タブ葉粘質物に関する研究 (第3報)

過ヨウ素酸酸化およびメチル化分析

楠瀬博三, 鷲淵武雄

(高知大学農学部農芸化学科)

昭和 45 年 7 月 23 日 受理

Studies on the Mucilage of the Leaves of "Tabu"

(*Machilus Thunbergii*, Sieb. et Zucc.)

Part III. Application of Periodate Oxidation, Smith Degradation and Methylation Analysis to Structural Studies

By Hirozo KUSUNOSE and Takeo OSHIBUCHI

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of
Agriculture, Kochi University, Kochi

In the previous studies of the mucilage isolated from the leaves "Tabu", it had been proved that the mucilage was an arabinoxylan composed of one mole of D-xylose and 1.2 moles of L-arabinose residues, $[\alpha]_D -138.5$ (c. 0.26, water), DP 183.

In this report, the chemical structure of this mucilage has been investigated by periodate oxidation, Smith degradation and methylation analysis. The mucilage consumed 0.68 moles of periodate, but neither formic acid nor formaldehyde was liberated. Poly-aldehyde produced by periodate oxidation of the mucilage was reduced with borohydride to the corresponding polyalcohol. Complete acid hydrolysis of the polyalcohol yielded xylose and glycerol, in the molar ratio of (1:2). Methylation of the mucilage followed by acid hydrolysis gave 2,3,5-tri-O-methyl-L-arabinofuranose (5 moles), 2,3-di-O-methyl-D-xylopyranose (1 mole), 2-O-methyl-D-xylopyranose (1 mole) and D-xylopyranose (2 moles). These results indicate that D-xylopyranose residue linked each other with β -form through C-1 and C-4, and that L-arabinofuranose residue was the non-reducing end groups, linked with C-2 and C-3 of polyxylose chain in β -form.

(Received July 23, 1970)

緒 言

筆者らは、すでにタブ葉よりえた精製粘質物の構成糖は D-キシロースと L-アラビノースであり、その分子比はそれぞれ(1:1.2)であることを明らかにし、さらに旋光度の測定および部分加水分解の結果から、本粘質物の主鎖は D-キシロピラノースの β 結合よりなり、それに L-アラビノフラノースが側鎖として分岐する構造を有しているアラビノキシランであることを報告⁽¹⁾した。本報においては、引続き実施した過ヨウ素酸酸化ならびにメチル化分析の結果から、本粘質物の化学構造式を推定したので、これらの結果について報告する。

実験および結果

I. 粘質物の調製

前報⁽¹⁾と同様の方法により超遠心的に均質な試料を調製した。すなわち、水抽出液にアセトンを加えてえた粗粘質物を、熱水に再溶解して不溶物を除去したのち、アセトン添加によって、第1表に示すごとく、4個の区分に分画した。超遠心法によって各区分の単一性を確認したのち、F-1 および F-2 を合して実験試料に供した。

II. 過ヨウ素酸酸化

1. 過ヨウ素酸の消費量⁽²⁾: 粘質物 556.3 mg を水

第1表 粗粘質物の分画

画分	$[\alpha]_D^{15}$	収量* (g)	組 成**
F-1	-117.6 (c, 0.17, H ₂ O)	1.5	{ キシロース, アラビノース
F-2	-138.5 (c, 0.26, H ₂ O)	0.5	{ キシロース, アラビノース
F-3	-157.1 (c, 0.14, H ₂ O)	0.4	{ キシロース, アラビノース
F-4		0.5	{ アメ状につき 実験省略

* 粗粘質物 5g 使用 ** 完全加水分解後の組成

50 ml に溶解し, 別に調製したメタ過ヨウ素酸ナトリウム溶液 (1.9523 g/100 ml) の 50 ml を加えて, 100 ml とした. この溶液を密栓, 遮光して 5°C において酸化を行ない, 一定時間ごとに 2 ml を採って亜硫酸法⁽³⁾によって過ヨウ素酸の消費量を測定した. なお同条件下の空実験を併行した. その結果を第2表に示す.

第2表から明らかなように, 30 時間で過ヨウ素酸の消費は一定となり, その消費量はペントース残基あたり 0.68 モルである. したがって酸化を受けにくいペントース残基がかなり存在するものと推察される.

2. 干酸の定量: 粘質物 639.2 mg を採り 1 と同条件下に酸化したのち, その 25 ml について干酸の定量を試みた. すなわち, 25 ml にエチレングリコールを加えて過剰の過ヨウ素酸を分解し, 100 mg のヨウ化カリを加えて 10 分間放置したのち, 0.02 N チオ硫酸ナトリウム液 10 ml を加え, 0.02 N ヨウ素液で滴定した. その結果, ヨウ素の消費は全くみられなかったのち, 干酸は生成していなかったと推察される.

3. ホルムアルデヒドの定量: 2 の酸化反応液より 2 ml を採り, クロモトロブ酸試薬により発色せしめて, その呈色度を空実験と比較したが, その差異は認められなかった. したがって, ホルムアルデヒドの生成は認められない.

III. スミス分解⁽⁴⁾

1. 分解法と生成物の確認: 粘質物 700 mg を採り, II-1 と同じ条件下に過ヨウ素酸酸化を行ない, ブチレングリコール 800 mg を加えて, 過剰の過ヨウ素酸を分解し, セルロース透析膜にて水道水で 4 日間透析した. 透析内容液は 200 ml ビーカー中で水素化ホウ素ナ

第3表 干酸生成量

試料 (mg)	滴定値* (ml)	遊離ヨウ素量 (mg) %
159.6	9.98	ナシ 0
159.6	9.99	ナシ 0

* 生成した干酸に相当する I₂ によって消費され残った N/50 Na₂S₂O₃ を N/50 I₂ 溶液で滴定した値 (N/50 Na₂S₂O₃ 10 ml を用いた).

第1図 スミス分解生成物

濾紙: 東洋濾紙 No. 50

展開剤: n-BuOH: EtOH: H₂O = 4: 1: 5

発色剤: アニリンハイドロゲンフタレート

方法: 下昇法, 室温, 20 時間展開

S: 試料, 1: アラビノース, 2: キシロース, 3: グリセリン, 4: キシロース+グリセリン

トリウム 500 mg を加えて室温下に 1 夜放置した, ついで 1 N 塩酸を滴加して pH=3 とし, 沸騰下に 6 時間加水分解した. 分解液は脱イオンしたのち, 40°C で減圧下に濃縮乾涸せしめた. これにメタノール 100 ml を加えて濃縮乾涸する操作を 3 回反復して, 分解生成物 300 mg をえた. 分解生成物はペーパークロマト法により検した結果, 第1図に示すごとく, キシロースとグリセリンの存在を顕著に確認するとともに, グリセリン生成量の比較的多いことを知った.

2. グリセリンとキシロースの相対量の定量: 粘質物 200 mg を前記と同条件下に酸化, 還元および加水分解してえたシラップを 10 ml に水で希釈し, ペーパークロマト法によってキシロースとグリセリンをそれぞれ定

第2表 過ヨウ素酸消費量

反応時間 (hr)	0.5	1.5	3.5	5.0	7.0	24.0	30.0	46.0	52.0
無水糖残基当りの消費量 (モル数)	0.35	0.44	0.54	0.57	0.59	0.63	0.68	0.68	0.68

第4表 グリセリンの比色定量値
(クロマトローブ酸法)

吸光度 (A_s %)	グリセリン (r)	平均 (r)
0.401	60.5	61.1
0.412	61.7	

波長 570 m μ で測定

量的に分離抽出した。

(i) グリセリンの定量: クロマトグラムを水 20 ml で抽出し, その 10 ml を 50 ml に希釈したのち, クロマトローブ酸法によって定量した。なお吸光度は 570 m μ で測定し, あらかじめ求めた標準曲線よりグリセリン量を算出した。その結果を第4表に示す。

(ii) キシロースの定量: キシロースに相当するクロマトグラムの 20 ml 抽出液は, 100 ml に希釈したのち, その 2 ml を採ってフェノール硫酸法⁽⁵⁾によってその吸光度を測定し, あらかじめ作成した標準曲線よりキシロース量を求め, 第5表の結果をえた。

第5表 キシロースの比色定量値
(フェノール硫酸法)

吸光度 (A_s %)	キシロース (r)	平均 (r)
0.552	51.8	51.1
0.487	50.3	

測定波長 480 m μ

(iii) キシロースとグリセリン相対量: 前記の結果より, キシロースとグリセリンの割合 (同一割合の量について測定した) は (51.1 : 61.1 w/w), すなわち (1 : 2) のモル比である。

IV. 粘質物のメチル化分析

1. 粘質物のメチル化: メチル化は Haworth 法⁽⁶⁾と Purdie 法⁽⁷⁾によった。すなわち, 粘質物 5 g に水 200 ml を加えて加熱膨潤せしめ, 30% 水酸化ナトリウム溶液 50 ml を攪拌下に添加したのち, 激しく攪拌しつつジメチル硫酸 100 ml と 30% 水酸化ナトリウム溶液 200 ml を室温下に約6時間にわたって滴下反応せしめた。反応液はついで, 20% 硫酸で中和し, 析出する粘質物を分取した。このものについて, 前記と同様の処理を行なう操作を7回反復してアセトン可溶性の部分メチル化粘質物をえた。このアセトン可溶メチル化物は, アセトンに溶解せしめたのち, ジメチル硫酸と 30% 水酸化ナトリウム溶液とによるメチル化を5回繰返して, クロロホルム可溶性メチル化物をえた。

クロロホルム可溶性メチル化物はヨウ化メチル 100

ml と無水メタノール 50 ml の混液に溶解し, 酸化銀 20 g を少量ずつ添加して, 2時間, 沸騰下に処理した。反応生成物はクロロホルムで抽出したのち, クロロホルムを溜去し, 同様のメチル化反応を3回反復した。最後にクロロホルムで抽出し, クロロホルムの大部分を溜去したのち, 石油エーテル (bp 30~70°C) 中に攪拌下に投入して淡黄色繊維状沈澱物としてメチル化粘質物をえた。収量 2.5 g [OCH_3 基: 40.7%, $[\alpha]_D^{18}$ -185° (c, 0.52, CHCl_3), 赤外吸収スペクトルの 3600 cm^{-1} における OH の吸収バンドを認めず]。

メチル化粘質物は第6表に示すごとく, 石油エーテル・クロロホルム混液によって分別し, F-3 を以後の分析試料に供した。

2. メタノリシスおよび加水分解: メチル化粘質物 186.3 mg を封管に採り, 3% メタノール性塩酸 20 ml を加え, 封管後, 65°C においてメタノリシスを行ない, 旋光度の変化を検した結果, 6時間で一定値に達した。

第6表 メチル化粘質物の分画

画分	石油エーテル/クロロホルム (bp 30~70°C)/(v/v)	収量 (g)	OCH_3 (%)	$[\alpha]_D^{20}$ *
F-1	90/10	0.05	40.1	—
F-2	80/20	0.31	38.9	—
F-3	70/30	3.20	38.7	-175°
F-4	60/40	根痕	—	—

* 3% メタノール性塩酸

第2図 完全メチル化粘質物の分解生成物

濾紙: 東洋濾紙 No. 50

展開剤: n -BuOH : EtOH : H_2O : NH_3 = 40 : 10 : 49 : 1

発色剤: アニリンハイドロゲンフタレート

方法: 昇昇法, 30°C, 16時間展開

S: 試料, G: 2,3,4,6-テトラメチルグルコース, X: キシロース, A: アラビノース

7時間で処理を打ち切り、内容物は炭酸銀で中和、濾過し、濾液を減圧下にシラップとした。ついで、シラップは1N硫酸により常法のごとく加水分解し、えた分解生成物をペーパークロマト法により検した結果、第2図に示すごとく、R_g値0.95, 0.75, 0.37および0.27 (R_g: テトラメチルグルコース)の4個のスポットを確認した。

3. メチル化糖の分別および同定: メチル化粘質物1.5gを採り、前述と同様にメタノリシス、加水分解し、脱塩後減圧下にシラップ状として、カラムクロマト法によるメチル化糖の分別を試みたが、十分な成果をえなかった。そこで、ペーパークロマト法による分別抽出を行なって定量した。すなわち、メチル化粘質物を加水分解してえたシラップをメタノール-水(2:1, v/v)混液により少しく希釈したのち、東洋濾紙 No. 50 (40×40)上に展開せしめて(展開剤, *n*-BuOH:EtOH:H₂O:NH₃=40:10:49:1)、各スポット部を切り取り、メタノール-水(1:1)で抽出した。各抽出液は、それぞれ濾過したのち、40°C以下で減圧下で濃縮乾固し、ふたたびメタノール-水(1:1)に溶解して、生じる不溶性物を濾別したのち、同様に濃縮乾固して分析試料とした。なお各試料はペーパークロマト法によってその単一性を確認した(収量, R_g 0.95~1.2g, R_g 0.75~0.2g, R_g 0.37~0.2g, R_g 0.27~0.4g)。

(i) メトオキシ基の定量: Pregel 法⁽⁸⁾によって各メチル化糖のメトオキシ基を定量した結果、第7表のとおりである。

この結果より、R_g 0.95はトリメチルペントース、R_g 0.75はジメチルペントース、R_g 0.37はモノメチルペントースであると推察された。しかしR_g 0.27に相当する部分にメトオキシ基を含まないことと、ペーパークロマト法によってキシロースであることを確認した。

第7表 各メチル化糖のメトオキシ基含有率

R _g	試料 (mg)	AgI (mg)	OCH ₃ (mg)	(%)	理論値
0.95	32.1	115.2	15.2	47.20	トリメチルペントース 48.44
	28.6	101.5	13.4	46.95	
0.75	16.8	42.4	5.6	33.23	ジメチルペントース 34.83
	15.2	37.9	5.0	32.84	
0.37	21.3	27.3	3.6	16.84	モノメチルペントース 18.9
	25.1	30.3	4.0	15.97	
0.27	51.2	—	—	—	キシロース

(ii) メチル化糖の脱メチル化: 前記3種のメチル化糖がキシロースとアラビノースのいずれから誘導されているかを明らかにするために、メチル化糖はHoughらの方法⁽⁹⁾に従って脱メチル化を行ない、生成物をペーパークロマト法によって既知ペントースと比較確認した。メチル化糖試料約10mgを47%臭化水素酸2mlとともに封管し、沸騰水中で5分間処理したのち、内容物は水10mlにて希釈し、炭酸銀で中和後生じる銀塩を濾別し、さらに硫化水素で銀を除去して、濾液を減圧下に濃縮してシラップとした。このシラップについてペーパークロマト法により生成物を検した。その結果、第8表のごとく、各メチル化糖において各種の分解生成物を生じるが、R_g 0.95に相当するものからは、アラビノース、他の2種のものよりはいずれもキシロースが検出確認された。したがってR_g 0.95のものはトリメチルアラビノースであり、他の2種はジメチルキシロースとモノメチルキシロースであると確認した。

第8表 メチル化糖の脱メチル化物

メチル化糖 (R _g)	脱メチル化糖 (R _g)
0.95	0.70, 0.55, 0.45, 0.30, 0.25, 0.12*
0.75	0.68, 0.39, 0.26, 0.17**
0.37	0.25, 0.19 0.17**

展開剤: *n*-BuOH:EtOH:H₂O:NH₃=40:10:49:1

発色剤: アニリンハイドロゲンフタレート

濾紙: 東洋濾紙 No. 50

* アラビノース; ** キシロース

(iii) メチル化糖の同定

2,3,5-トリ-O-メチルアラビノフラノース: R_g 0.95のメチル化糖は脱メチルによりアラビノースであり、その[α]_D²⁰値(-35.3, メタノール)、およびメチルグリコシドの[α]_D²⁰値(-78°, 1N H₂SO₄)が文献値^(10,11)とほぼ一致することから2,3,5-トリ-O-メチルアラビノフラノースであることを確認した。

2,3-ジ-O-メチルキシロピラノース: R_g 0.75に相当するメチル化糖について、メチルグリコシドとしてその[α]_D値を測定した結果、2,3-ジ-O-メチルキシロピラノースの値とよく一致した。また、臭素で酸化し、ついでアンモニア性メタノールによりアミドとした。このアミドについて過ヨウ素酸酸化を行ない、クロモトローブ酸法によってホルムアルデヒド生成の有無を検した結果、その生成を確認したが、別に行なった0.01N-水酸化ナトリウム溶液による滴定においてはギ酸の存在を認めなかった。以上の結果より、このメチル化糖よりえた

アミドは第 1 級アルコール基に隣接した OH 基が存在することを示している。したがって、このメチル化糖は 2,3-ジ-O-メチルキシロピラノースである。

2-O-メチルキシロース: Rg 0.37 に相当するメチル化糖について、前記と同様にしてアミドを調製し、このアミドを過ヨウ素酸酸化してギ酸およびホルムアルデヒドの生成を検した結果、両者ともに確認されたことより、このメチル化糖は 2-O-メチルキシロピラノースであると確認した。

D-キシロピラノース: メタノール溶液より析出せしめた結晶について、その融点を測定して 138~143°C の結果をえた。純品の融点より少しく低い、ほぼ一致することと、ペーパークロマト法による一致から、Rg 0.27 の物質は D-キシロピラノースと確認した。

4. メチル化糖の相対量の定量: メチル化粘質物 2.5g を採り、メタノリシス、加水分解を行なったのち、脱塩、濃縮してえたシラップをセルローズ粉末によるカラムクロマト法で前記 4 種の成分の分別を認めたが、一部において 2 成分が混在して十分な目的を達成しえなかった。よって、あらためてペーパークロマト法による分別を行ない、えた 4 種類の成分について定量を試みた。東洋濾紙 No. 50 (40×40) を使用し、 $n\text{-BuOH}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3=40:10:49:1$ (上層部) により、室温、上昇法によって 16 時間展開後、常法によって各メチル化糖を分別抽出した。各抽出液より一定量を採り、 $\text{pH}=10.6$ においてヨウ素溶液によってそれぞれの定量を行なった。その結果は第 9 表のとおりである。

第 9 表 メチル化糖の相対量

メチル化糖 (Rg)	-CHO (mg)	糖量 (mg)	モル数
0.95	0.35	2.32	1.21
0.75	0.07	0.43	0.24
0.37	0.08	0.45	0.27
0.27	0.15	0.78	0.52

次亜ヨウ素酸酸化法による

表に明らかなごとく、2,3,5-トリ-O-メチルアラビノフラノース 5 モル、2,3-ジ-O-メチルキシロピラノース 1 モル、2-O-メチルキシロピラノース 1 モルおよびキシロピラノース 2 モルであった。

考 察

さきにタブ葉粘質物は、その完全加水分解により、D-キシロースと L-アラビノース (1:1.2 モル比) から構成

され、部分加水分解によってはキシロースよりなるオリゴ糖を与え、かつ緩和な条件下でもアラビノースが遊離することから、このアラビノースはフラノース型であることを推察した。また、粘質物の旋光度は $[\alpha]_D-138.5^\circ\text{C}$ のきわめて高い (一) 値を示すので、グリコシド結合はすべて β 結合であると考えられた。したがって、この粘質物は D-キシロースの結合を主鎖とし、L-アラビノフラノースが側鎖として枝分れする構造のアラビノキシランと推定し、末端基測定による平均重合度は 183 であることを報告した。

このような多糖類の化学構造をさらに究明するために、過ヨウ素酸酸化、スミス分解およびメチル化分析を実施した。

粘質物の過ヨウ素酸酸化においては、第 2 表に示すごとく、ペントース残基当りの過ヨウ素酸の消費が 0.68 モルに止まることから、グリコシド結合が (1→4)、あるいは (1→2) 結合であっても、枝分れをもつ残基が比較的多く存在するか、あるいはキシロース鎖に (1→3) 結合があるのかの 2 つの場合が推測される。しかしながら、部分加水分解においてアラビノースが側鎖として分岐していることが推察されるので、この場合は前者の理由によるものではないかと推察される。この酸化において、ギ酸およびホルムアルデヒドがともに生成していないことについては、還元性および非還元性末端ともに枝分れを有することを予測せしめ、またこの枝分れしているアラビノース残基はフラノース型であると推察される。もしこのアラビノースがピラノース型であれば非還元性末端基として当然ギ酸を生成するはずである。

粘質物のスミス分解、すなわち、過ヨウ素酸酸化物を水素化ホウ素ナトリウムで還元してポリアルコールとしたのち、加水分解する方法において、その分解生成物として比較的多くのキシロースとグリセリンの存在を見出し、その両者のモル比はペーパークロマト法による分別定量によってそれぞれ (1:2) であることを明らかにした。このようにグリセリンが多く生成することは、枝分れしているアラビノース残基がフラノース型として非還元性末端基を構成していることを明示し、また、キシロースは全ペントース残基の約 1/3 に相当するものが枝分れに関与していることを推定せしめるものである。

さらに、粘質物のメチル化分析においては、完全メチル化粘質物のメタノリシスとこれに引続く加水分解によって、3 種のメチル化糖と遊離のキシロースの 4 成分が

生成することを確認した。また、この3種のメチル化糖はメトオキシ基の定量によって、トリメチル、ジメチルおよびモノメチルペントースであること、また、各メチル化糖をペーパークロマト法で分離したのち、Houghらの脱メチル化法によって脱メチル化した生成物の検索より、トリメチル化糖はアラビノース、ジメチルおよびモノメチル化糖はいずれもキシロースより誘導されたものであることを確認した。ついで、各メチル化糖について、トリメチルアラビノースにおいてはその $[\alpha]_D$ 値とメチルグリコシドの $[\alpha]_D$ 値より、2,3,5-トリ-O-メチルアラビノフラノースであること、ジメチルキシロースについては、メチルグリコシドの $[\alpha]_D$ 値と、ブロム酸化後アミドに誘導し、過ヨウ素酸酸化してホルムアルデヒドの生成すること等より、2,3-ジ-O-メチルキシロピラノースであることを、さらに、モノメチルキシロースについては、ジメチル化糖と同様にアミドとなして過ヨウ素酸酸化を試み、分解生成物としてギ酸とホルムアルデヒドの両成分を確認した。よってモノメチル化糖は、2-O-メチルキシロピラノースである。

なお、これら3種のメチル化糖と遊離のキシロースの4成分の構成比は、各成分をペーパークロマト法で分離したのち、末端基定量法で定量した結果、(トリ-O-メチルアラビノース:ジ-O-メチルキシロース:O-メチルキシロース:キシロース=5:1:1:2)のモル比であることを知った。

以上の実験結果から、粘質物はD-キシロピラノースが β (1 $\rightarrow$ 4)結合によって主鎖を構成し、L-アラビノフラノースが全キシロース残基の3/4に相当する残基(C-3に1個枝分れしたもの1/4、C-2とC-3にそれぞれ1個ずつ枝分れしたもの2/4)において β 結合で分岐した化学構造を平均繰返し単位とする平均重合度183のアラビノキシランであると推定した。なお、還元性および非還元性末端基は、粘質物の過ヨウ素酸酸化によってギ酸を全く生成しないことより、いずれも枝分れを有しているとした。

要 約

タブ葉より抽出した水溶性の粘質物は0.68モルの過ヨウ素酸を消費するが、ギ酸およびホルムアルデヒドは全く生成しない。また、スミス分解によってはキシロースとグリセリンが1:2のモル比で生成し、安全メチル化粘質物の加水分解産物は2,3,5-トリ-O-メチル-L-アラビノフラノース(5モル)、2,3-ジ-O-メチル-D-キシロピラノース(1モル)、2-O-メチル-D-キシロピラノース(1モル)およびD-キシロピラノース(2モル)である。これらの結果から、本粘質物はD-キシロピラノース残基が β -(1 $\rightarrow$ 4)結合によって結ばれた主鎖のC-2およびC-3の位置にL-アラビノフラノースが非還元性末端として β -結合で分岐した構造をなしているものと推察した。

本研究の概要は昭和45年4月1日、日本農芸化学学会大会(於福岡)において講演した。

終りに、粘質物の超遠心分析を引受けていただいた京都大学農学部助教授平野茂博博士に深謝の意を表する。

- (1) 楠瀬博三, 鷲淵武雄: 高知大学学術研究報告投稿中。
- (2) 安藤鉛郎, 寺山 宏, 西沢一俊, 山川民夫: 生化学研究法, I, 275 (1967)。
- (3) P. F. Fleury and J. Lange: *J. Pharm. Chim.*, 17, 107, 196 (1933)。
- (4) O. P. Bahl, T. L. Hullar and F. Smith: *J. Org. Chem.*, 29, 1076 (1964)。
- (5) M. Dubois, K. A. Gills, J. K. Hamilton, P. A. Rebers and F. Smith: *Anal. Chem.*, 28, 350 (1956)。
- (6) Haworth, Leitch: *J. Chem. Soc.*, 113, 183 (1918)。
- (7) Purdie, Irvine: *J. Chem. Soc.*, 83, 1021 (1903)。
- (8) 船久保英一: 有機化合物確認法, 上巻, 657 (1953)。
- (9) L. Hough, J. K. N. Jones and W. H. Wadman: *J. Chem. Soc.*, 1702 (1950)。
- (10) G. O. Aspinall, E. L. Hirst and A. Nicolson: *J. Chem. Soc.*, 1697 (1959)。
- (11) E. L. Hirst and J. K. N. Jones: *J. Chem. Soc.*, 1221 (1947)。