸留に付し alkyl aryl sulfide (IX—XIX) を得る。XIV を除く IX—XIX は別途合成¹²⁾した標品と bp, IR, UV および NMR スペクトルがすべて一致し、またガスクロマトグラフィーの結果も一致することにより同定。なお XIV を除く IX—XIX の収率はガスクロマトグラフィーにて求め Table I に示し、bp, IR, UV および NMR スペクトルデータは Table II に表示した。

Trialkylborane (I および II) と 2-Naphthalenesulfonyl Chloride (VIII) との反応 Trialkylborane 44.8 mmole と VIII 2.53 g (11.2 mmole) の混合物を前記と同様条件下 (Table I 参照) にて反応、処理しアルミナカラムクロマトグラフィーにて pet. ether 溶出部の前部より得られる油状物質を減圧蒸留に付し、I との反応よりは bp 186° (5 mmHg) の無色液体 *n*-hexyl 2-naphthyl sulfide (XIV) 566 mg (20.7%) を得、II との反応よりは bp 188—189° (4 mmHg) の無色液体 cyclohexyl 2-naphthyl sulfide (XX) 544 mg (20.1%) を得。XX は冷却すれば漸次結晶化し mp 45—46.5° の無色針状晶となる。Pet. ether 溶出部の後部より得られる粗結晶を CHCl₃ より再結晶し mp 136° の無色プリズム晶 bis(2-naphthyl) disulfide (XXI) を得。I との反応よりの XXI の収量 356 mg (10.0%)、II より XXI の収量 355 mg (10.0%)。XIV, XX および XXI の IR, UV および NMR スペクトルデータは Table II に示した。XIV および XX は Ipatieff らの方法¹²⁾に従い別途合成した標品と同定し XXI は Zincke らの方法^{11,13)}に従い別途合成した標品と同定確認した。

IX—XX の別途合成 Thiophenol 誘導体または 2-thionaphthol 0.02 mole と KOH 0.02 mole を 95% EtOH 10 ml に熱時溶解し 60—70° にて *n*-hexyl bromide または cyclohexyl bromide 0.02 mole を徐々に滴下、2 hr 加熱還流後水 10 ml を加え ether にて抽出。Ether 溶液を 10% KOH、水にて洗浄後 MgSO₄ にて乾燥。溶媒留去後減圧蒸留に付し IX—XX を得。

I と Diphenyl disulfide (XXII) との反応 I 10.64 g (0.04 mole) ・ XXII 2.18 g (0.01 mole) ・混合物を前記と同様条件 (Table I 参照) にて反応、処理し bp 114—115° (5 mmHg) の *n*-hexyl phenyl sulfide (IX) 332 mg (17.1%) を得。

I と Benzenesulfonyl Chloride (XXIII) との反応 I 5.32 g (0.02 mole) と XXIII 1.44 g (0.01 mole) の混合物を前記と同様条件 (Table I 参照) にて反応、処理し bp 113—114° (5 mmHg) の IX 235 mg (12.1%) を得。

II と Cyclohexyl Phenyl Sulfone (XXIV) との反応 II 416 mg (1.6 mmole) と XXIV 100 mg (0.4 mmole) の混合物を前記と同様条件 (Table I 参照) にて反応、処理し痕跡の cyclohexyl phenyl sulfide (XV) をガスクロマトグラフィーにて確認。原料回収 92 mg (92%)。

ヨウ素存在下における Trialkylborane と Aromatic Sulfonyl Chloride との反応 Trialkylborane 44.8 mmole と aromatic sulfonyl chloride 11.2 mmole の混合物に Table III に表示した量のヨウ素を加え前記と同

15) 工藤忠宏, 野瀬敦子, 薬誌, **95**, 753 (1975)。

16) 沸点, 融点はすべて未補正。NMR は日立 R20-A を用い, Me₄Si を内部基準として δ 値 (ppm) で示し, singlet は s, doublet は d, triplet は t, multiplet は m と略記した。ガスクロマトグラフィーは JEOL JGC-20K (日本電子) を用い, column 1.5% SE30 on silicon (60—80 mesh), column temp. 180°, gas flow rate 0.8 kg/cm² にて測定。

様条件 (Table III 参照) にて反応, 処理しそれぞれ対応する alkyl aryl sulfide を得. なお 4 mole% のヨウ素存在下における I と VIII との反応では alkyl aryl sulfide XIV 410 mg (15.0%) の他に disulfide XXI 712 mg (20.0%) が得られた.

謝辞 本研究に当り種々御指導頂きました九州大学薬学部 浜名政和教授 ならびに 本学薬化学教室 渡辺恭男教授に深謝致します.