チューインガム用天然樹脂の樹脂分について

手塚七五郎*・山野利幸*・市東武男*

Studies on Natural Gum Resins for Chewing Gum

SHICHIGORO TEZUKA*, TOSHIYUKI YAMANO* and TAKEO SHITOU*

Chewing gum consists of a chewing gum base, sugar and flavors. In this report, we have studied some natural gum which was a primary raw material in the chewing gum base. Chicle, chiquibul, jelutong, sorva and sorvinha were selected as typical natural gum, their resin components (acetone-soluble fraction) were determined and the distinctive characteristics of these resins were evaluated. The major components of them were triterpene alcohols which were present as their acetates. The presence of small amounts of free triterpene alcohols was also detected in the resins. In addition to the acetate, the characteristic components of each resin were identified as their caproate (C_6), cinnamate (C_9), palmitate (C_{16}), montanate (C_{28}) and fatty acid esters from behenate to dotriacontanate (C_{22} - C_{32}) in chicle, chiquibul, jelutong, sorva and sorvinha, respectively. After saponification of each resin, three terpene alcohols; α , β -amyrin and lupeol, were obtained as major components. Moreover, two or three unidentified components were detected in chicle and chiquibul. Therefore, five resins were distinguished by means of the analysis of carboxylic acid esters of triterpene alcohol in each resin by gas liquid chromatography and also plotting the absorption ratio $880\text{ cm}^{-1}/900\text{ cm}^{-1}$ versus $810\text{ cm}^{-1}/820\text{ cm}^{-1}$ of infrared absorption spectrum in each resin.

(Received Nov. 8, 1980)

チューインガムに使用される天然樹脂は、高温多湿の熱帯地方、特に赤道を中心とした南北緯 20° 以内の中南米、東南アジアに広く分布し、植物学上は赤鉄科 (*Sapotaceae*)、夾竹桃科 (*Apocynaceae*)、桑科 (*Moraceae*)、トウダイ草科 (*Euphorbiaceae*) 等に属している樹木の樹液 (ラテックス) を固化したものである¹⁾。その中で特に赤鉄科植物から得られるチクルは、古くからガムの嚙み心地を左右する重要な原料の一つとして利用されている。しかし、ガムの生産量が増加するに従い、天然樹脂の総需要量が増加したため、チクル以外のチクブル、ジェルトン、ソルバおよびソルビンハが利用されるようになった。

チクルの化学成分については SCHLEDINGER ら²⁾はゴム分としてシス-1,4-ポリイソプレンとトランス-1,4-ポリイソプレンが存在し、各々平均分子量が 91,000, 16,000 であると報告している。さらに TANAKA ら³⁾は ^1H -NMR および ^{13}C -NMR を用いてゴム分の細部の配列構造を確

認している。樹脂分については AZPEITIA ら⁴⁾がルベオールアセテート、 β -アミリンアセテート、 α -スピナステロール等の存在を、サポニンについては HART ら⁵⁾がヘデラゲン、パヨゲニン、ポリガラシン酸、プロトバツシン酸を得たと報告している。

しかし、チクル以外のチクブル、ジェルトン、ソルバ、ソルビンハの化学成分に関する報告は見当たらない。そのためこれらの天然樹脂の成分を解明することによって、チューインガム用天然樹脂の適切な有効利用を図るために本研究を行った。その結果、チクルについては新たにトリテルペンアルコールのカブロン酸エステル、少量のカプリル酸およびカプリン酸エステルの存在を確認し、他の天然樹脂についても桂皮酸、パルミチン酸、モンタン酸エステル等のカルボン酸エステルの存在を確認した。さらに、これら樹脂間の差異を明らかにしたので報告する。

* 株式会社 ロッテ中央研究所 (〒336 埼玉県浦和市沼影 3-1-1)

Central Research Laboratories, Lotte Co., Ltd., 1-1, 3-Chome, Numakage, Urawa, Saitama-ken

Table 1 List of natural gums

Trivial name	Sample No.	Producing district		Family and plant species
		Country	Local place	
Chicle	C-1	Mexico	Campeche	<i>Sapotaceae</i>
	C-2	Guatemala	La Libertad	<i>Maniltara chicle</i> Gilly
Chiquibul	Q-1	Mexico	Chiapas	<i>Sapotaceae</i>
	Q-2	Guatemala	Naranjo	<i>Manilkara zapotilla</i> Gilly
Jelutong	J-1	Indonesia	Sampit	<i>Apocynaceae</i>
	J-2	Indonesia	Jambi	<i>Dyera costulata</i> Hook. F.
Sorva	S-1	Brazil	Humaita	<i>Apocynaceae</i>
	S-2	Brazil	Manaus	<i>Couma macrocarpa</i> Bars. Rodr.
Sorvinha	V-1	Brazil	Humaita	<i>Apocynaceae</i>
	V-2	Brazil	Manaus	<i>Couma utilis</i> (Mart) Muell Arg.

試料および実験方法

1. 試料

天然樹脂の各試料は直接メキシコ、ガテマラ、インドネシアおよびブラジルの原産地へ赴き、一本の木よりタッピングして得たラテックスを用いた。各樹脂につき代表的な二産地を選定し、分析に供した。各試料の一覧表を Table 1 に示した。

2. 実験方法

(1) 一般組成分析

試料ラテックス約 100 g をシャーレにとり、真空乾燥器にて 60°C で約 8 時間乾燥を行った。

乾燥試料 10 g をソックスレー抽出器にて、アセトン、ベンゼンの各溶媒にて順次 30~40 時間抽出し、アセトン可溶性区分を樹脂分、アセトン不溶-ベンゼン可溶性区分をゴム分とした。ゴム分は 10% のベンゼン溶液とし、同量のメチルエチルケトンを加え、さらに、メタノールを滴加し、トランス-1, 4-ポリイソプレンを沈殿させ、シス-1, 4-ポリイソプレンと分離した。溶剤不溶性

区分を残渣とした。本研究においては樹脂分についてのみガスクロマトグラフィー分析（以下 GC 分析と略す）、赤外吸収スペクトル分析（以下 IR 分析と略す）および薄層クロマトグラフィー分析（以下 TLC 分析と略す）を行い、ゴム分および残渣については細かい検討は行わなかった。

(2) 樹脂分の GC 分析

樹脂分を 10% テトラヒドロフラン溶液とし、Table 2 の GC 条件 I にて GC 分析を行った。各成分は GC 装置に直結したインテグレーター（島津クロマトパック E-1A）を使用し、ピーク面積比により定量を行った。

(3) 樹脂分の GC ピークの同定

ガスクロマトグラムの各ピーク成分はそれぞれの相対保持時間と標品の相対保持時間の一致により推定した。推定に用いた標品は α -アミリン、 β -アミリン、ルベオール、 α -アミリンアセテート、 β -アミリンアセテート、ルベオールアセテート、 β -アミリンカプロエート、ルベオールカプロエート、 β -アミリンシンナメートおよびルベオールシンナメートであった。（使用したトリテルペン

Table 2 Apparatus and operating conditions for gas chromatography

Condition	I	II	III
Sample	Resin	Fatty acid methyl ester	Triterpene alcohol
Column	Glass 3 ϕ ×40 cm	Glass 3 ϕ ×2 m	Glass 3 ϕ ×1 m
Liquid phase	1.5% OV-17	10% DEGS	1.5% OV-17
Support	Chromosorb W.AW	Chromosorb W.AW	Chromosorb W.AW
	DMCS 80~100 mesh	60~80 mesh	DMCS 80~100 mesh
Column temp.	150~380°C	100~280°C	280°C
Program rate	10°C/min.	6°C/min.	Const.
Injection and detector temp.	400°C	320°C	320°C
Carrier gas (N ₂)	40 ml/min.	40 ml/min.	45 ml/min.
Apparatus	Shimadzu GC-6APF with dual hydrogen flame ionization detectors		

アルコールエステルは各トリテルペンアルコールと酸クロライド、ピリジンによるショットテンバウマン法により合成した)⁶⁾

さらに、保持時間の長い GC ピークについてはトリテルペンアルコールの高級脂肪酸エステルであると推定し、GC 条件 I のカラム温度のみ 300°C 恒温とし、ソルバの樹脂分 (S-1) につき GC 分析を行った。同族化合物においては各ピークの保持時間の対数値と同族化合物の脂肪酸残基の炭素数との間には直線関係⁷⁾のあることが知られており、 β -アミリンパルミテート (C_{18}) および β -アミリンステアレート (C_{18}) (いずれもショットテンバウマン法により合成) を基準物質として、トリテルペンアルコールエステルの結合脂肪酸部の炭素数の同定を行った。

さらに、この結合カルボン酸部の炭素数の同定の裏づけとして、炭酸ナトリウムにて遊離カルボン酸を除去した樹脂分を常法により、10% 水酸化カリウム-エタノールでケン化し、結合カルボン酸部を得、ジアゾメタンによりメチルエステルとし、GC 条件 II にて GC 分析を行った。基準物質として桂皮酸、パルミチン酸 (C_{16})、ステアリン酸 (C_{18}) およびモンタン酸 (C_{28}) を同様にジアゾメタンによりメチルエステルとして使用した。各結合カルボン酸の同定は試料のカルボン酸メチルエステルに各基準物質を添加して GC ピークの上昇により、また、GC 条件 II のカラム温度のみを 240°C 恒温とし、各試料の結合カルボン酸メチルエステルの GC 分析を行い、各 GC ピークの保持時間の対数値とカルボン酸メチルエステルのカルボン酸 (桂皮酸は除く) の炭素数との間には直線関係があることを利用して行った。

不ケン化物のトリテルペンアルコール部については 10% テトラヒドロフラン溶液とし、GC 条件 III にて GC 分析を行った。標品としては α -アミリン、 β -アミリンおよびルベオールを用いた。

(4) 樹脂分の IR 分析

樹脂分を日立製作所製 EPI-G₈ 型赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法にて 4,000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} の範囲の赤外吸収スペクトルを測定し、スペクトルの解析を行った。各吸収バンドの中で 900, 880, 820, 810 cm^{-1} の 4 吸収を選定し、縦軸に 880 cm^{-1} /900 cm^{-1} 、横軸に 810 cm^{-1} /820 cm^{-1} の吸収強度比をとりプロットした。吸収強度比は Fig. 4 の如く線を引き測定した。

(5) 樹脂分の TLC 分析

樹脂分を 10% ペンゼン溶液とし、吸着剤：ワコーゲル B-5 (5% 硝酸銀含浸)、展開溶媒：ペンゼン-*n*-ヘキ

サン (1:3)、展開距離：10 cm、発色剤：50% 硫酸の条件にて TLC 分析を行った。

実験結果および考察

1. 天然樹脂の一般組成分析

天然樹脂の一般組成分析結果を Table 3 に示した。ゴム分にはシス-1,4-ポリイソプレンおよびトランス-1,4-ポリイソプレンが存在し、前者は全 5 品種に存在したが、後者は赤鉄科に属するチクル、チクプルには存在するが、夾竹桃科のジェルトン、ソルバ、ソルビンハには存在しなかった。チクル、チクプルはトランスおよびシス-1,4-ポリイソプレンを同時に含むことが特徴であった。チクル、チクプルの溶剤不溶性区分には炭水化物 (D-ケルシトール、D-グルコース等を別の実験により確認)、炭酸カルシウム等が含まれていた。樹脂分はソルバ、ソルビンハが多く、次にジェルトンであり、チクル、チクプルは少なかった。

Table 3 Component of natural gums

(Weight %)*

Trivial name	Sample No.	Resin	Rubber		Residue
			Trans	Cis	
Chicle	C-1	57.5	10.0	6.0	26.5
	C-2	57.0	11.9	4.8	26.3
Chiquibul	Q-1	57.6	16.2	2.7	23.5
	Q-2	59.3	14.5	3.8	22.4
Jelutong	J-1	77.5		20.1	2.4
	J-2	79.5		17.4	3.1
Sorva	S-1	87.0		11.4	1.6
	S-2	88.4		10.2	1.4
Sorvinba	V-1	88.5		9.8	1.7
	V-2	90.0		9.3	0.7

* as dried basis

Resin : Acetone soluble fraction

Rubber : Acetone insoluble and benzene soluble fraction

Residue: Acetone and benzene insoluble fraction

2. 樹脂分の GC 分析および GC ピークの同定

各樹脂分の代表的ガスクロマトグラムを Fig. 1 に、GC 分析結果を Table 4 に示した。

ピーク No. 1 は標品との保持時間の比較より、遊離のトリテルペンアルコール (β -アミリン、 α -アミリン、ルベオール) およびこれらの酢酸エステルに相当することが認められた。ピーク No. 3 および No. 6 は標品との保持時間の比較により、それぞれカブロン酸エステル、桂皮酸エステルに相当することが認められた。

ピーク No. 8 から 14 の成分について GC は条件 I のカラム温度のみ 300°C 恒温とし、ソルバの樹脂分 (S-1)

Table 4 Chemical composition of resin

Peak No.	C. No.* of C.A	Triterpene** alcohol ester	(peak area %)									
			Chicle		Chiquibul		Jelutong		Sorva		Sorvimha	
			C-1	C-2	Q-1	Q-2	J-1	J-2	S-1	S-2	V-1	V-2
1	C ₂	alcohol, acetate	75.0	76.1	68.6	69.0	93.8	95.8	85.1	87.5	94.9	94.6
2		unidentified	7.8	6.4	4.3	4.8						
3	6	caproate	14.2	14.7	6.3	4.4						
4	8	caprylate	1.7	1.3	1.3							
5	10	caproate	1.3	1.5	3.3	5.0						
6	<9>	cinnamate			16.3	16.8						
7	14	myristate					0.1	0.1				
8	16	palmitate					4.5	2.6	0.8	0.9	0.5	0.7
9	18	stearate					1.4	1.1				
10	20	arachidonate					0.2	0.4				
11	22	behenate								0.3		0.4
12	24	lignocerate							2.2	1.5	0.7	0.6
13	26	celotate							3.1	1.2	0.6	0.4
14	28	montanate							8.9	8.7	1.9	1.3
15	30	mericiate									1.4	1.2
16	32	dotriacontanate										0.8

* Carbon number of carboxylic acid part in triterpene alcohol ester

** Mixture of α -amyrin, β -amyrin and lupeol Fig. 1 Retention time and column temperature
Gas chromatograms of resin

を GC 分析し、縦軸に各ピークの保持時間の対数値を、横軸にトリテルペンアルコールエステルの脂肪酸の炭素数をとって Fig. 2 の関係を得た。この関係および後述

Fig. 2 Relation between retention time and
carbon number of fatty acid part in
triterpene alcohol ester

する結合カルボン酸の分析結果より、各ピークは Table 4 に示すように推定または同定を行った。Table 4 のごとく、主成分はいずれの樹脂分もピーク No. 1 のトリテルペンアルコールの酢酸エステル（このピークの中には遊離のトリテルペンアルコールを含む）であり、しかも、各ピークは単一物質ではなく α -アミリン、 β -アミリン、ルペオール等のカルボン酸エステルの混合物である。

各樹脂分の酢酸エステル (C_2) 以外の特徴成分として、チクルがカプロン酸エステル (C_6)、チクブルが桂皮酸エステル (C_9)、ジェルトンがバルミチン酸エステル (C_{16})、ソルバがモンタン酸エステル (C_{28})、ソルビンハがベヘニン酸からドトリアコンタン酸エステル (C_{32} ~ C_{33}) であった。樹脂分の GC 分析により、これらの特徴成分を知ることにより 5 種の樹脂の相互の識別が容易に可能となった。

本研究の GC 条件 I ではトリテルペンアルコールの酢酸エステルからドトリアコンタン酸エステル (C_2 ~ C_{32}) までの成分の分析を一度に行う必要上、極端にカラムを 40 cm と短かくしたために分離能を犠牲にせざるを得なかった。ちなみに、GC 条件 III にて GC 分析を行うとピーク No. 1 は (β -アミリン)、(α -アミリン+ルベオール+ β -アミリンアセテート)、(α -アミリンアセテート+ナ

ルベオールアセテート) の 3 つのピークに、No. 3 は β -アミリンカプロエートとルベオールカプロエート (この中には α -アミリンカプロエートも含まれていると思われる) に、No. 6 も β -アミリンシンナメートとルベオールシンナメート (この中には α -アミリンシンナメートも含まれていると思われる) に各々分離することが出来る。

以上のように各樹脂分はトリテルペンアルコールのカルボン酸エステルであるので樹脂分をケン化し、カルボン酸部とトリテルペンアルコール部に分離し、カルボン酸部はメチルエステルとし、トリテルペンアルコールはそのまま GC 分析し、その結果を Table 5 および 6 に示した。ただし、カルボン酸部はケン化後、トリテルペンアルコール部を抽出し、塩酸にて酸性にし、塩析後エチルエーテルにて抽出されるカルボン酸をメチルエステ

Table 5 Carboxylic acid composition of resin

(peak area %)

Peak No.	C. No.* of C.A.	Carboxylic acid ester	Chicle		Chiquibul		Jelutong		Sorva		Sorvinha	
			C-1	C-2	Q-1	Q-2	J-1	J-2	S-1	S-2	V-1	V-2
1	6	Caproate	88.5	87.4	11.5	12.3						
2	8	Caprylate	9.7	8.6	1.9	4.3						
3	10	caprate	1.8	4.0	13.4	13.4						
4	<9>	cinnamate			73.2	70.0						
5	12	laurate										
6	14	myristate										
7	16	palmitate					83.2	78.3	17.7	14.6	6.6	10.7
8	18	stearate					8.5	11.8	10.1	9.0		
9	20	arachidonate					8.3	9.9				
10	22	behenate							5.4	5.3	2.8	3.6
11	24	lignocerate							6.9	10.8	8.5	6.5
12	26	celotate							12.7	12.3	10.4	7.8
13	28	montanate							30.9	31.6	29.2	16.1
14	30	mericiate							7.8	5.9	23.6	33.9
15	32	dotriacontanate							8.5	10.5	18.9	21.4

* Carbon number of carboxylic acid

Table 6. Triterpene alcohol composition of resin

(peak area %)

Peak No.	Triterpene alcohol	Chicle		Chiquibul		Jelutong		Sorva		Sorvinha	
		C-1	C-2	Q-1	Q-2	J-1	J-2	S-1	S-2	V-1	V-2
1	β -amyrin	27.9	25.0	25.6	26.7	11.4	12.2	16.2	16.7	12.9	13.0
2	γ -amyrin+lupeol	61.6	64.5	67.5	67.4	88.6	87.8	83.8	83.3	87.9	87.0
3	unidentified	9.7	8.6	5.6	4.7						
4	unidentified	0.8	1.9	1.3	1.2						

ルとし、GC 分析を行ったので、酢酸の大部分および低級脂肪酸の一部は水層に残り、しかも、酢酸メチルは沸点が低く、回収率が悪いので酢酸を除外した分析値とした。樹脂分そのままの GC 分析より得た結合カルボン酸の炭素数の同定結果と、ケン化後得たカルボン酸の分析結果とは酢酸を除いて量的な差はあるがほぼ一致している。

トリテルペンアルコール部のピーク No. 1 は β -アミリン、No. 2 は α -アミリンとルペオールに相当することが認められた。 α -アミリンとルペオールの分離は他の充填剤を種々用いても困難であった。No. 3 および 4 のピークは赤鉄科の植物より得られるチクル、チクブルのみに存在するが未同定である。

3. 樹脂分の IR 分析

標品の α -アミリンアセテート、 β -アミリンアセテートおよびルペオールアセテートの $900\text{ cm}^{-1}\sim 800\text{ cm}^{-1}$ における赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に、同様に各樹脂分のスペクトルを Fig. 4 に示した。Fig. 3 のように標品にはそれぞれ $900, 880, 830, 820, 810\text{ cm}^{-1}$ に特性吸収があり、 $900, 830, 820, 810\text{ cm}^{-1}$ の吸収は α および β -アミリンの $\Delta^{12,13}$ 、 880 cm^{-1} の吸収はルペオールの $\Delta^{20,29}$ に由来することが知られている⁸⁾。これらの特性吸収比を利用すれば、各樹脂間の識別が明確になると推定し、種々の組合せの吸収比を検討した。その結果、縦軸に $880\text{ cm}^{-1}/900\text{ cm}^{-1}$ (すなわち、ルペオールアセテート対 α 、 β -アミリンアセテートの比)、横軸に 810

Fig. 3 I.R. spectra of triterpene acetate

Fig. 4 I.R. spectra of resin

$\text{cm}^{-1}/820\text{ cm}^{-1}$ (α -アミリンアセテート対 β -アミリンアセテートの比)の吸収強度比をプロットしたところ、Fig. 5 に示したように、各樹脂間の識別が出来ることが判明した。なお、この樹脂分の IR 分析については Table 1 の試料を含めて同一樹脂より 10 種を選定し、同様に吸収強度比をプロットし、Fig. 5 の各樹脂の範囲を求めた。

5. 樹脂分の TLC 分析

各樹脂分の代表的薄層クロマトグラムを Fig. 6 に示した。図のごとく、TLC 分析においては GC 分析では分離することが出来なかった遊離のトリテルペンアルコールとその酢酸エステルを、また、($\alpha+\beta$ -アミリン)とルペオール、($\alpha+\beta$ -アミリンアセテート)とルペオールアセテートを分離することが出来た。TLC 分析より、定量はしていないが遊離のトリテルペンアルコールの存在が認められた。しかし、GC 分析では分離することが出来た α -アミリンと β -アミリン、 α -アミリンアセテートと β -アミリンアセテートは種々の吸着剤、展開溶媒

Fig. 5 Distribution of resin by I.R. spectra

M.A.S: Mixture of authentic samples

1 lupeol	6 β -amyrin acetate
2 α -amyrin	7 α -amyrin cinnamate
3 β -amyrin	8 β -amyrin cinnamate
4 lupeol acetate	9 β -amyrin caproate
5 α -amyrin acetate	10 β -amyrin palmitate

Fig. 6 Thin layer chromatogram of resin

の検討を加えたが分離することが出来なかった。各樹脂分の特徴成分であるカブロン酸、桂皮酸、バルミチン酸、モンタン酸エステル等の相互の分離は R_f 値には差は認められるが、樹脂分試料からの分離には再現性に難

があり、TLC 分析によっては樹脂間の識別をするには至らなかった。

要 約

チューインガムに使用される天然樹脂のうち、代表的なチクル、チクブル、ジェルトン、ソルバおよびソルビンハの5種を選定し、これら天然樹脂のアセトン可溶性区分である樹脂分組成の解明と各樹脂間の識別について検討を行った。

(1) 各樹脂分の構成成分はほとんどトリテルペンアルコールのカルボン酸エステルで、主成分は酢酸エステルであり、少量の遊離のトリテルペンアルコールが認められた。

(2) 酢酸エステル以外の各樹脂分の特徴成分はチクルがカブロン酸エステル (C_6)、チクブルが桂皮酸エステル (C_9)、ジェルトンがバルミチン酸エステル (C_{16})、ソルバがモンタン酸エステル (C_{28})、ソルビンハがベヘニン酸〜ドリアコンタン酸エステル ($C_{32} \sim C_{33}$) であった。

(3) 各樹脂分をケン化し得られたトリテルペンアルコールの主要成分はいずれも α -アミリン、 β -アミリン、ルベオールであり、チクルおよびチクブルには数種の未同定の成分があった。

(4) 各樹脂分をガスクロマトグラフィーにより分析し、トリテルペンアルコールのカルボン酸エステルの組成を知ることおよび赤外吸収スペクトルを測定し、縦軸に $880\text{ cm}^{-1}/900\text{ cm}^{-1}$ 、横軸に $810\text{ cm}^{-1}/820\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度比をとり、プロットすることにより、5品種の樹脂を明確に識別することが出来た。

最後に、貴重な α -アミリン、 β -アミリンおよびルベオールの標品を恵与して頂きました Syntex S. A. (Mexico) の Dr. P. CRABBÉ に深謝致します。また、御助言をいただいた農林水産省食品総合研究所食品工部部長木村進先生ならびに同研究所石谷孝佑先生に厚く御礼申し上げます。

文 献

- Code of Federal Regulations, 21, Food and Drugs, 384 (1977).
- SCHLESINGER, W. and LEEPER, H.N.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 398 (1951).
- TANAKA, Y. and SATO, H.: *Polymer*, **17**, 113 (1976).
- AZPEITIA, E. and BOWERS, A.: *Can. J. Chem.*, **39**, 2321 (1961).
- HART, N.K. and LAMBERTON, J.A.: *Aust. J. Chem.*, **26**, 1827 (1973).
- SCHOTTEN, C.: *Ber.*, **17**, 2544 (1884); BAUMANN, E.: *Ber.*, **19**, 3218 (1886).
- 舟阪 渡・池川信夫：最新ガスクロマトグラフィー-II, (広川書店), p. 656 (1965).
- TSCHECH, R.: *Tetrahedron*, **18**, 1417 (1962).

(昭和54年11月8日受理)