フラクトースオキシムの調製

Preparation of Fructose Oxime

(昭和 44 年 5 月 21 日 受 理)

堤 将 和* 飯 尾 雅 嘉* 大 村 浩 久*
(Masakazu Tsutsumi) (Masayoshi Iio) (Hirohisa Omura)

Direct synthesis of glucose oxime (GO) and fructose oxime (FO) from sugar and NH_2OH was very difficult. Although the method had been modified in our institute to obtain GO, the synthesis of FO was still impossible. The method was further improved especially by examining reaction condition, isolation of product and recrystallization, and pure FO could be easily synthesized. The improved method was explained in detail. The important key points modified are reaction of fructose and free NH_2OH in absolute alcohol, heating at $75^\circ\sim 78^\circ\text{C}$ at least for 10 hours, crystallization of FO at room temperature but not in cold and recrystallization in absolute alcohol.

Then some properties of FO such as melting point (118°C), solubility and IR spectrum were estimated. Particularly, high solubility of FO in water suggested the difficulty to crystallize it. In addition, paper chromatography of FO was examined about solvent systems, FeCl_3 solution for spray and Rf values.

糖のオキシム形成反応はヒドラゾン、オサゾンないしオソンの形成やシアンヒドリンの生成などとともに単糖類のカルボニル基の代表的な反応として周知のものである。一般にオキシム類の調製については種々の報告があるが原理的にはヒドロキシルアミンとカルボニル化合物とを混合反応させれば容易に結合してオキシムを生ずるので、濃縮、冷却など適当な操作によって反応液から結晶を析出させる。我々の研究室ではオキシマーゼ、トランスオキシマーゼを中心とするオキシムの代謝^{1)~9)}やウイルス誘発ないし突然変異などその生理的機能¹⁰⁾¹¹⁾について広く研究してきたが、それには種々の文献に従って調製した各種オキシムを使用した。糖オキシムももちろん例外でなく、とくに Wohl¹²⁾, Jacobi¹³⁾, Wolf from¹⁴⁾, Rischbieth¹⁵⁾らの記載に従って主に六炭糖オキシムを調製して供試した。しかし GaO ならびに MO は容易に結晶として調製できたが GO および FO は反応液がシラップ状となって結晶として分離することはできなかった。わずかに GO は反応液を数か月間冷蔵庫内に放置するとごく少量の結晶が器壁に析出することもあったが再結することはもちろん論外であった。従って一般の成書に記

載されている糖の代表的反応としてのオキシムの生成は少なくとも GO ならびにとくに FO に関する限りむずかしく検討を要する問題であった。事実 Wolf from や Rischbieth らはアセチル化したグルコースやフラクトースについてのみオキシムの結晶を調製し糖そのもののオキシムについては報告していない。これも両六炭糖オキシムの調製が非常にむずかしく誘導体でなければ結晶が得られにくいことを示唆しており、従ってオキシムの性質も明らかにされてはいない。その後我々の研究室において 篠島¹⁶⁾は Wohl の方法などを検討し、これらはいずれも水溶液中で反応させるためにシラップ状になることを認め水の代りにアルコールを溶媒とする GO の調製法を確立した。さらにこの方法は他の六炭糖や α -ケトグルタル酸などのオキシムにも広く適用されることが明確になったので一応これを基本的方法として利用した¹⁷⁾。しかしこの方法にしても FO だけは例外であって結晶としては得られず研究の対象から除外しなければならなかった。もちろんオキシムを結晶状にできなくても反応液中における生成はペーパークロマトグラフィーなど定性的方法で簡単に検出されるわけであるがそれにはまず標準品について性質を明らかにしておく必要がある。さらに代謝や生理的機能の研究には純品を用いなければならないことは当然である。これらの要求にもとづいて我々は篠島の方法をさらに検討して改良を加え FO を結晶として調製する方法を確立することができたのでこれについて述べるとともにその性質の若干もあわせて報告する。

* 九州大学食糧化学工学教室

本文中次のように省略した。FO：フラクトースオキシム，GO：グルコースオキシム，GaO：ガラクトースオキシム，MO：マンノースオキシム，KGO： α -ケトグルタル酸オキシム，PAO：ピルビン酸オキシム，AO：アセトオキシム

Fig. 1. Outline of preparation of fructose oxime

実験および結果

FOの調製： $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 30gを乳鉢中でよく磨砕粉末とし350 ml無水アルコールにとかす。ついで金属ナトリウムの小片を攪拌して徐々に加えながらフェノールフタレインで赤変する直前まで中和する。この場合 NH_2OH が完全にとけてしまわなくても金属ナトリウムを加えて差支えない。これによって液は発熱し中和が終るまでに完全にとける。中和によって NaCl が析出するので液が熱いうちにすみやかに濾過しさらに約 200ml 無水アルコールで NaCl を洗う。こうして調製した遊離の NH_2OH アルコール溶液に30 g フラクトースをとかし還流冷却器をつけて約10時間 $75^\circ \sim 78^\circ\text{C}$ で沸騰加熱する。ついで室温 ($15^\circ \sim 20^\circ\text{C}$) に移し放置するとFOの結晶が器壁に白色塊状に析出し2~3日で完了する。これを濾過して集め大量の無水アルコールで十分に洗って未反応の NH_2OH を除きついでエーテルで洗ったのち減圧乾燥する。この白色粗結晶を細粉とし60倍容の熱アルコールに $75^\circ \sim 78^\circ\text{C}$ で速やかにとかし冷蔵庫に放置して再び結晶を析出させる。この再結操作を数回くり返して短針状の結晶20~21 gが得られた。融点 118°C ，元素分析値はC, 37.19 : H, 6.64 : N, 6.95であって計算値 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$) C, 36.92 : H, 6.65 : N, 7.17 と一致した。最終的に設定した調製法の概略を第1図に示す。

箴島はGOの場合はじめに例えば 200ml 無水アルコールに8 gの金属ナトリウムをとかしてナトリウムエチラート溶液としこれを熱いうちに $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ アルコール溶液に徐々に加えて中和した。FOについてもこの方法でも差支えないが、ナトリウムエチラート溶液が黄色を呈することもあってその後の反応液さらには生成物が着色するので本法のように $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ を金属ナトリウムで直接中和することが望ましくこれによって常に無色透明の遊離 NH_2OH 溶液が得られる。

糖と NH_2OH との量比はGOの場合概略 1 : 1 の割合であった。これに対してFOはこの量比では収量が低く、 NH_2OH の場合を増すともなつてオキシムの収量も増加したがほぼ2倍が限度であつてそれ以上加えても変化はなかった。従つて FOの調製に際してはフラクトースの2倍量の NH_2OH を用いるのが適切である。この場合当然未反応の NH_2OH が混る可能性がある。しかし再結に先立って大量のアルコールで十分に洗えば NH_2OH は除去される。再結をくり返すことによって NH_2OH の夾雑はなくなり標品について我々が常用している鋭敏な呈色反応¹⁹⁾によつても NH_2OH の混合は認められずまた融点も一定の値 118°C を示した。

一般にオキシムは遊離の NH_2OH とカルボニル化合物とを室温に放置して生成させる。しかしGOの調製では 37°C に2~3日間保持して反応させることが必要であ

り、さらに冷蔵庫に移し約10日間ぐらいで徐々にGOの結晶が析出した。FOの場合はこの条件でもシラップ状となり結晶は生成しない。まれに結晶を生ずる場合もあったが収量は著しく低くしかも未反応のフラクトースも混在してFOとの分離が困難であった。FOの調製においては約10時間沸点付近で加熱反応させることが必要であってこれを行わなければ結晶の生成は認められなかった。また未反応のフラクトースが混るおそれもあるので低温での結晶化は避けた方がよく室温に放置して析出させることが望ましい。

またGOの再結晶はこれを少量の30%アルコールに加温溶解し大量の無水アルコールを添加後冷蔵庫に放置して行なっている。しかしFOはこの条件では水分が混るために結晶化しない。そのためFOをはじめから大量の熱アルコールにとかしこれを冷却して析出させなければならぬ。さらにこの場合FOの粗結晶が大きいとアルコールへの溶解に時間がかかり溶液が褐色に着色してくる。従って粗結晶をあらかじめ乾燥し磨砕粉末としてできるだけ速やかに熱アルコールにとかすことが必要である。また少量の結晶を種として加えれば析出がより円滑に行なわれる。

FOの2, 3の性質：はじめにのべたように従来FOは結晶として得ることがむずかしかったのでその性質を明らかにすることはできなかった。今回結晶として純粋に調製することができるようになったので研究に使用するに際し必要な2, 3の性質を求めた。

FOは融点118°C、白色短針状の結晶であって、水、酸およびアルカリにとけ易くまた大量のメタノール、エタノール、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミドには加熱すれば溶解する。例えば40倍量のアルコールには完全にはとけず一部はそのまま残るが量を60倍にして温めれば完全にとける。もちろんこれを冷却するとFOが再び析出する。また加熱したイソプロパノールやアセトンにも少しはとけるが、エーテル、クロロホルム、石油エーテル、石油ベンジン、ベンゼン、四塩化炭素などにはとけない。とくに水には非常にとけ易く第1表に示すように他の糖オキシムよりも著しい。

Table 1. Solubility of hexose oxime

Hexose oxime	FO	GO	GaO	MO
Solubility, g in 100 ml H ₂ O at 20°C	50.0	14.3	4.8	3.2

このことは糖オキシムの結晶性ともよく一致するものであって、ごく普通の方法でGaOやMOは容易に結晶として析出するがGOやFOはシラップとなって結晶し

Fig. 2. IR spectra of FO and Fructose

にくく調製するには水の混入をできるだけ避けなければならないこと、GOよりもFOは結晶化しにくく炭島法によってもシラップとなること、さらにはGOの再結には30%アルコールを用いてよいがFOには無水アルコールを用いなければならないことなども容易に理解される。

つぎにKBr錠剤法で測定したFOの赤外線吸収スペクトルをフラクトースのものとともに第2図に示す。フラクトースでは1600cm⁻¹付近にC=Oの伸縮振動が認められるがオキシムでは1650cm⁻¹付近に移動する。これはオキシムのC=Nの伸縮振動によると考えられBredereck¹⁹⁾の記載と一致する。

オキシム類は一般に塩化第二鉄により呈色するのでペーパークロマトグラフィーにおける検出試薬として用いられてきた。しかしFOでは第2表に示すように他のものとは異なった挙動が認められた。

これらの試薬によって一般にケト酸オキシムの呈色は糖オキシムにくらべて鮮明であり、また後者の中では、GOの呈色が強くGaO, MOおよび特にFOの呈色は弱かった。一般に塩化鉄メタノール溶液ないしクロロホルム・ピリジン溶液が比較的によく後者の場合まず塩化鉄クロロホルム溶液を噴霧したのちピリジン溶液を噴霧した方がよい。いずれにしても供試した溶液では塩化鉄・水・メタノール・ホルマリン溶液が最もよくクロロホルム・メタノールおよびクロロホルム・ピリジン溶液も比較的鮮明であった。

次にペーパークロマトグラフィーによりFOとフラクトースとの分離に望ましい展開溶媒を検討した。第3表にそのR_f値を示す。

ギ酸・ピリジン・ブタノール・水、ギ酸・ブタノール・コリジンおよびギ酸・コリジン・水がフラクトースとそのオキシムの分離には比較的よいことがわかる。もちろん糖とオキシムとでは呈色が異なるので特異的な試薬を用いれば分離検出は可能である。

一方種々のオキシム相互の分別に必要な溶媒を試験し

Table 2. Coloration of oximes on paperchromatogram with FeCl_3

FeCl ₃ Solution		Hexose-oxime*	Keto acid oxime**
0.035 M FeCl ₃ aq. solution	colorless	light-yellow	dark-yellow
0.035 M FeCl ₃ 10 ml+formalin 2 ml	light-purple	dark-purple	dark-yellow
0.035 M FeCl ₃ 10 ml+acetaldehyde 2 ml	light-yellow	light-yellow	dark-yellow
FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.5 g in methanol 50 ml	yellow	light-brown	dark-brown
FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.5 g in chloroform 50 ml+methanol 10 ml	brown	light-brown	dark-brown
FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.5 g in chloroform 50 ml+pyridine 10 ml	brown	yellow	dark-yellow
FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.5 g in H ₂ O 30 ml+methanol 10 ml+formalin 10 ml	dark-purple	dark-purple	dark-purple

* Hexose oxime: GO, GaO, MO

** Keto acid oxime: KGO, PAO

Table 3. Rf values of FO and fructose

Solvent	FO	Fructose
F·P·B·W (1:2:3:4)	0.16	0.28
F·B·C (1:4:2)	0.33	0.44
F·C·W (1:3:1)	0.93	0.86
P·B·W (3:4:7)	0.60	0.56
A·B·P·W (1:3:2:4)	0.57	0.55
A·B·W (1:4:2)	0.29	0.27
F·C·B·W (1:2:3:4)	0.72	0.74

F: formic acid P: pyridine B: butanol
C: collidine A: acetic acid W: water

Table 4. Rf values of several oximes

Solvent	FO	GO	MO	KGO	PAO
B·A·W (4:1:2)	0.29	0.36	0.31	0.71	0.80
Ph·W (7:3)	0.41	0.39	0.25	0.15	0.40
F·P·B·W (1:2:3:1)	0.60	0.54	0.53	0.78	0.86
B·N·A (3:2:1)	0.45	0.42	0.14	0.82	0.82
B·N·A·W (3:2:1:1)	0.55	0.49	0.40	0.80	0.83

B: butanol A: acetic acid Ph: phenol

F: formic acid P: pyridine N:N, N-dimethylformamide W: water

第4表に示した。

供試した5種の溶媒はいずれも糖オキシムとケト酸オキシムとを相互に分離するのに有用であるが糖オキシム同士あるいはケト酸オキシム相互の分離には必ずしも望ましいものではない。ブタノール・酢酸・水、フェノール・水ないしギ酸・ピリジン・ブタノール・水はケト酸オキシムにとっては比較的によいが糖オキシムには必ずしもよくない。前二者およびブタノール・N, N-ジメチルホルムアミド・酢酸はMOにはよいがGOとFOの分離にはよくない。ギ酸・ピリジン・ブタノール・水はFOには比較的によいがGOとMOの分離にはよくない。三者の分離に概略よいのはブタノール・N, N-ジメチルホルムアミド・酢酸・水であるがこれではケト酸オキシム相互の分離はよくない。なおギ酸・酢酸・アミル・水(1:4:1)はケト酸オキシムの相互分離にすぐれた溶媒であってペーパークロマトグラフィーによるこれらの定量にも用いられているが²⁰⁾, GOは移動せず原点にとどまることを認めた⁴⁾。FOも同様に展開されず移動しなかった。

考 察

オキシムは NH_2OH とカルボニル化合物とから簡単に生成するのでカルボニル基の代表的な反応としてよく知られているがこれを結晶状に調製するのは単純なものではなく、遊離 NH_2OH の調製、反応溶媒や条件の選択ないし生成物の分離や再結操作などに問題点がある。

我々ははじめにAOを研究に用いた¹⁰⁾²¹⁾。これはアセトンと NH_2OH とを反応させたのち Meyer²²⁾に従って生じたオキシムをエーテルで抽出しこれからエーテルを加熱除去して分離した。この方法はKGOやPAOを調製するのにも適用される。反応は中性ないし微アルカリ性がよいので反応液はアルカリで中和することが望ましく、十分に作用させたのち酸性にもどしエーテルで抽出分離する。しかし生成物は酸性を呈するので研究には通常中和して用いなければならないという不便がある。一方 Quastel²³⁾はオキシムを直接析出させて調製した。すなわち $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ とケト酸および重炭酸ナトリウムを混合し必要に応じて少量の水を加えて濃厚なペースト状にする。さらにもはや炭酸ガスの発生がなくなるまで

重炭酸ナトリウムを追加して中和し、沸点でペーストを溶液にするだけの水を加え加熱状態で作用させる。これを冷却するとオキシムのナトリウム塩が析出する。この方法はとくに PAO のように結晶しやすい場合にはよい結果を与えたが、KGO では中和して生じた NaCl などよりも結晶しにくいので原報には記載されているがよい方法とは思われず上記エーテル抽出ないしとくに箴島の改良法が好ましい。

糖オキシムはエーテル抽出が適用できないので直接結晶として析出させる方法を検討してきた。試薬としては通常 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ または $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いるのでその中和がとくに問題であり、一般に前者が好ましい。

Jacobi¹³⁾ は $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を水酸化バリウムで中和し生じた硫酸バリウムの沈澱を除きこれにグルコースを加えてオキシムの調製を試みた。一方 Wohl¹²⁾ ははじめ糖の水溶液に $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ とナトリウム塩とを作用させたがグルコース、フラクトース、アラビノースなどのオキシムは結晶化せずシラップになった。しかし $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ アルコール溶液を少量の水にとかした水酸化カリウムで中和し、これに無水アルコールを追加して析出した KCl を除き糖を作用させて GO および FO を得たと報告している。さらに水酸化カリウムで中和すると着色するので $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 水溶液を金属ナトリウムをアルコールにとかして作ったナトリウムアルコールによって中和し生じた NaCl を分別したのち糖を反応させる方法に改良した。Rieschieth¹⁵⁾ はレブリン酸に $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ とをかし炭酸ナトリウムで中和してオキシムを調製しており、また Wolfrom¹⁴⁾ はマンノース水溶液に酢酸カリウムと $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ とを加えて中和するとともに反応させ寒剤で冷却して MO の結晶を析出させている。これに対して桜井²⁴⁾ は酢酸カリウムの代りに酢酸ナトリウムをピロキサルオキシムの調製に用いている。我々はこれらの方法について詳細に検討し GaO および MO はいずれも容易に調製することができたが、GO ならびに FO は例えば Wohl によって結晶化の記載があるにも拘らず反応液はシラップとなって結晶状に得ることはできなかった。結晶化がむずかしい場合シラップ状反応液を素焼板に薄く塗布して硫酸デシケター中に長期間放置するか多量の無水アルコールでくり返し脱水する等の処理も試みたが、満足な結果は得られなかった。ただ反応シラップを冷蔵庫に数か月間保持した場合 GO の粗結晶が器壁に析出することを経験したがもちろん再結することはできなかった。箴島¹⁶⁾ は Wohl の方法を改良したものであって、GO の調製には厳格に水を除いた状態で反応させることが必要であり、しかもあ

る程度加熱しなければならないことを示している。FO が GO よりも調製しにくいことは明白であって箴島法でも結晶化しなかった。GO のように 37°C に放置しても FO は調製されず少なくとも 10 時間 75°~78°C で加熱しなければならないこと、および再結においても水分の混入は絶対に避けなければならないことはこの困難性を克服する重要な点である。この原因にオキシムの水に対する溶解性が考えられることはすでに述べた。いずれにしてもこの両糖オキシムを結晶として直接調製することは非常にむずかしくアセチルなど誘導体は比較的結晶しやすいようである。事実 Wolfrom¹⁴⁾ は GO のペンタおよびヘキサアセテートをまず合成しこれから GO を得ているし、Bredereck²⁵⁾²⁶⁾ も種々の FO アセチル誘導体を調製している。

我々の改良法は FO はもちろん GO その他の糖オキシムにも適用できるものであって少なくとも現在糖オキシムを直接合成する最もすぐれた方法である。オキシムの種類によっては条件を適当にかえることができる。例えばアラビノースオキシムは室温で反応させても差支えなくまた GO は FO の場合と同様に高温で加熱反応させた方がよい。ただキシロースオキシムは本法によっても調製することはできず、さらに検討改良しなければならない。

こうして我々は種々のオキシムとくに FO を調製することができたのでこれを研究に用いて新知見を得ることができた。例えばトランスオキシマーゼはそれぞれのオキシムに特異的であって FO を供与体とする酵素 FO トランスオキシマーゼも種々の動植物組織に広く存在することを確認した⁸⁾⁹⁾。またペーパークロマトグラフィーにおける展開溶媒、発色試薬、Rf 値などを検討することができた。オキシムを調製する場合厳格に水分を避けることが望ましいことはすでに述べた。しかし水溶液中でもオキシムが生成することを確認できればカルボニル基の反応に利用できる。事実我々は NH_2OH とフラクトースとを水溶液中で反応させペーパークロマトグラフィーによってさきに純 FO で求めたと同一の Rf 値および塩化鉄反応を示す物質が生成することを明らかにした。

総 括

従来 GO および FO を糖と NH_2OH から直接合成することは極めて困難であったがさきに我々の研究室で GO の合成法が開発された。しかしこれによっても FO の合成はほとんど不可能であったので、反応条件、生成物の分離、再結晶などについてさらに検討改良を加え FO を容

易に合成する方法を確立しこれを詳細に示した。またこうして調製した FO 結晶を用いて、融点、溶解度、赤外線吸収スペクトルのほかとくにペーパークロマトグラフィーについて展開溶媒、発色試薬、Rf 値などの諸性質を明らかにした。

本論文の要旨は昭和43年度日本栄養・食糧学会西日本支部大会(昭和43年11月9日、福岡)で発表した。

文 献

- 1) Yamafuji, K., Kondo, H. & Omura, H.: *Enzymologia*, **14**, 153 (1950)
- 2) Yamafuji, K. & Omura, H.: *Enzymologia*, **15**, 296 (1952)
- 3) Yamafuji, K., Omura, H. & Miura, M.: *Enzymologia*, **16**, 75 (1953)
- 4) Yamafuji, K., Omura, H., Yoshihara, F., Yoshitake, M. & Oyama, N.: *Enzymologia*, **19**, 180 (1958)
- 5) Yamafuji, K., Osajima, Y., Omura, H. & Yoshida, T.: *Enzymologia*, **21**, 37 (1959)
- 6) Yamafuji, K., Hatano, S., Ida, A. & Omura, H.: *Enzymologia*, **22**, 238 (1960)
- 7) Yamafuji, K., Hatano, S. & Omura, H.: *Enzymologia*, **24**, 141 (1962)
- 8) Omura, H., Tsutsumi, M. & Yamafuji, K.: *Enzymologia*, **34**, 141 (1968)
- 9) Omura, H. & Tsutsumi, M.: *Enzymologia*, **34**, 187 (1968)
- 10) Yamafuji, K. & Omura, H.: *Enzymologia*, **14**, 120 (1950)
- 11) Watanabe, K., Takesue, S. & Yamafuji, K.: *Enzymologia*, **28**, 21 (1964)
- 12) Wohl, A.: *Ber.*, **24**, 993(1891): **26**, 730(1893)
- 13) Jacobi, H.: *Ber.*, **24**, 696 (1891)
- 14) Wolf from, M. L. & Thompson, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 622 (1931)
- 15) Rischbieth, P.: *Ber.*, **20**, 2669 (1887)
- 16) 箴島 豊: 九大農学芸誌, **18**, 25 (1960)
- 17) 箴島 豊: 九大農学芸誌, **19**, 43 (1961)
- 18) 大村浩久, 箴島 豊, 波多野昌二, 吉原典子, 渡辺健治, 山藤一雄: 九大農学芸誌, **20**, 179(1963)
- 19) Brederbeck, H., Wagner, A., Hummel, D. & Kreiselmeier, H.: *Ber.*, **89**, 1532 (1956)
- 20) Yamafuji, K. & Eto, M.: *Enzymologia*, **16**, 247 (1953)
- 21) 近藤 弘, 秋田利彦: 農化, **23**, 373(1950)
- 22) Meyer, V.: *Ber.*, **15**, 1527 (1882)
- 23) Quastel, S. H., Scholefield, P. G. & Stevenson, J.W.: *Biochem. J.*, **51**, 278 (1952)
- 24) 桜井芳人, 白石正英, 増原泰三: 食研報, **5**, 63 (1951)
- 25) Brederbeck, H., Hennig, I. & Zinner, H.: *Ber.*, **86**, 476 (1953)
- 26) Brederbeck, H., Höschel, G. & Heinkel, T.: *Ber.*, **87**, 531 (1954)