報 文

[Nippon Nôgeikagaku Kaishi Vol. 54, No. 2, pp. 99~103, 1980]

カラシナの水蒸気揮発性成分について

亀岡 弘, 橋本 清二

(近畿大学理工学部応用化学教室)

昭和 54 年 6 月 21 日 受 理

The Constituents of the Steam Volatile Oil from
Brassica juncea Czern. et Coss.

Hiromu KAMEOKA and Seiji HASHIMOTO

Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University, Osaka 577

The steam volatile oils were obtained by steam distillation from flowers, stems and leaves, and roots, respectively. Each steam volatile oil was chemically separated into three fractions: *i. e.* neutral, sodium bicarbonate soluble and sodium hydroxide soluble fractions. Each fraction was investigated by GLC, IR, NMR and MS spectra. The components were characterized by coincidence of the analytical data with those of authentic compounds or published data. A total of 34 compounds were characterized and their relative quantities were determined by GLC. The characteristic major components were 3-butenitrile, *n*-butyl isothiocyanate, allyl isothiocyanate, dimethyl trisulfide, phenylacetonitrile, 3-phenylpropionitrile, 3-phenylpropionamide and 2-phenylethyl isothiocyanate.

(Received June 21, 1979)

緒 言

カラシナ (*Brassica juncea* Czern. et Coss.) は、アブラナ科に属し、別名ナガラシとも呼ばれる越年生草本で古く中国から日本に渡来し、現在ひろく栽培または野生している。4月頃、茎の頂に4弁でやや小さい黄色い十字花が咲く。種子は黄色でまろく、辛味がある。葉は食用にし、また種子は粉にして芥子とし、香辛料または薬用に供せられる^(1,2)。*Brassica* 属植物の化学成分の研究については、種子に含まれる脂肪酸⁽³⁾、辛味成分であるイソチオシアナート⁽⁴⁾などの報告のほか、同属植物である broccoli, cauliflower のイオウ化合物⁽⁵⁾についての報告はあるが、カラシナ全草に関しての詳細な報告はない。著者らは、*Brassica* 属植物の化学成分の研究の一環として、水蒸気揮発性成分について検討し知見を得たので報告する。

本植物の主要成分は 3-phenylpropionitrile, allyl

isothiocyanate, dimethyl trisulfide, *n*-butyl isothiocyanate, 3-butenitrile, phenylacetonitrile, benzyl isothiocyanate, 2-phenylethyl isothiocyanate, 3-phenylpropionamide などの含硫、含窒素化合物であり、その他若干のアルコール、アルデヒド、直鎖アルカン(C₁₂~C₂₂)などを確認した。

実験材料および実験方法

1. 試料カラシナとその水蒸気揮発性油 試料カラシナは、1978年4月大阪府松原市内大和川河川敷に野生しているものを採集し、花部〔A〕22.6kg、葉茎部〔B〕134.8kg、根部〔C〕16.6kgの3部に分けて水蒸気蒸留を行い、それぞれ留出液をエーテル抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、窒素気流中エーテルを留去して〔A〕8.40g(0.037%)、〔B〕7.38g(0.006%)、〔C〕1.67g(0.010%)の水蒸気揮発性油を得た。

2. 水蒸気揮発性油の分別 〔A〕6.70g、〔B〕5.70

g および [C] 1.02 g の水蒸気揮発性油をそれぞれエーテル 30ml に溶解し, 5% 炭酸水素ナトリウムで 3 回振盪したのち, 炭酸水素ナトリウム可溶部を分離し, つづいてエーテル溶液は 5% 水酸化ナトリウム水溶液で 3 回振盪し, エーテル層と水酸化ナトリウム可溶部とに分離した. エーテル層からエーテルを留去し中性部 [A] 3.65 g, [B] 3.08 g, [C] 0.68 g を得た. 炭酸水素ナトリウム可溶部および水酸化ナトリウム可溶部は, 5% 塩酸で弱酸性とし, エーテルで抽出し炭酸水素ナトリウム可溶部 [A] 0.06 g, [B] 0.02 g, [C] 0.02 g, 水酸化ナトリウム可溶部 [A] 2.84 g, [B] 2.48 g, [C] 0.30 g を得た.

3. 中性部のカラムクロマトグラフィー [A] 2.02 g, [B] 1.89 g および [C] 0.65 g の中性部をそれぞれ内径 24mm, 長さ 40cm のガラス管に 300 メッシュの活性アルミナを充填したカラムを用いてカラムクロマトグラフィーを試みた. 展開溶媒としていづれも *n*-ヘキサン 100ml, ペンゼン 100ml, ジエチルエーテル 120 ml, 酢酸エチル 100ml, メタノール 200ml を用いて各溶出区画に分画し, 溶出液はアスピレーター減圧下, 窒素気流中で留去した. その際, 展開溶媒はそれぞれ精留し, GLC で単一ピークであると確認したものを用いた.

それぞれの溶出区画から次のような結果を得た. *n*-ヘキサン溶出区画: [A] 0.64 g, [B] 0.48 g, [C] 0.21 g, ペンゼン溶出区画: [A] 0.15 g, [B] 0.40 g, [C] 0.24 g, ジエチルエーテル溶出区画: [A] 0.02 g, [B] 0.03 g, [C] 0.08 g, 酢酸エチル溶出区画: [A] 0.51 g, [B] 0.33 g, [C] 0.05 g, メタノール溶出区画: [A] 0.69 g, [B] 0.64 g, [C] 0.05 g.

4. 機器分析 本研究において旋光度の測定には, Union Automatic Digital Polarimeter PM 101 型を用いた. ガスクロマトグラフの測定には分析用として柳本 G-8 型, ガラスカラム, 熱伝導度検出器, キャリヤガスは He を用いた. また島津 GC-4 C 型 PTF, PEG-20 M および OV-1 2% スコットカラム (20m×φ0.3 mm), 水素炎イオン化検出器を用いた. 分取用として柳本 G-800 型, PEG-20 M 20%, 60~80 メッシュ (3m×φ3mm), キャリヤガスは H₂ を用いた. また柳本 G-180 型, PEG-20 M 15% 60~80 メッシュ (6m×φ3 mm), キャリヤガスは H₂ を用いた. 赤外吸収スペクトルは, 日本分光スペクトル IR-A1 および IR-A 2 型を用い, 食塩および KBr セルを用いて測定した. 核磁

気共鳴スペクトルは, 日立核磁気共鳴スペクトル R-24 型を用い, 四塩化炭素中, テトラメチルシランを内部標準として測定した. 質量スペクトルは, 島津 LKB, GC-MS 9000 B 型を用いた. 測定条件はイオン化電圧 20eV および 70eV, イオン源温度 210°C である.

5. 標準試料 アルコール類およびフェノール類は市販品を用いた. 脂肪族炭化水素については市販品の *n*-アルカン類 (C₁₀~C₁₈) および, ヒシの精油⁽⁶⁾を用いた. 脂肪酸メチルエステル類は, 相当する市販のカルボン酸をジアゾメタンを用いて常法によりメチル化を行い標準物質とした.

結果と考察

1. 水蒸気揮発性油の性状およびガスクロマトグラフィー

各部の水蒸気揮発性油の性状を Table I に示す. また [A], [B] および [C] の水蒸気揮発性油のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示す. 最低 50 成分の存在が認められ, [A], [B] ではピーク No. 10, 15, 19, 46, [C] ではピーク No. 10, 46, 49 が主要成分であった. そのうちピーク No. 10, 46 は各部とも高含有率を示した.

2. 中性部の検討

n-ヘキサン溶出区画: Fig. 1 のピーク No. 8, 16, 20, 27, 31, 35, 40, 43, 46, 48, 49 が認められた. これらはいずれも $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2960, 1460 (—CH₃), 2925, 2850, 1470 (—CH₂—), 720 (—(CH₂)_n—, *n*>4) を示した. ピーク No. 8, 16, 20, 27 は MS *m/e*: 170, 184, 198, 212 に分子イオン, ならびにその他直鎖アルカン特有のフラグメンテーションを示し, 標準試料との GLC における *t_R* および MS の比較によってそれぞれ C₁₂H₂₆, C₁₃H₂₈, C₁₄H₃₀, C₁₅H₃₂ の直鎖アルカンであると確認した. さらにピーク No. 31, 35, 40, 43, 46, 48, 49 については, GLC における標準試料との *t_R* の比較によってそれぞれ C₁₆H₃₄, C₁₇H₃₆, C₁₈H₃₈, C₁₉H₄₀, C₂₀H₄₂, C₂₁H₄₄, C₂₂H₄₆ の直鎖アルカンであると推定した.

Table I. Constants of the Steam Volatile Oil from *Brassica juncea* Czern. et Coss.

	d_4^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_D^{25}$	A. V.	S. V.
[A]	1.0167	1.5220	-4.00°	45.1	159.8
[B]	1.0055	1.5026	-2.55°	33.8	117.9
[C]	1.0084	1.5273	-1.25°	31.4	135.8

[A]: flowers. [B]: stems and leaves. [C]: roots.

Fig. 1. Gas Chromatograms of the Steam Volatile Oil from *Brassica juncea* Czern. et Coss. PEG-20 M (15%, 3.0mm×3.00m), 80~210°C (4°C/min). [A]: flowers. [B]: stems and leaves. [C]: roots.

また本溶出区画よりピーク No. 19 が認められ, MS m/e : 128 (15%), 126 (M^+ , 100%), 111 (20%), 94 (8%), 79 (48%), 47 (32%), 45 (40%) がジメチルトリスルフィドの文献値⁽⁷⁾とよく一致した。

ベンゼンおよびジエチルエーテル溶出区画: Fig. 1 の GLC のピーク No. 43, 44, 46, 47, 49 が認められた。

ピーク No. 46 については, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{cm}^{-1}$: 2960, 2850, 1460, 1340 ($-\text{CH}_2-$), 2280 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1610, 1500, 760, 705 (C_6H_5), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CCl}_4}$: 7.21 (5H, s), 3.07~2.81 (2H, m), 2.62~2.34 (2H, m), MS m/e : 131 (M^+ , 91%), 105 ($M^+-\text{C}\equiv\text{N}$, 3%), 91 (100%), 77 (30%), 65 (61%) から 3-フェニルプロピオニトリルではないかと推定し, 分取 GLC により単離したものを加水分解したところ, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{cm}^{-1}$: 1700, 1420, 1220, 930 ($-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CCl}_4}$: 11.67 (1H, s, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$) がいずれも 3-フェニルプロピオン酸の構造を支持したことによりピーク No. 46 を 3-フェニルプロピオニトリルであると確認した。なお, この 3-フェニルプロピオニトリルは, 本水蒸気揮発性油の主成分である。

ピーク No. 43 は, IR スペクトルがピーク No. 46 に

よく一致し, NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CCl}_4}$: 7.28 (5H, s), 3.63 (2H, m), MS m/e : 117 (M^+ , 90%), 91 ($M^+-\text{C}\equiv\text{N}$, 23%), 90 (100%), 77 (17%), 65 (17%) などからピーク No. 46 より炭素数 1 個少ないフェニルアセトニトリル, ピーク No. 49 は, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{cm}^{-1}$: 2960, 2950, 1450, 1340 ($-\text{CH}_2-$), 2100 ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$), 1600, 1490, 740, 700 (C_6H_5), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CCl}_4}$: 7.21 (5H, s), 3.69 (2H, t), 2.98 (2H, t), MS m/e : 163 (M^+ , 100%), 105 ($M^+-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, 76%) から 2-フェニルエチルイソチオシアナート, ピーク No. 47 は, IR スペクトルがピーク No. 49 によく一致し, 標準試料との GLC における t_R および MS の比較によりベンジルイソチオシアナートであると確認した。

ピーク No. 44 は, MS m/e : 149, 147, 107, 82, 80, 68, 64, 59 などを示し, 含硫, 含窒素化合物の存在を推定したが構造を決定するには至っていない。

酢酸エチル溶出区画: Fig. 1 の GLC のピーク No. 19, 28, 42 が認められた。

ピーク No. 19 は, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{cm}^{-1}$: 2930, 1430, 1420 ($-\text{CH}_2-$), 2100 ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$), 1645, 990, 930 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CCl}_4}$: 6.34~5.61 (1H, m), 5.49~5.29 (2H, m), 4.29~4.21 (2H, m), MS m/e : 99 (M^+ , 19%), 72 (24%), 58 (16%), 41 ($M^+-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, 59%), 39 (100%)

%)からアリルイソチオシアナートではないかと推定し、標準試料とのスペクトルを比較した結果一致した。

ピーク No. 28 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 3000, 2820 ($-\text{CH}_2-$), 1715 ($>\text{C}=\text{O}$), 1610, 750, 695 ( )⁻, MS m/e : 120 (M^+)からフェニルアセトアルデヒド, ピーク No. 42 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2950, 2860, 1450 ($-\text{CH}_2-$), 3350, 1050 ($-\text{OH}$), 1600, 1500, 750, 700 ( )⁻, MS m/e : 122 (M^+), GLC における t_R の標準試料との比較により, 2-フェニルエチルアルコールであると確認した。

メタノール溶出区画: Fig. 1 の GLC のピーク No. 11, 13, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 33, 34, 48 が認められた。

ピーク No. 11, 13, 18 は GC-MS スペクトルおよび t_R が標準試料と一致することによりピーク No. 11 は, イソamilアルコール, No. 13 は, n -amilアルコール, No. 18 は, ヘキサノールであると認めた。

ピーク No. 20 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2960, 2880, 1460, 1370 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 3370, 1050 ($-\text{OH}$), 1650, 725 (cis , $>\text{C}=\text{C}<$), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CDCl}_3}$: 5.10~5.70 (2H, m), 3.58 (2H, t), 3.10 (1H, s), 1.80~2.05 (4H), 0.97 (3H, t), MS m/e : 100 (M^+ , 1%), 82 (12%), 67 (80%), 55 (48%), 41 (92%), 39 (100%) からシス-3-ヘキセン-1-オール, ピーク No. 24 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2960, 2860, 1460 ($-\text{CH}_2-$), 1695 ($>\text{C}=\text{O}$), 1020 ($-\text{O}-$), 3120, 880, 750 (フラン環), MS m/e : 96 (M^+ , 100%), 95 (90%), 67 (4%) からフルフラール, ピーク No. 33 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2960, 1450 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1720 ($>\text{C}=\text{O}$), 1280 ( )⁻, 1600, 1490 ( )⁻ から安息香酸メチル, ピーク No. 34 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 3090, 2280, 1450, 1380 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1740 ($>\text{C}=\text{O}$), 1230 ($-\text{O}-\text{COCH}_3$), 1600, 1500 ( )⁻ から酢酸ベンジルであると推定し, それぞれ標準試料との t_R およびスペクトルデータが一致したことにより確認した。

ピーク No. 48 は, GLC 分取すると mp 103.2°C の無色の針状結晶であり, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 2960, 2860, 1450 ($-\text{CH}_2-$), 3390, 3180, 1260, 640 ($-\text{NH}_2$), 1640 ($>\text{C}=\text{O}$), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CDCl}_3}$: 7.21 (5H, s), 5.55~5.08 (2H, bs, $-\text{NH}_2$), 3.00~2.82 (2H, m), 2.63~2.34 (2H, m) および融点が文献値⁽⁸⁾とよく一致することにより3-フェニルプロピオン酸アミドであると確認した。これは植物本来の成分ではなく水蒸気蒸留の際, 3-フェニルプロピオニトリ

ルが加水分解されて生成したものと考えられる。

ピーク No. 10, 15 については, 活性アルミナを用いた溶出カラムクロマトグラフィーを行うと消失してしまうために葉基部 [B] の水蒸気揮発性油より GLC 分取した。

ピーク No. 10 は, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2950, 1420 ($-\text{CH}_2-$), 2270 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 995, 940 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), NMR $\sigma_{\text{Me}_4\text{Si}}^{\text{CDCl}_3}$: 5.68~5.45 (1H, m), 5.31~5.08 (2H, m), 3.05~2.95 (2H, m), MS m/e : 67 (M^+ , 22%), 41 (100%), 39 (95%) から3-ブテノニトリル, ピーク No. 15 は, MS m/e : 115 (M^+ , 19%), 57 ($\text{M}^+-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, 22%), 41 (90%), 39 (100%) のフラグメンテーションを示したことにより n -ブチルイソチオシアナートであると確認した。

3. 水酸化ナトリウム可溶部の検討

[A], [B] および [C] の水酸化ナトリウム可溶部についてそれぞれ GLC の t_R を標準試料と比較した。その結果, グアヤコール, フェノール, o -クレゾール, p -クレゾール, m -クレゾール, オイゲノール, チモール, カルバクロールの存在を認めた。

4. 炭酸水素ナトリウム可溶部の検討

[A], [B] および [C] の炭酸水素ナトリウム可溶部は, メチルエステルとして検討した。標準試料の GLC の t_R および MS スペクトルと比較した結果, n -吉草酸, カプロン酸, カプリル酸, ペラルゴン酸, カプリン酸, n -ウンデカン酸, ラウリン酸, n -トリデカン酸, 3-フェニルプロピオン酸, ミリスチン酸, n -ペンタデカン酸, パルミチン酸のメチルエステルを確認したことから, それぞれ相当する酸の存在を認めた。3-フェニルプロピオン酸は, 3-フェニルプロピオニトリルが加水分解されて生成したものと考えられる。

以上, カラシナの水蒸気揮発性油より確認したものを Table II に示す。含有 % は, GLC のピーク面積比より算出した。本植物の水蒸気揮発性油の主要成分は, 3-ブテノニトリル (10.7%~20.2%), 3-フェニルプロピオニトリル (32.9%~46.8%) など含窒素化合物であり, その他にフェニルアセトニトリル, n -ブチルイソチオシアナート, アリルイソチオシアナート, ベンジルイソチオシアナート, 2-フェニルエチルイソチオシアナート, ジメチルトリスルフィド, 3-フェニルプロピオン酸アミドなど含硫, 含窒素化合物を含有していた。その含有率は, 花部では 81.4%, 葉基部では 73.0%, 根部では

Table II. Composition of the Steam Volatile Oil from *Brassica juncea* Czern. et Coss

Peak No.	Components	[A] (%)	[B] (%)	[C] (%)
8.	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	tr. *	0.2	0.1
10.	3-Butenonitrile	20.2	17.3	10.7
11.	Isoamyl alcohol	0.3	0.5	0.1
13.	<i>n</i> -Amyl alcohol	0.6	0.2	0.1
15.	<i>n</i> -Butyl isothiocyanate	6.5	4.4	0.9
16.	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	0.7	0.5	0.1
17.	1-Octen-3-one	0.1	0.8	0.2
18.	Hexanol	0.3	0.4	—**
19.	{ Allyl isothiocyanate Dimethyl trisulfide	1.2	13.5	1.9
20.	{ <i>cis</i> -3-Hexen-1-ol <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	0.7	6.3	0.4
21.	Perargonaldehyde	1.7	4.0	1.5
22.	1-Octen-3-ol	—	0.1	—
23.	Heptanol	0.1	0.1	0.1
24.	Furfural	0.7	2.9	1.1
27.	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	tr.	0.1	0.1
28.	Phenylacetaldehyde	0.6	1.2	0.1
29.	Linalool	0.1	0.4	0.1
30.	Octanol	tr.	0.1	0.1
31.	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	0.4	0.1	tr.
33.	Methyl benzoate	2.8	2.5	0.7
34.	Benzyl acetate	1.0	tr.	0.1
35.	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₄	0.5	tr.	0.1
36.	Citronellol	0.2	0.5	0.2
37.	Nerol	—	tr.	—
38.	Geraniol	0.8	0.2	tr.
39.	Guaiacol	tr.	tr.	—
40.	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	0.2	tr.	—
41.	Benzyl alcohol	0.3	0.2	0.1
42.	2-Phenylethyl alcohol	1.2	2.3	1.1
43.	{ Phenylacetoneitrile <i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	3.2	1.2	0.1
46.	{ 3-Phenylpropiononitrile <i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂	46.8	32.9	41.7
47.	Benzyl isothiocyanate	tr.	tr.	—
48.	{ 3-Phenylpropionamide <i>n</i> -C ₂₁ H ₄₄	3.5	1.8	0.1
49.	{ 2-Phenylethyl isothiocyanate <i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	tr.	1.9	37.0

[A] : flowers. [B] : leaves and stems. [C] : roots.

* tr.: trace. ** — : not detected.

91.5% であった。また地上部と地下部に分けると、地下部において成分数が少なくピーク No. 49 の 2-フェニルエチルイソチオシアナートが 33.0% という高含有率を示した。

各部とも含硫，含窒素化合物が高含有率であり，今後種子および同属植物について検討し，その成分組成を明らかにしたい。

要 約

カラシナ (*Brassica juncea* Czern. et Coss.) を水蒸気蒸留し揮発性油を得た。得られた揮発性油は，化学処理，カラムクロマトグラフィー，GLC 分取などを行い各成分を単離し，GLC (*t_R*), IR, NMR, MS スペクトルなどにより検討し確認した。その結果，特徴的の成分として，3-ブテノニトリル，*n*-ブチルイソチオシアナート，アリルイソチオシアナート，ジメチルトリスルフィド，フェニルアセトニトリル，3-フェニルプロピオニトリル，3-フェニルプロピオン酸アミド，2-フェニルエチルイソチオシアナートなどの含硫，含窒素化合物を認めた。

終りにのぞみ，本実験の一部を担当してくださいました玉置 彰氏，また標準試料を提供していただいた長岡香料株式会社に深謝いたします。

- (1) 牧野富太郎：新日本植物図鑑，北隆館，東京，1947，p. 207.
- (2) 紫田桂太：資源植物事典，北隆館，東京，1957，p. 124.
- (3) H. Grymber : *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **43**, 151 (1966).
- (4) K. A. Jensen, J. Conti and A. Kjer : *Acta Chem. Scand.*, **7**, 1267 (1953).
- (5) F. T. Maruyama : *J. Food. Sci.*, **35**, 540 (1970).
- (6) 亀岡 弘，貴志秀人：農化，**53**, 57 (1979).
- (7) 亀岡 弘，三宅昭雄：農化，**48**, 385 (1974).
- (8) A. W. Hoffman : *Chem. Ber.*, **18**, 2740 (1885).