

モクセイ属植物の成分研究 (第 17 報¹⁾) ヒイラギの葉の化学成分について

酒本 恵明, 町田 浩一, 菊地 正雄

Studies on the Constituents of *Osmanthus* Species. XVII. On the Chemical Constituents from the Leaves of *Osmanthus ilicifolius*.

Shigeaki SAKAMOTO, Koichi MACHIDA, and Masao KIKUCHI

(Received November 21, 2007)

Six chemical constituents, oleoside dimethyl ester (**1**), 10-acetoxyoleoside dimethyl ester (**2**), 7- β -D-glucopyranosyl 11-methyl oleoside (**3**), lariciresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside (**4**), lariciresinol 4-O- β -D-glucopyranoside (**5**) and conicaoside (**6**) were isolated from the leaves of *Osmanthus ilicifolius* THUNB. Their structures were established on the basis of chemical and spectral data.

Key words — *Osmanthus ilicifolius*; Oleaceae; Chemical constituent; Secoiridoid glycoside; Lignan glycoside

先に著者らは、ヒイラギ *Osmanthus ilicifolius* の葉から、天然からの単離例が極めて少ない、糖を介した2種の新規セコイリド二量体を単離し、それらの化学構造について報告した。¹⁾ 今回、更にヒイラギの葉の成分を詳細に検討したところ、新たに6種の既知化合物を単離することができたので、これらの化学構造について報告する。

化合物 **1** は、比旋光度 -206.6° の無晶形粉末として得られた。¹H-NMR スペクトルでは、oleoside タイプセコイリド二量体配糖体に特徴的な3位 [δ_H 7.52 (1H, s, H-3)], 8位 [δ_H 6.11 (1H, br q, $J = 6.8$ Hz, H-8)], 1位 [δ_H 5.92 (1H, br s, H-1)], 5位 [δ_H 3.99 (1H, dd, $J = 9.3, 4.4$ Hz, H-5)], 6位メチレン [δ_H 2.75 (1H, dd, $J = 14.1, 4.4$ Hz, H-6_B), 2.45 (1H, dd, $J = 14.1, 9.3$ Hz, H-6_A)] および10位メチル [δ_H 1.73 (3H, dd, $J = 6.8, 1.5$ Hz, H₃-10)] プロトンシグナルが確認された。また、2個のカルボメトキシプロトン [δ_H 3.71 (3H, s, 11-COOCH₃), 3.63 (3H, s, 7-COOCH₃)] のシグナルが確認されたことから、化合物 **1** は、oleoside dimethyl ester と推定され、文献値²⁾ との比較により同定した。

化合物 **2** は、比旋光度 -182.5° の無晶形粉末として得られ、高分解能 (HR)-FAB-MS より分

子式は C₂₀H₂₈O₁₃ と決定された。化合物 **2** の NMR スペクトルは、**1** と類似しているが、化合物 **1** で存在していた10位メチルプロトンシグナルが消失し、化合物 **2** では新たに1個のアセチル基 [δ_H 2.03 (3H, s, COCH₃), δ_C 172.6 (COCH₃), 20.8 (COCH₃)] およびオキシメチレン [δ_H 4.82 (1H, m, H-10_B), 4.69 (1H, ddd, $J = 13.2, 5.9, 1.5$ Hz, H-10_A), δ_C 61.9 (C-10)] に基づくシグナルが出現している。以上のスペクトルデータから、化合物 **2** は、10-acetoxyoleoside dimethyl ester と推定され、文献値³⁾ との比較により同定した。

化合物 **3** は、比旋光度 -154.8° の無晶形粉末として得られた。化合物 **3** の ¹H-NMR スペクトルは、**1** と類似しているが、化合物 **1** で存在していた7位のカルボメトキシ基のメチルプロトンシグナルが消失し、新たに1個の糖のアノメリックプロトン [δ_H 5.44 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-1'')] シグナルが出現している。¹³C-NMR スペクトルにおいても、6個のアルドヘキソースに基づくシグナルが新たに観測され、さらにそのアノマーカーボンの化学シフトがエーテル結合のものより、かなり高磁場シフト (δ_C 95.9) して観察された。以上のスペクトルデータから、化合物 **3** は、7- β -D-glucopyranosyl 11-methyl oleoside

と推定され, 文献値⁴⁾との比較により同定した.

化合物 **4** は, 比旋光度 -15.5° の無晶形粉末として得られた. $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは, 7', 9-monoepoxy タイプのリグナン配糖体に特徴的なプロトンシグナル [δ_{H} 2.35 (1H, br dt, $J = 13.7, 6.8$ Hz, H-8'), 2.50 (1H, dd, $J = 13.2, 10.7$ Hz, H-7_A), 2.71 (1H, m, H-8), 2.90 (1H, dd, $J = 13.2, 4.9$ Hz, H-7_B), 3.65 (1H, dd, $J = 11.2, 6.8$ Hz, H-9'_A), 3.70 (1H, dd, $J = 8.3, 6.3$ Hz, H-9_A), 3.84 (1H, m, H-9'_B), 4.00 (1H, dd, $J = 8.3, 6.3$ Hz, H-9_B), 4.83 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-7')] と共に, 1 個の糖のアノメリックプロトン [δ_{H} 4.87 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'')], 2 個のフェノール性メトキシプロトン [δ_{H} 3.83, 3.85 (each 3H, s, 3, 3'-OCH₃)], 2 組の 3 置換ベンゼンプロトン [δ_{H} 6.63 (1H, dd, $J = 7.8, 2.0$ Hz, H-6), 6.71 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.98 (1H, dd, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.13 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5')] シグナルが観測された. 以上のスペクトルデータから, 化合物 **4** は, lariciresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside と推定され, 標品⁵⁾との直接比較により同定した.

化合物 **5** は, 比旋光度 -18.6° の無晶形粉末

として得られた. 本化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは, ベンゼンプロトン [δ_{H} 6.76 (3H, br s, H-6, 5', 6'), 6.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.09 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5)] シグナルを除き, 化合物 **4** とよく類似している. このことから, 化合物 **5** は, 糖の結合位置が, 化合物 **4** と異なる lariciresinol 4-O- β -D-glucopyranoside と推定され, 標品⁵⁾との直接比較により同定した.

化合物 **6** は, 比旋光度 -16.6° の無晶形粉末として得られた. 本化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは, 化合物 **4** とよく類似しているが, 2 個の等価なフェノール性メトキシプロトン [δ_{H} 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃)] シグナルが観測され, さらに 1 組の 3 置換ベンゼンプロトンシグナルが A₂ タイプのプロトン [δ_{H} 6.68 (2H, s, H-2', 6')] シグナルとして確認された. $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルでは, 7 位に結合した 1 位~6 位カーボンシグナルの化学シフト値が, 化合物 **4** のそれらとよく一致していた. 以上のスペクトルデータより, 化合物 **6** は, conicaoside と推定され, 文献値⁶⁾との比較により同定した.

以上, モクセイ科植物のヒイラギの葉の化学成分について検討を行い, 6 種の既知化合物の

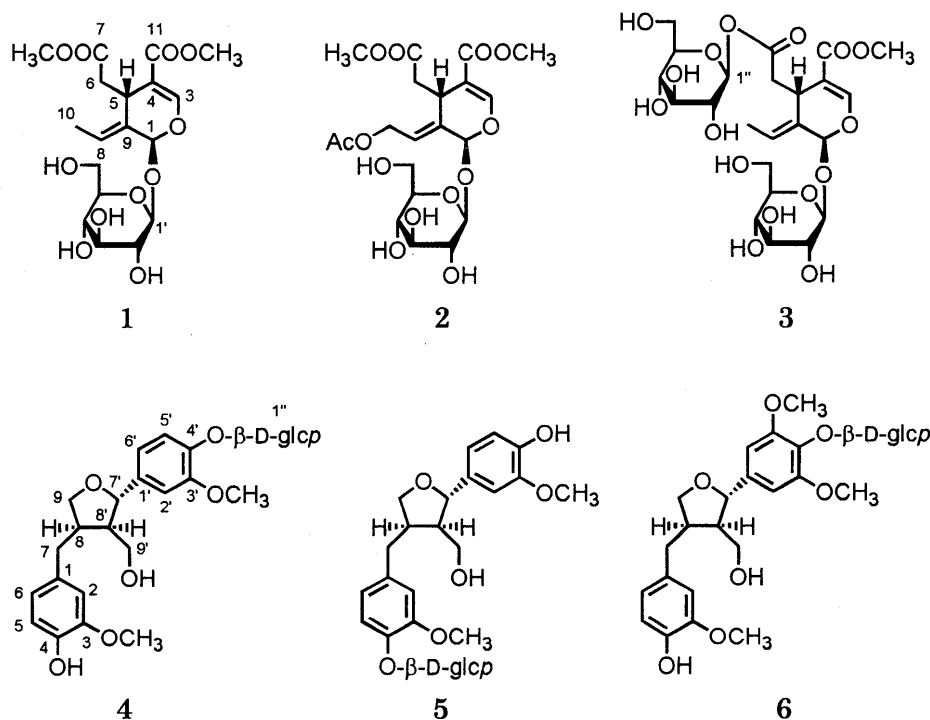


Chart 1

存在を確認することができた。これらの化合物が、ヒイラギから単離されたのは今回が初めてである。また、化合物 **2** および **6** の天然からの報告は極めて少なく、それぞれモクセイ科ソケイ属植物の *Jasminum odoratissimum* ³⁾ およびキク科トウヒレン属植物の *Saussurea conica* ⁶⁾ からの単離報告があるのみで、今回が 2 例目である。

実験の部

旋光度は日本分光 DIP-360 型, UV スペクトルは Beckman DU-64 型を使用し測定した。FAB-MS は日本電子 JMS-DX 303 型を使用し, FAB-MS のマトリックスにはグリセリンを用い測定した。¹H-および ¹³C-NMR スペクトルは, 日本電子 JMN-GSX 400 型 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz) を使用し, 内部標準物質に tetramethylsilane を用いて測定した。化学シフトは δ 値 (ppm) で示し, 結合定数 (J) は Hz で表した (略語: s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = double doublet, ddd = double double doublet, m = multiplet, br = broad)。カラムクロマトグラフィーには, Kieselgel 60 (Merck, 230 - 400 mesh), Sephadex LH-20 (Pharmacia) を使用した。分取高速液体クロマトグラフィー (prep. HPLC) には Tosoh HPLC System を使用した。

分離 仙台市内で採集したヒイラギの新鮮葉 2.6 kg を MeOH で室温抽出し, 得られた MeOH エキス (466 g) を CHCl₃, AcOEt, *n*-BuOH, H₂O 各可溶部に分画した。*n*-BuOH 可溶部をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl₃-MeOH-H₂O 混液) に付し 4 分画した (frs. 1 - 4)。Fr. 2 を Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー [MeOH-H₂O (1 : 1)] に付して, 12 分画した (frs. 2-1 - 2-12)。Fr. 2-6 を prep. HPLC で精製, 化合物 **1** (4.8 mg), **2** (2.4 mg), **4** (4.0 mg), **5** (7.3 mg), **6** (0.8 mg) を得た。Fr. 3 を Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー [MeOH-H₂O (1 : 1)] に付して, 30 分画した (frs. 3-1 - 3-30)。Fr. 3-4 を prep. HPLC で精製, 化合物 **3** (11.1 mg) を得た。

Oleoside dimethyl ester (1): 無晶形粉末, $[\alpha]_D^{25} -206.6^\circ$ ($c = 0.48$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 235 (4.1). FAB-MS m/z : 441 $[M+Na]^+$. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 1.73 (3H, dd, $J = 6.8, 1.5$ Hz, H₃-10), 2.45 (1H, dd, $J = 14.1, 9.3$ Hz, H-6_A), 2.75 (1H, dd, $J = 14.1, 4.4$ Hz, H-6_B), 3.63 (3H, s, 7-COOCH₃), 3.67 (1H, dd, $J = 11.7, 5.4$ Hz, H-6'_A), 3.71 (3H, s, 11-COOCH₃), 3.88 (1H, dd, $J = 11.7, 1.5$ Hz, H-6'_B), 3.99 (1H, dd, $J = 9.3, 4.4$ Hz, H-5), 4.80 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.92 (1H, br s, H-1), 6.11 (1H, br q, $J = 6.8$ Hz, H-8), 7.52 (1H, s, H-3). ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 13.6 (C-10), 31.9 (C-5), 41.1 (C-6), 51.9 (11-COOCH₃), 52.2 (7-COOCH₃), 62.8 (C-6'), 71.5 (C-4'), 74.8 (C-2'), 78.0 (C-5'), 78.5 (C-3'), 95.2 (C-1), 101.0 (C-1'), 109.5 (C-4), 124.9 (C-8), 130.6 (C-9), 155.2 (C-3), 168.7 (C-11), 173.6 (C-7).

10-Acetoxyoleoside dimethyl ester (2): 無晶形粉末. $[\alpha]_D^{25} -182.5^\circ$ ($c = 0.20$, CHCl₃). $[\alpha]_D^{25} -170.4^\circ$ ($c = 0.24$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 234 (4.1). FAB-MS m/z : 477 $[M+H]^+$, 499 $[M+Na]^+$. HR-FAB-MS m/z : 499.1417 ($[M+Na]^+$, Calcd for C₂₀H₂₈O₁₃Na; 499.1428). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 2.03 (3H, s, 10-COCH₃), 2.53 (1H, dd, $J = 15.6, 9.8$ Hz, H-6_A), 2.81 (1H, dd, $J = 15.6, 3.9$ Hz, H-6_B), 3.65 (3H, s, 7-COOCH₃), 3.67 (1H, dd, $J = 11.7, 5.4$ Hz, H-6'_A), 3.72 (3H, s, 11-COOCH₃), 3.89 (1H, dd, $J = 11.7, 1.5$ Hz, H-6'_B), 4.03 (1H, dd, $J = 9.8, 3.9$ Hz, H-5), 4.69 (1H, ddd, $J = 13.2, 5.9, 1.5$ Hz, H-10_A), 4.81 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.82 (1H, m, H-10_B), 5.98 (1H, br s, H-1), 6.12 (1H, m, H-8), 7.54 (1H, s, H-3). ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 20.8 (10-COCH₃), 32.5 (C-5), 40.8 (C-6), 52.0 (11-COOCH₃), 52.3 (7-COOCH₃), 61.9 (C-10), 62.7 (C-6'), 71.5 (C-4'), 74.8 (C-2'), 78.0 (C-5'), 78.6 (C-3'), 94.3 (C-1), 100.9 (C-1'), 109.2 (C-4), 124.4 (C-8), 134.0 (C-9), 155.0 (C-3), 168.3 (C-11), 172.6 (10-COCH₃), 173.3 (C-7).

7- β -D-Glucopyranosyl 11-methyl oleoside (3): 無晶形粉末. $[\alpha]_D^{25} -154.8^\circ$ ($c = 1.11$, MeOH).

UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 236 (4.1). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.78 (3H, dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, $\text{H}_3\text{-10}$), 2.60 (1H, dd, $J = 15.6, 9.3$ Hz, H-6_A), 2.80 (1H, dd, $J = 15.6, 3.9$ Hz, H-6_B), 3.67 (2H, m, $\text{H-6}'_\text{A}$, $\text{H-6}''_\text{A}$), 3.72 (3H, s, 11-COOCH_3), 3.82 (1H, dd, $J = 11.7, 1.5$ Hz, $\text{H-6}''_\text{B}$), 3.89 (1H, dd, $J = 11.7, 1.5$ Hz, $\text{H-6}'_\text{B}$), 4.02 (1H, dd, $J = 9.3, 3.9$ Hz, H-5), 4.81 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{H-1}'$), 5.44 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, $\text{H-1}''$), 5.95 (1H, br s, H-1), 6.12 (1H, m, H-8), 7.54 (1H, s, H-3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 13.9 (C-10), 31.3 (C-5), 40.6 (C-6), 52.0 (11-COOCH_3), 62.3 ($\text{C-6}''$), 62.8 ($\text{C-6}'$), 71.4 ($\text{C-4}''$), 71.5 ($\text{C-4}'$), 73.9 ($\text{C-2}''$), 74.8 ($\text{C-2}'$), 78.0 ($\text{C-5}'$, $\text{C-5}''$), 78.5 ($\text{C-3}'$), 78.7 ($\text{C-3}''$), 95.3 (C-1), 95.9 ($\text{C-1}''$), 100.9 ($\text{C-1}'$), 109.2 (C-4), 125.5 (C-8), 130.2 (C-9), 155.4 (C-3), 168.8 (C-11), 171.9 (C-7).

Lariciresinol 4'- O - β -D-glucopyranoside (4): 無晶形粉末. $[\alpha]_\text{D}^{25} - 15.5^\circ$ ($c = 0.40$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 206 (4.0), 224 (3.8), 277 (3.3). FAB-MS m/z : 545 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.35 (1H, br dt, $J = 13.7, 6.8$ Hz, $\text{H-8}'$), 2.50 (1H, dd, $J = 13.2, 10.7$ Hz, H-7_A), 2.71 (1H, m, H-8), 2.90 (1H, dd, $J = 13.2, 4.9$ Hz, H-7_B), 3.65 (1H, dd, $J = 11.2, 6.8$ Hz, $\text{H-9}'_\text{A}$), 3.70 (1H, m, $\text{H-6}''_\text{A}$), 3.74 (1H, dd, $J = 8.3, 6.3$ Hz, H-9_A), 3.83 (3H, s, 3-OCH_3), 3.84 (2H, m, $\text{H-9}'_\text{B}$, $\text{H-6}''_\text{B}$), 3.85 (3H, s, $3'\text{-OCH}_3$), 4.00 (1H, dd, $J = 8.3, 6.3$ Hz, H-9_B), 4.83 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, $\text{H-7}'$), 4.87 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, $\text{H-1}''$), 6.63 (1H, dd, $J = 7.8, 2.0$ Hz, H-6), 6.71 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, $\text{H-6}'$), 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, $\text{H-2}'$), 7.13 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 33.7 (C-7), 43.7 (C-8), 54.2 ($\text{C-8}'$), 56.4 (3-OCH_3), 56.8 ($3'\text{-OCH}_3$), 60.6 ($\text{C-9}'$), 62.6 ($\text{C-6}''$), 71.4 ($\text{C-4}''$), 73.7 (C-9), 75.0 ($\text{C-2}''$), 77.9 ($\text{C-5}''$), 78.3 ($\text{C-3}''$), 83.9 ($\text{C-7}'$), 103.0 ($\text{C-1}''$), 111.4 ($\text{C-2}'$), 113.5 (C-2), 116.3 (C-5), 118.0 ($\text{C-5}'$), 119.6 ($\text{C-6}'$), 122.2 (C-6), 133.6 (C-1), 139.6 ($\text{C-1}'$), 145.9 (C-4), 147.3 ($\text{C-4}'$), 149.1 (C-3), 150.9 ($\text{C-3}'$).

Lariciresinol 4- O - β -D-glucopyranoside (5): 無晶形粉末. $[\alpha]_\text{D}^{25} - 18.6^\circ$ ($c = 0.73$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 205 (4.2), 227 (3.8), 279 (3.5). FAB-MS m/z : 545 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.38 (1H, br dd, $J = 13.7, 6.8$ Hz, $\text{H-8}'$), 2.54 (1H, dd, $J = 13.2, 11.2$ Hz, H-7_A), 2.74 (1H, m, H-8), 2.97 (1H, dd, $J = 13.2, 4.9$ Hz, H-7_B), 3.64 (1H, dd, $J = 11.2, 6.8$ Hz, $\text{H-9}'_\text{A}$), 3.71 (1H, m, $\text{H-6}''_\text{A}$), 3.71 (1H, dd, $J = 8.3, 6.3$ Hz, H-9_A), 3.84 (3H, s, $3'\text{-OCH}_3$), 3.85 (3H, s, 3-OCH_3), 3.86 (2H, m, $\text{H-9}'_\text{B}$, $\text{H-6}''_\text{B}$), 3.99 (1H, dd, $J = 8.3, 6.8$ Hz, H-9_B), 4.80 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, $\text{H-7}'$), 4.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, $\text{H-1}''$), 6.76 (2H, br s, H-6 , $\text{H-5}'$, $6'$), 6.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, $\text{H-2}'$), 7.09 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 33.7 (C-7), 43.8 (C-8), 54.1 ($\text{C-8}'$), 56.4 (3-OCH_3), 56.8 ($3'\text{-OCH}_3$), 60.5 ($\text{C-9}'$), 62.6 ($\text{C-6}''$), 71.4 ($\text{C-4}''$), 73.5 (C-9), 75.0 ($\text{C-2}''$), 77.9 ($\text{C-5}''$), 78.2 ($\text{C-3}''$), 84.1 ($\text{C-7}'$), 103.1 ($\text{C-1}''$), 110.7 ($\text{C-2}'$), 114.4 (C-2), 116.0 ($\text{C-5}'$), 118.3 (C-5), 119.8 ($\text{C-6}'$), 122.3 (C-6), 135.7 ($\text{C-1}'$), 137.2 (C-1), 146.4 (C-4), 147.1 ($\text{C-4}'$), 149.1 ($\text{C-3}'$), 150.9 (C-3).

Conicaoside (6): 無晶形粉末. $[\alpha]_\text{D}^{25} - 16.6^\circ$ ($c = 0.08$, MeOH). UV λ_{\max} (MeOH) nm (log ϵ): 205 (4.7), 277 (3.6), 224sh (4.2). FAB-MS m/z : 575 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.25 (1H, m, H-8), 2.52 (1H, dd, $J = 13.7, 10.7$ Hz, H-7_A), 2.70 (1H, m, H-8), 2.89 (1H, dd, $J = 13.7, 4.9$ Hz, H-7_B), 3.69 (3H, m, H-9_A , $\text{H-9}'_\text{B}$, $\text{H-6}''_\text{A}$), 3.77 (1H, dd, $J = 11.7, 2.4$ Hz, $\text{H-6}''_\text{B}$), 3.83 (3H, s, 3-OCH_3), 3.84 (6H, s, $3'\text{-OCH}_3$, $5'\text{-OCH}_3$), 3.87 (1H, dd, $J = 6.8, 3.9$ Hz, $\text{H-9}'_\text{B}$), 4.01 (1H, dd, $J = 8.3, 6.8$ Hz, H-9_B), 4.80 (1H, br s, $\text{H-7}'$), 6.64 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6), 6.68 (2H, s, $\text{H-2}'$, $\text{H-6}'$), 6.71 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 33.9 (C-7), 43.8 (C-8), 54.1 ($\text{C-8}'$), 56.4 (3-OCH_3), 57.1 ($3'\text{-OCH}_3$, $5'\text{-OCH}_3$), 60.6 ($\text{C-9}'$), 62.6 ($\text{C-6}''$), 71.4 ($\text{C-4}''$), 73.8 (C-9), 75.8 ($\text{C-2}''$), 77.9 ($\text{C-5}''$), 78.4 ($\text{C-3}''$), 84.1 ($\text{C-7}'$), 103.5 ($\text{C-1}''$), 104.7 ($\text{C-2}'$, $\text{C-6}'$), 113.4 (C-2), 116.3 (C-5),

122.1 (C-6), 133.5 (C-1), 134.2 (C-1'), 140.1 (C-4'), 145.9 (C-4), 149.1 (C-3), 154.3 (C-3', C-5').

謝辞 本研究にあたり, NMR および Mass スペクトルを測定していただいた本学中央機器室 佐藤真一, 松本智之 両氏に深謝いたします.

REFERENCES

- 1) Sakamoto S., Machida K., Kikuchi M., *HETEROCYCLES*, **74**, 937 – 941 (2007).
- 2) Damtoft S., Franzyk H., Jensen S. R., *Phytochemistry*, **31**, 4197 – 4201 (1992).
- 3) Trujillo J. M., Hernandez J. M., Perez J. A., Lopez H., Frias I., *Phytochemistry*, **42**, 553 – 554 (1996).
- 4) Kuwajima H., Matsuuchi K., Takaishi K., Inoue K., Fujita T., Inouye H., *Phytochemistry*, **28**, 1409 – 1411 (1989).
- 5) Sugiyama M., Kikuchi M., *HETEROCYCLES*, **36**, 117 – 121 (1993).
- 6) Fan C-Q., Zhu X-Z., Zhan Z-J., Ji X-Q., Li H., Yue J-M., *Planta Med.*, **72**, 590 – 595 (2006).