Portulol の化学的性質と生理活性について

安部八洲男*, 谷口栄二, 江藤守総, 大島康義**

(九州大学農学部農芸化学科)

昭和 45 年 9 月 14 日 受理

Some Chemical Properties and Biological Activity of Portulol

By Yasuo ABE, * Eiji TANIGUCHI, Morifusa ETO and Yasuyoshi OSHIMA**

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University

Portulal (I), a plant growth regulator from *Portulaca grandiflora* Hook., was oxidized with active manganese dioxide to give a γ -lactone (II). The aldehyde group of I was reduced with lithium aluminium hydride to yield portulol (III). III was converted to an α, β -unsaturated aldehyde (IV) through dehydration, rearrangement and cyclization by treatment with hydrochloric acid solution.

Both I and III inhibited the IAA-induced lamina joint elongation of rice plants. However, III did not show any effect on the GA-induced formation of α -amylase in isolated barley endosperms, but I showed an inhibitory effect.

Present address: *Research Department, Pesticide Division, Sumitomo Chemical Co., Osaka; **Faculty of Agriculture, Meiji University, Kawasaki

(Received September 14, 1970)

三橋らはマツバボタン(*Portulaca grandiflora* Hook.) から, インドール酢酸によるアベナ子葉鞘伸長作用およびダイコンヒポコチル cutting の不定根形成作用を阻害し⁽¹⁾, 他方アズキエビコチル cutting の不定根形成作用を促進する⁽²⁾ 物質を単離した⁽¹⁾. Yamazaki ら⁽³⁾ は最近, その α -ブロムフェニルホルモニウムヒドРАЗОНについて三次元X線解析法を試み, 化学構造式 (I) を提出して, これを Portulal と命名した.

著者らは, portulal の水素化アルミニウムリチウムによる還元成体 portulol の化学的性質と生理作用について検討したので, portulal に関する一, 二の知見とともに報告する.

マツバボタンのメタノール抽出物の中性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフにかけ, 酢酸エチルで溶出して得られる粗結晶を希エタノールから再結晶を行ない, 無色針状晶を得た. この標品は融点が $117.0 \sim 117.5^\circ\text{C}$ (補正值) で portulal の文献値⁽³⁾ よりやや高いが, IR, NMR (Fig. 1), UV および混融試験により Yamazaki ら

の portulal と同一物であることが確認された. portulal とその 2,4-ジニトロフェニルヒドРАЗОН (V) のスペクトル特性および元素分析の結果は構造 (I) を支持した^{***}.

Portulal を活性二酸化マンガンで酸化すると, 油状物質 (II) が得られた. II のクロロホルム溶液における赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す. カルボニルの吸収が 1787 cm^{-1} と 1749 cm^{-1} に現われているが, それらの吸収強度は無極性溶媒(四塩化炭素)中では逆転し, 高波数側の方が強くなった. これは α 位に水素原子を有するエンド型の α, β -不飽和 γ -ラク톤の特徴である⁽⁴⁾. II にはなおアルデヒド基 ($\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{ cm}^{-1}$: 2713, 1729) と一級アルコール ($\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{ cm}^{-1}$: 3645, 1037) が残存している. これらのことから, 二酸化マンガンにより portulal の 15 位の一級アルコールがアルデヒドに酸化され⁽⁴⁾,

*** 分子量について: マススペクトルで分子イオンピークが検出されず, 理論値 336 より大きいピークも認められ, Rast 法でもやや高い結果が得られたが, その理由は不明である. なお田村らは, portulal の X線解析により分子量 326.5 (誤差 3%) を得ている⁽⁴⁾.

* 現在 住友化学工業株式会社農薬研究部

** 現在 明治大学農学部農芸化学科

Fig. 1. NMR Spectrum of Portulal (I) at 60 Mc in CDCl_3 . Fig. 2. IR Spectrum of γ -Lactone (II) in CHCl_3 .

Fig. 3. Mass Spectrum of Portulol (III).

16位のアルコールとヘミアセタール構造をとって閉環し、さらに酸化されて⁽⁷⁾ γ -ラクトンが生成したものと推察される。

Portulal をテトラヒドロフラン中、水素化アルミニウムリチウムにより還元すると、ジヒドロ体 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (III) の無色粉末 mp $40\sim 42^\circ\text{C}$ が得られた。これを portulol と称することにする。portulol は portulal と異なり、マススペクトルで明瞭に分子イオン m/e 338 が認められた (Fig. 3)。portulol のスペクトル特性は portulal

のそれと比較し、それぞれ帰属することができるが、後方で認められたアルデヒド基の吸収 ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} 1722\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3} 9.52$, 1 H, 1 本線) が消失し、飽和炭素について一級アルコールのメチレンプロトン ($\delta_{\text{TMS}}^{\text{DMSO-d}_6} 3.44$ と 3.30 , 4 H) が 2 H だけ増加していることから、portulal の 19 位のアルデヒド基がメチロール基に還元されていることがわかる。これらのことから portulol の構造は III で示される。

Portulol (III) を 1.5% 塩酸-メタノール溶液中で還流す

Fig. 4. IR Spectrum of Carbonyl Compound (IV) in CHCl_3 .

るとカルボニル化合物(IV)の無色立方晶, mp $113\sim 114^\circ\text{C}$ が得られた。マスペクトル m/e 320 (M^+), および元素分析により分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ が得られた。IV の UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 230 (30,500), 273 (3900) および IR (Fig. 4) $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 2720 ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$), 1679 ($\text{C}=\text{O}$), 1644 ($\text{C}=\text{C}$) は α, β -不飽和アルデヒドの存在を示唆している。これは以下に述べるように 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの吸収スペクトルのアルカリに対する挙動や NMR によっても支持された。

IV の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (VI) $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4$, MS m/e 500 (M^+) は UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu(\epsilon)$: 258 (14,000), 378 (22,000) を示すが, エタノール性カセイソーダ溶液の添加により吸収ピークは Fig. 5 のように 450 および 550 $m\mu$ に深色移動を起こし, 時間の経過とともに吸光度の減衰が観察された。これは α, β -不飽和アルデヒドの特徴である⁽⁸⁾。

カルボニル化合物 (IV) は NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.97 (3H, 2重線, $J=7.1$ cps, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 6.60 (1H, 4重線, $J=7.1$ cps, $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 9.43 (1H, 1本線, $\text{H}-\text{C}=\text{O}$) のシグナルを示す (Fig. 6)。portulal, portulol

Fig. 5. Decrease in Absorption Intensity of VI by Addition of 0.25 N NaOH-EtOH .

と異なり, オレフィン性プロトンはまだ1個のみで, かつ, α, β -不飽和メチル基とスピンスピン相互作用を示している。したがって部分構造 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ が推定される。

このような部分構造は portulal や portulol ではなく, 一方それらでは $\delta 4$ 付近に認められた α, β -不飽和メチロールの 4H が IV では失われている。このことは portulol の butenediol が butenal に変化した

Fig. 6. NMR Spectrum of Carbonyl Compound (IV) at 60Mc in CDCl_3 (TMS).

Fig. 7. A Possible Mechanism for Transformation of (III) to Carbonyl Compound (IV).

ことを示している。二重結合の立体配置については、IV の NMR データをクロトンアルデヒドその他 α, β -不飽和アルデヒド類の NMR データ^(9,10)と比較し、また、シスあるいはトランス位にあるオレフィン性プロトンおよびアリルプロトンの化学シフトにおよぼすカルボニル基の磁気異方性の影響を考慮すると^(11,12)、メチル基はアルデヒド基に対し、トランスにある可能性が大きい。これらのことは Fig. 7 のような転位反応が起きたことを示唆している。

さらに IV ではオレフィン性プロトンが1個に減じており、新たに $-\text{O}-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$ と $-\text{O}-\text{CH}_2-$ のシグナル δ 1.24 (3H, 1本線) と δ 3.82 (2H, 1本線) がそれぞれ生じて

いることより、19位のメチロールが4位の二重結合に付加して IV のような5員環エーテルを形成したものと考えられる。このような構造は無理なく分子模型に組むことができる。以上、得られた化合物 I~VI は Fig. 8 のように相互に関係づけられる。

上述のように portulol あるいは portulal の 2-butene-1,4-diol 構造は酸による脱水反応、あるいは二酸化マンガンによる酸化のいずれの場合も、 β -位に水素原子を有する15位のアルコールが最初に攻撃されている。これはアリル共鳴によってカルボニウムイオンが安定化しやすい構造によると考えられる。

次に portulal および portulol の生理活性について

Fig. 8. Correlation of Portulal Derivatives.

検討した。Table I, II にイネ・ラミナジョイントテスト⁽¹³⁻¹⁵⁾の結果を示す。portulal は比較に用いたクマリンよりも強くイネ・ラミナジョイントの屈折を阻害し、50 ppm で 80% の阻害が見られた。一方、portulol も弱いながら阻害活性が認められた。インドール酢酸を試験液に加えた場合も加えない場合もほぼ同様の結果が得られた。一方、ジベレリン (GA_3) による大麦内胚乳のアミラーゼ生成促進作用⁽¹⁶⁾に対し、portulal は抑制効果を示したが、portulol はこのような効果を示さなかつ

Table I. Inhibitory Effect of Portulal on the Extention of Rice Lamina Joints

Test soln.	Angles	R. V.
IAA 5mg/liter	95.8±3.2(p. e.)	100%
" + P-al 50mg/liter	18.7±1.2	20
" + 150	8.2±0.7	9
" + C 50	62.2±2.1	65
" + 150	29.4±1.5	31
Water	81.1±2.8	85
" + P-al 50mg/liter	15.1±1.4	16
" + 150	8.9±0.8	9
" + C 50	51.5±2.4	54
" + 150	26.9±1.8	28

IAA; indoleacetic acid. P-al; portulal. C; coumarin. Angles; angles between laminae and sheaths in etiolated leaves. p. e.; probable error. R. V.; relative values.

Table II. Inhibitory Effect of Portulol on the Extention of Rice Lamina Joints

Test soln.	Angles	R. V.
IAA 5mg/liter	53.7±4.4(p. e.)	100%
" + P-ol 50mg/liter	40.0±4.0	74
" + 150	36.7±3.3	68
" + C 50	39.6±3.6	74
" + 150	20.4±1.2	38
Water	50.4±5.2	94
" + P-ol 50mg/liter	52.1±3.5	97
" + 150	41.9±3.6	78
" + C 50	30.4±2.3	57
" + 150	17.6±2.3	33

IAA; indoleacetic acid. P-ol; portulol. C; coumarin. Angles; angles between laminae and sheaths in etiolated leaves. p. e.; probable error. R. V.; relative values.

Table III. Effect of Portulal and Portulol on the GA_3 -induced Formation of α -amylase in Barley Endosperm

	Relative activities of α -amylase
GA_3 4×10^{-6} M	100.0%
+ Portulal 9×10^{-8} M	78.0
+ " 9×10^{-6}	68.3
+ " 9×10^{-4}	26.8
+ Portulol 1.5×10^{-5}	102.7
GA_3 0	0

The concentration of reducing sugar produced was a measure of the amount of α -amylase formed.

GA_3 ; gibberellin A_3 .

た (Table III).

最後に、portulol が植物体に存在するか否かを調査したが、これを検出することはできなかった。すなわち、マツバボタンの抽出物より TLC ではほぼ同じ挙動を示す物質が分離されたが、IR は異なっていた。またマツバボタンと同一属のスベリヒユ (*Portulaca oleracea* L.) の抽出物からイネのラミナジョイントテストで阻害作用を示すものが見出されたが、portulal, portulol のいずれとも一致しなかった。

実 験

Melting point は、特に記した場合を除いては微量融点測定器を用い補正していない。UV, IR, NMR はそれぞれ Beckman DB-G 型分光光度計、島津 IR-27 G 分光光度計および JNM-3-60 核磁気共鳴吸収装置 (60 Mc) を用いて記録した。質量分析は日本電子 JMS-01 SG 型質量分析装置で測定した。

Portulal (I) の単離と性質

マツバボタン (*Portulaca grandiflora* Hook.) の地上部 42.2 kg を細断し、メタノール 50 l に 7 日間浸漬して抽出液を得た。浸漬は 2 回繰返した。抽出液を減圧下に 1/5 容に濃縮し、これを石油エーテルで洗浄後、エーテルで抽出した。エーテル層を 8% 重炭酸ソーダ水で洗い、乾燥後減圧濃縮してシリカゲル (Mallinckrodt 100 mesh) カラムクロマトグラフにかけ、酢酸エチルで溶出して 5.5 g の粗結晶を得た。再度シリカゲルカラムに付し、酢酸エチル-ベンゼン混合液 (1:1, v/v) で溶出し、活性炭で脱色後、希エタノールから 2 回再結晶して 3.1 g の無色針状晶を得た。mp 117.0~117.5°C (補正值), $[\alpha]_D^{25} -61.1^\circ$ ($c=2.62$, EtOH). 分析値: C 71.39, H

9.70%, $C_{20}H_{32}O_4$ の計算値: C 71.39, H 9.59%, IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3260 (b, OH), 2910, 2719 (-CO-H), 1722 (C=O), 1708 (C=O), 1460, 1446, 1384, 1366, 1245, 1026 (CH_2OH), 857, 835 (三置換オレフィン). NMR $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ ppm: 0.99 (3 H, 2重線, CH_3-C), 1.69 (3 H, 1本線, $CH_3-C=$), 3.64 (2 H, 1本線, $-CH_2OH$), 4.17 (2 H, 2重線, $J=6.3$ cps, $=C\langle\begin{smallmatrix} H \\ CH_2OH \end{smallmatrix}\rangle$), 4.18 (2 H, 1本線, $=C-CH_2OH$), 5.27 (1 H, broad), 5.62 (1 H, 3重線, $J=6.3$ cps, $=C\langle\begin{smallmatrix} H \\ CH_2OH \end{smallmatrix}\rangle$), 9.52 (1 H, 1本線, -CHO). UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 282 (80).

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(V): Portulal のエタノール溶液に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの硫酸エタノール液を加え常法⁽¹⁷⁾により得た。黄色針状品, mp 115~118°C. 分析値: C 60.20, H 7.09, N 10.72%. $C_{26}H_{36}O_7N_4$ の計算値: C 60.45, H 7.02, N 10.85%. IR $\nu_{\max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 3624 (OH), 3324 (NH), 1620 (C=N), 1590 (NO), 1515 (broad, ベンゼン核), 1339 (NO). NMR $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ ppm: 1.02 (3 H, 1本線, CH_3-), 3.74 (2 H, 1本線, $-CH_2OH$), 4.28 (4 H, 1本線, $=C-CH_2OH \times 2$), 7.71 (1 H, 1本線, $-CH=N-$), 8.06 (1 H, 2重線, $J=9.6$ cps), 8.50 (1 H, 4重線, $J=9.6$ cps, 3 cps), 9.33 (1 H, 4重線, $J=3$ cps), 11.22 (1 H, 1本線, =N-H), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 363 (21, 200).

Portulal の活性二酸化マンガンによる酸化⁽⁶⁾

Portulal の508mgをクロロホルム25mlに溶かし, 活性二酸化マンガン2.81gを加え, 室温に一晩放置した。濃液を減圧濃縮して淡黄色油状物質を得た。これをシリカゲル薄層クロマトに付し, $CHCl_3$: AcOEt (10:1, v/v) で展開し, 原点に留った部分を再度 $CHCl_3$: AcOEt (8:1, v/v) を用いて薄層クロマトグラフを行ない, 15mgの油状物質(II)を得た。IR $\nu_{\max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 3645 ($-CH_2OH$), 3475, 2930, 2713 (-CHO), 1787, 1749 (γ -ラクトン), 1729 (-CHO), 1642 (C=C), 1452, 1235, 1037 ($-CH_2OH$), 895, 857. IR $\nu_{\max}^{CCl_4}$ cm^{-1} : 2940, 2700 (-CHO), 1786, 1756 (γ -ラクトン), 1729 (-CHO), 1640 (C=C).

Portulal の $LiAlH_4$ 処理による Portulol (III) の生成

Portulal 1gをテトラヒドロフラン(THF)20mlに溶かし, $LiAlH_4$ のTHF溶液(175mg/27ml)を少しずつ加え, 室温に80分間放置後, 未反応の $LiAlH_4$ を水で分解した。ついで反応混合液を10% H_2SO_4 で処理

し, エーテルで抽出した。エーテル抽出液を水洗, 乾燥後減圧下に溶媒を留去し, 残渣をシリカゲル TLC にかき AcOEt で展開, 精製して, 吸湿性の無色粉末 812mgを得た。mp 40~42°C. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン試験, 陰性。分析値: C 70.15, H 10.05%. $C_{26}H_{34}O_4$ の計算値: C 70.97, H 10.13%. IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3325 (OH, broad), 2900, 1452, 1384, 1250, 1122 ($-CH_2OH$), 832 ($-\dot{C}=\dot{C}-H$), 786. NMR $\delta_{TMS}^{DMSO-d_6}$ ppm: 5.40 (1 H, 3重線, $J=6.9$ cps, $H-C=C$), 5.30 (1 H, broad, $H-C=C$), 4.07 (2 H, 2重線, $J=6.9$ cps, $=C-CH_2OH$), 3.94 (2 H, 1本線, $=C-CH_2OH$), 3.44 (2 H, $-C-CH_2OH$), 3.30 (2 H, $C-CH_2OH$), 1.66 (3 H, 1本線, $CH_3-C=C$), 0.94 (3 H, 2重線, $J=5.4$ cps, $C-CH_3$). MS m/e : 338 (M^+), 320 ($M^+ - H_2O$), 307 ($M^+ - CH_2OH$).

Portulol の酸処理によるカルボニル化合物(IV)の生成

Portulol 124mgをメタノール2mlに溶かし, 1.5%塩酸4mlを加え, 湯浴上で7時間還流した。冷却後反応液をエーテルで抽出し, エーテル層を水洗, 乾燥後濃縮して, 淡黄色固体を得た。これをシリカゲル TLC にかき $CHCl_3$: AcOEt (1:1, v/v) で展開, 精製後エーテルから再結晶して無色立方晶 40mgを得た。mp 113~114°C. 分析値: C 74.31, H 9.99%. $C_{20}H_{32}O_3$ の計算値: C 74.96, H 10.06%. IR $\nu_{\max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 3645 (OH), 3460, 2925, 2860, 2720 (-CHO), 1679 (C=C-CHO), 1644 (C=C), 1040, 830. NMR $\delta_{TMS}^{18\% CDCl_3}$ ppm: 9.43 (1 H, 1本線, -CHO), 6.60 (1 H, 4重線, $J=7.1$ cps, $H-C=$), 3.82 (2 H, 1本線, $-CH_2OH$), 3.57 (2 H, 1本線, $C-CH_2-O-C$), 1.97 (3 H, 2重線, $J=7.1$ cps, $CH_3-C=$), 1.24 (3 H, 1本線, CH_3-C-O), 0.98 (3 H, 2重線, $J=5.7$ cps, CH_3-C). UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 273 (3900), 230 (30, 500). MS m/e : 320 (M^+), 302 ($M^+ - H_2O$), 289 ($M^+ - CH_2OH$).

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(VI): 黄褐色結晶, mp 227~229°C. 分析値: C 57.93, H 6.76, N 10.00%. $C_{26}H_{36}O_6N_4$ の計算値: C 62.38, H 7.25, N 11.19%. MS m/e : 500 (M^+). IR $\nu_{\max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 3435 (OH), 3300, 2925, 2850, 1618 (C=N), 1593 (N=O), 1511 (ベンゼン核), 1336 (NO), 832 ($-\dot{C}=\dot{C}-H$). UV $\lambda_{\max}^{CHCl_3}$ $m\mu$ (ϵ): 258 (14, 000), 378 (22, 000).

生理活性の測定

ラミナジョイントテスト: テスト法は前田らの報告⁽¹⁸⁾

¹⁵⁾に準じて行なった。播種後、7~9日目の水稻(農林18号)幼苗を使用した。蒸留水で前処理することなく、直接、試験液に葉切片を浮べた。試験液にはインドール酢酸(5 ppm)を加えたものと加えないものを使った。この方法は確率誤差5%前後の良い結果を与えた。

ジベレリン-アミラーゼテスト: テスト法は Nicholls らの方法¹⁸⁾に準じて行なった。大麦種子(西海1号)を1% NaOCl で30分消毒後、胚を含みぬ部分をテストに供した。生じた還元糖の定量は不破法¹⁹⁾(Blue Value 測定法)に従った。

要 約

マツバボタンの植物生長調節物質 portulal (I) を二酸化マンガンで酸化すると γ -ラクトン (II) を生じ、また LiAlH_4 で処理するとアルデヒド基が還元されて portulol (III) を生じた。portulol は酸処理により転位、脱水ならびに環化反応が起こり、 α, β -不飽和アルデヒド (IV) に変化した。I, III は共にイネ・ラミナジョイントテストで伸長阻害作用を示したが、ジベレリンによる大麦のアミラーゼ生成効果に対しては I のみが阻害作用を示した。

終りに、同定のため貴重な portulal の試料とスペクトルデータとを御提供いただいた東京大学農学部田村三郎教授、またジベレリン-アミラーゼテスト実験に協力された九州大学農学部田中健治氏に感謝いたします。

なお、本報告の要旨は昭和45年度日本農芸化学会大会(福岡)において発表した。

- (1) M. Mitsuhashi and H. Shibaoka: *Plant and Cell Physiol.*, **6**, 87 (1965).

- (2) M. Mitsuhashi, H. Shibaoka and M. Shimokoriyama: *Plant and Cell Physiol.*, **10**, 715 (1969).
 (3) S. Yamazaki, S. Tamura, F. Marumo and Y. Saito: *Tetrahedron Letters*, **1969**, 359.
 (4) 田村三郎: 私信 (1970).
 (5) R. N. Jones, C. L. Angell, T. Ito and R. J. D. Smith: *Can. J. Chem.*, **37**, 2007 (1959).
 (6) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. H. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen and T. Walker: *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1104.
 (7) N. W. Atwater: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3071 (1961).
 (8) L. A. Jones, J. C. Holmes and R. B. Seligman: *Anal. Chem.*, **28**, 191 (1956).
 (9) N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson and E. A. Pier: *NMR Spectra Catalog I, II*, Varian associate, 1963.
 (10) L. M. Jackman and R. H. Wiley: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2881.
 (11) L. M. Jackman, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry," Pergamon Press, London, 1959, p. 119.
 (12) M. D. Nair and Roger Adams: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 922 (1961).
 (13) 前田英三: 雑草研究, **2**, 113 (1963).
 (14) 前田英三, 河村雄司: 日作紀, **31**, 61 (1962).
 (15) 前田英三: 植物生理, **4**, 118 (1964).
 (16) J. E. Varner: *Plant Physiol.*, **39**, 413 (1964).
 (17) R. L. Shriner, R. C. Fuson and D. Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds," Maruzen Co., Tokyo, 1956, p. 219.
 (18) P. B. Nicholls and L. G. Paleg: *Nature*, **199**, 823 (1963).
 (19) H. Fuwa: *J. Biochem.*, **41**, 583 (1954).