

### *Sophora* 属の化学成分

水野瑞夫<sup>a)</sup>, 飯沼宗和<sup>a)</sup>, 田中稔幸<sup>a)</sup>

岐薬紀要 (1989) 38 : 22-32

**要約:** クララ属 (Genus *Sophora*) はマメ科, ソラマメ亜科では比較的原始的な植物群で, ルピン型アルカロイドの他に種々のフラボノイドを生合成することで知られており, 今日までに 100 種近い化合物が単離されそれらの構造が決定, 報告されている。本稿ではフラボノイド化合物を中心に75種の化合物を生合成的な各段階で分類し, 種, 系および節とフラボノイドの酸化様式と置換基の関連について論ずる。クララ属の化学分類を構築するにはフラボノイド化合物は有用な taxonomic marker であり, 今後の研究でフラボノイドの存在と分布が更に明らかにされる必要がある。

**索引用語:** *Sophora* 属, ソラマメ亜科, マメ科, フラボノイド, 化学分類, タキソノミックマーカー (文47)

### Chemical Constituents of the Genus *Sophora*

MIZUO MIZUNO<sup>a)</sup>, MUNEKAZU IINUMA<sup>a)</sup>, TOSHIYUKI TANAKA<sup>a)</sup>

*Ann. Proc. Gifu Pharm. Univ.* (1989) 38 : 22-32

**Abstract:** The genus *Sophora* is rather primitive taxon in the subfamily Faboideae (Leguminosae) and known to biosynthesize the varied flavonoid compounds as well as lupine alkaloids. Upto the present about 100 compounds were isolated and the structures determined were reported. In this paper, 75 compounds related with flavonoid are surveyed according to their biosynthetic stages, and the correlation of species, series and sections with oxygenation patterns and substituents is reviewed. The present survey suggests that the contained flavonoids are useful taxonomic markers, and will contribute to the establishment of chemotaxonomy on the genus *Sophora* after further accumulation of data on their occurrences and distributions.

**Keyphrases:** genus *Sophora*, Faboideae, Leguminosae, flavonoid, chemotaxonomy, taxonomic marker (Ref 47)

クララ属植物 (Genus *Sophora*) は, マメ科植物のうちでも原始的な植物群でソラマメ亜科 (Subfamily: Faboideae) に属し, フジキ属 (Genus *Cladrastis*) やクララ属 (Genus *Maackia*) とともにクララ連 (Tribe: Sophoreae) に

a) 岐阜薬科大学生薬学教室, 岐阜市三田洞東 5-6-1

a) Department of Pharmacognosy, Gifu Pharmaceutical University, 6-1, Mitahora-higashi 5 chome, Gifu 502, Japan

Received March 1, 1989

The Annual Proceedings of Gifu Pharmaceutical University,

ISSN 0434-0094, CODEN : GYDYA 9

分類されている。このクララ属植物の中には薬用植物として繁用されているものも少なくなく、例えば山豆根 (*S. tonkinensis*: Syn. *S. subprostrata*), 苦参 (*S. flavescens*), 槐花 (*S. japonica*) などが知られている。それらの薬理的、臨床的応用として、苦参では利尿、抗不整脈、抗病原体作用を、また山豆根では抗腫瘍などの効果が期待されている。<sup>1)</sup> このクララ属植物の分類に関しては、Tsoong および Ma の報告<sup>2-4)</sup> があり、果実の果皮構造とその開裂様式を分類形質として、クララ属を2亜属 (Subgenus: *Sophora*, *Styphnolobium*), 7節 (Section: *Diasmaea*, *Pseudosophora*, *Sophora*, *Raphanocarpus*, *Arizoniatae*, *Agastianus*, *Styphonolobium*), 20系 (Series: *Velutinas*, *Tonkinense*, *Soongaricae*, *Alopecuroides*, *Moorcroftianae*, *Sericeae*, *Flavescentes*, *Fraserianae*, *Koreenses* Molles, *Tetrapterae*, *Tomentosae*, *Wightianae*, *Rubriflorae*, *Franchetianae*, *Pacycarpae*, *Arizonicae*, *Secundiflorae*, *Affines*, *Japonicae*) に区分している。Table 1 にそれらの系統と個々の種について示した。このクララ属の化学成分の研究は古くからルピン型アルカロイドについて詳細に行なわれており<sup>5)</sup>、日本の天然物化学の誇る優れた業績として知られているが、本論文では近年活発な研究により解明されてきたフラボノイドを中心としたフェノール化合物について、化学分類学的な見地に立って紹介する。

## 1. カルコン (chalcones)

カルコン (1-6) は、*S. tonkinensis*<sup>6-10)</sup> および *S. flavescens*<sup>11,12)</sup> から得られている。これらを化学構造の特徴に従って分離すると以下の3つに分ける事ができる。すなわち a) カルコンのA環部3'位, B環部3位および5位にイソプレニル基 (C<sub>5</sub>ユニット) を有し、さらに4, 2'および4'位にO-function を有する化合物 (1, 2); b) A環部の3', 5'位にイソプレニル基, 2, 4, 2'および4'位にO-function を有し、A環とB環の酸化様式が同一の homospecific flavonoid; c) 2, 4, 2, 2', 4'および6'位にO-function を有し、A環部にのみ lavandulyl 基 (C<sub>10</sub>ユニット) (4) ないしはその hydrate を持つ化合物 (5) の3群である。1-3 は、*S. tonkinensis*, 4, 5 は *S. flavescens* より得られておりそれぞれ共通成分は見い出されていない。a) b) のグループ (1-3) と c) のグループは大別するとカルコンのA環部の6'位の酸素官能基の有無により2分される事から、以下に述べるフラバノンとともに *S. tonkinensis*, *S. flavescens* を特徴づける成分と考える事ができる。また、*S. tonkinensis* から13, 14の様なフラバノンに対応するカルコン体が今後得られる可能性がある。

## 2. フラバノン (flavanones)

フラバノンとしては7-29が知られているが、これらは *S. tonkinensis*<sup>6-10,13)</sup> (7-11, 13, 14), *S. tomentosa*<sup>14-17)</sup> (12, 15, 16), *S. flavescens*<sup>11,12,17)</sup> (17-25) および *S. moorcroftiana*<sup>18,19)</sup> (26-29) より単離・構造決定されたものである。これらは、a) フラバノン骨格の5位に酸素官能基を欠く化合物 (7-14) と b) 5位に酸素官能基を有する化合物の二つに分類される。a) 群の化合物のうち *S. tomentosa* から単離された12を除いて、その他は全て *S. tonkinensis* より得られており、上記カルコン (1-3) とともに植物化学分類学的に *S. tonkinensis* を特徴づける成分となっている。*S. tonkinensis* に含まれるフラバノンはカルコンの項で述べたと同様に酸素官能基とイソプレニル基の数と位置によって更にいくつかのグループに分ける事ができる。すなわち、1) 7および4'位にO-function を持ち、A環に1個, B環に2個のイソプレニル基を有する化合物 (7, 8, 10, 11); 2) 7, 2'および4'位にO-function を持ち、A環に2個のイソプレニル基を有する化合物 (9); 3) 7および4'位にO-function を持ち、A環, B環に1個ずつのイソプレニル基を有する化合物 (14) である。*S. tonkinensis* においてフラバノンがカルコンに比較して変化に富んでいるのは、イソプレニル基が単純に閉環してクロメン環を形成するだけでなく、hydroxydihydro-

Genus *Sophora*(1) Subgenus *Sophora*Sect. *Diasmaea*Ser. *Velutinas*

*S. dunnii*, *S. velutina*, *S. bakeri*, *S. velutina* var. *velutina*, *S. velutina* var. *albescens*, *S. velutina* var. *cavaleriei*, *S. velutina* var. *scandens*, *S. velutina* var. *dolichopoda*, *S. velutina* var. *multifoliolata*, *S. ambigua*, *S. albescens*, *S. xanthoanthe*, *S. microcarpa*, *S. yunnanensis*

Ser. *Tonkinenses*

*S. tonkinensis* var. *tonkinensis*, *S. tonkinensis* var. *polyphylla*

Sect. *Pseudosophora*Ser. *Soongaricae*

*S. lehmannii*, *S. soongarica*, *S. gibbosa*

Ser. *Alopecuroides*

*S. alopecuroides* var. *alopecuroides*, *S. alopecuroides* var. *tomentosa*

Ser. *Moorcroftianae*

*S. moorcroftiana*, *S. viciifolia*, *S. viciifolia* var. *liangshanensis*

Sect. *Sophora*Ser. *Sericeae*

*S. stenophylla*, *S. nuttaliana*, *S. jaubertii*

Ser. *Flavescentes*

*S. flavescens* var. *flavescens*, *S. flavescens* var. *galegoides*, *S. angustifolia*, *S. flavescens* var. *kronei*

Ser. *Fraserianae*

*S. fraseri*

Ser. *Koreenses*

*S. koreensis*

Ser. *Molles*

*S. mollis* var. *mollis*, *S. mollis* var. *duthiei*, *S. mollis* var. *hydaspidis*, *S. mollis* var. *griffithii*, *S. interrupta*

Ser. *Tetrapterae*

*S. denudata*, *S. chrysophylla*, *S. chrysophylla* var. *chrysophylla*, *S. chrysophylla* var. *glabrata*, *S. uifoliata*, *S. torromiro*, *S. prostrata*, *S. mirophylla*, *S. chathamica*, *S. tetraptera*, *S. howinsula*, *S. fernandeziana*, *S. fernandeziana* var. *fernandeziana* f. *fernandeziana*, *S. fernandeziana* var. *fernandeziana* f. *glacilior*, *S. fernandeziana* var. *reendeana*, *S. masafuerana*, *S. macrocarpa*

Ser. *Tomentosae*

*S. tomentosa* var. *tomentosa* f. *tomentosa*, *S. tomentosa* var. *tomentosa* f. *glabra*, *S. tomentosa* var. *occidentalis*, *S. tomentosa* var. *bahamensis*, *S. inhambanensis*, *S. polyphylla*

Ser. *Wightianae*

*S. prazeri* var. *prazeri*, *S. prazeri* var. *micrantha*, *S. prazeri* var. *mairi*, *S. prazeri* var. *burkei*, *S. benthamii*, *S. wightii*, *S. ceylonica*, *S. wilsonii*

Ser. *Rubriflorae*

*S. praetorulosa*, *S. exigua* var. *exigua*, *S. exigua* var. *elatior*, *S. longipes*, *S. rubriflora*

Ser. *Franchetianae*

*S. franchetiana*

(2) Subgenus *Styphnolobium*Sect. *Raphanocarpus*Ser. *Pachycarpae*

*S. pachycarpa*

Sect. *Arizoniatae*Ser. *Arizoniae*

*S. purpusii*, *S. arizonica* var. *arizonica*, *S. arizonica* var. *formosa*

Sect. *Agastianus*Ser. *Secundiflorae*

*S. secundoiflora*, *S. secundiflora* f. *secundiflora*, *S. secundiflora* f. *zanthosperma*

Sect. *Styphnolobium*Ser. *Affines*

*S. affinis*

Ser. *Japonicae*

*S. japonica*, *S. japonica* var. *japonica* f. *japonica*, *S. japonica* var. *japonica* f. *pendula*, *S. japonica* var. *japonica* f. *oligophylla*, *S. japonica* var. *japonica* f. *columalis*, *S. japonica* var. *japonica* f. *variegata*, *S. japonica* var. *violacea*, *S. japonica* var. *praecox*, *S. brachygyna*

## (3) 不明植物

*S. oblogata*, *S. somalensis*, *S. albopetioluta*

## (4) 疑問種

*S. acuminata*, *S. chinensis*, *S. hirsata*, *S. kentukea*, *S. zambesiaca*, *S. parvifolia*

chromene 環 (10) や hydroxyisopropyldihydrofuran 環を形成した化合物 (11) を持つ事や、カルコンでは見られない酸化パターン (14) を持つためである。更に今後の研究が進めばまだ多くの種類の化合物が見い出される可能性がある。高度にイソプレニル化され、5位に酸素官能基を欠くフラバノンにはマメ科植物の中でも、genus *Glycyrrhiza*<sup>20)</sup> や genus *Calopogonim*<sup>21)</sup> など限られた植物群に存在しており、chemotaxonomic marker としての役割を果たすものと考えられる。*S. tomentosa* から得られたフラバノンのうち、15は naringenin (5,7,4'-trihydroxyflavanone) の8位に geranyl 基を有しており、クララ属植物の成分としては非常に特徴的である。*S. flavescens* より得られたフラバノン (17-25) は kushenol A (22) を除いて全てその骨格の 5, 7, 2' および 4' 位に酸素官能基を持ち、その多くが lavandulyl 基もしくはその hydrate を C<sub>10</sub> ユニットとして持つ事が特徴的である。Lavandulyl 基を置換基として持つ化合物は後に述べる *S. moorcroftiana* にも見い出されているが、*S. tonkinensis* や *S. tomentosa* などからは現在までに得られていない。また *S. flavescens* にはB環部にイソプレニル基を有する化合物が得られていない事もこの種の特徴となっている。最近検討が加えられている *S. moorcroftiana* からは、フラバノンとして16, 26-29が得られている。16はすでに *S. tomentosa* から、27はクララ属に極めて近縁とされるミヤマトベラ (*Euchresta japonica*) より単離されている。<sup>19,22)</sup> また26および29は側鎖として lavandulyl 基を持っており、成分的には *S. flavescens* に近い。さらに 28 および 29 の様に、フラバノンのB環部に resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) が、C-O, C-C カップリングしたフラボノスチルベンと呼ぶべき新しいタイプの化合物が単離された事は非常に興味深い。このタイプの化合物はクララ属植物の chemotaxonomic marker の中でもとりわけ key compound となる可能性がある。また euchrestaflavanone A (27) が得られた事はクララ属とミヤマトベラ属の近縁性を論じる際に重要な知見である。

### 3. フラバノノール (flavanonol)

フラバノノール (30-37)<sup>11,23,24)</sup> は sophoronol<sup>25)</sup> を除いて *S. flavescens* から得られている。*S. flavescens* から単離された化合物の構造上の特徴は前項のフラバノンで述べたと同様に、A環、B環の O-function は 5, 7, 2' および 4' 位にあり、側鎖として lavandulyl 基もしくはその誘導体を持っている。配糖体としては37が知られている。また *S. tomentosa* から得られた36に見られるB環の構造は、フラバノン、フラバノノールを通じて唯一のものである。

### 4. フラボン、フラボノール (flavones and flavonols)

フラボンおよびフラボノールとしては、常成分以外に 38-45 のような化合物が得られている。38-40は *S. tonkinensis*<sup>26)</sup>、41-43は *S. angustifolia*<sup>27,28)</sup>、44, 45は *S. flavescens*<sup>12,16)</sup> から単離されたものである。この中で *S. angustifolia* から単離された42および43は、メギ科のイカリソウ属植物 (Genus *Epimedium*) の地下部に主として配糖体として存在する des-O-methylanhydroicaritin 誘導体<sup>29)</sup> であることは興味深い。44, 45は *S. flavescens* のフラバノン、フラバノノールと同様な酸化パターンを有し lavandulyl を持つ誘導体である。この植物中のフラバノンの多様性を考えると今後の研究によってまだ多くの化合物が得られる可能性を持っている。

### 5. イソフラボン (isoflavones)

イソフラボン (46-54) のうち46は *S. flavescens*<sup>17)</sup>、47-49は *S. japonica*<sup>30)</sup>、50-53は *S. moorcroftiana*<sup>18,19)</sup>、54は *S. tomentosa*<sup>31)</sup> から単離されたものである。その多くはマメ科に広く分布する化合物であるが *S. moorcroft-*

*iana* から単離された50—52はクララ属から初めて得られたB環部にイソプレニル基を持つ化合物である。現在までイソフラボンのA, B環双方にイソプレニル基を有する化合物は見い出されていない。

#### 6. イソフラバノン (isoflavanones)

イソフラバノンとしては, *S. tomentosa*<sup>14,31,32)</sup>, *S. franchetiana*<sup>33,34)</sup> から得られた55—57が知られている。イソフラバノンでは, 56および57の様にA, B環双方にイソプレニル基を有するのに対し, イソフラボンではA, B環双方にイソプレニル基を有する化合物は見い出されない事を考えると興味深い。

#### 7. クメスタン, プテロカルパン (coumestans and pterocarpan)

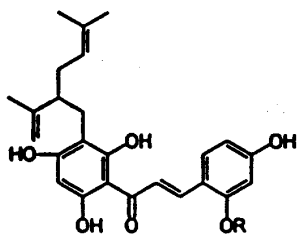
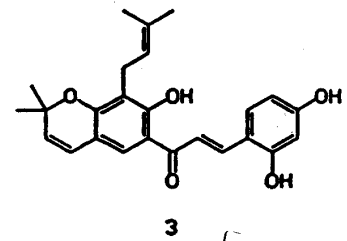
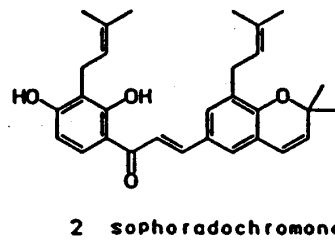
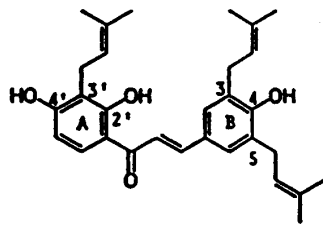
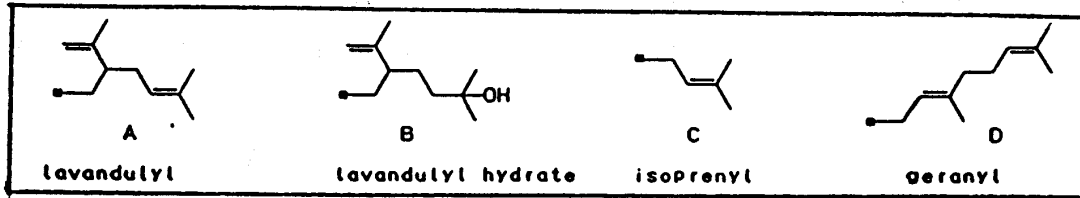
クメスタン, プテロカルパンのうち medicagol (58), maackiain (61) および triforrrhizin (62) はマメ科植物に広く分布する化合物である。その他の成分のうち 59 および 60 は *S. franchetiana*<sup>33)</sup>, 63 は *S. tonkinensis*<sup>35)</sup>, 66 は *S. japonica*<sup>30)</sup>, 64—66 は *S. tomentosa*<sup>31)</sup>, 67 は *S. flavescens*<sup>12)</sup> から単離されたものである。

#### 8. その他のフェノール化合物 (other phenolics)

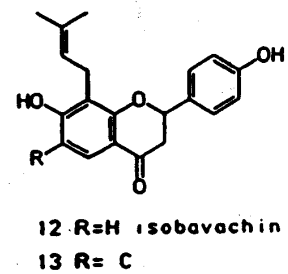
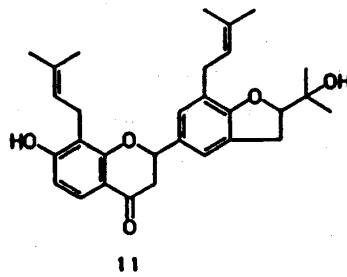
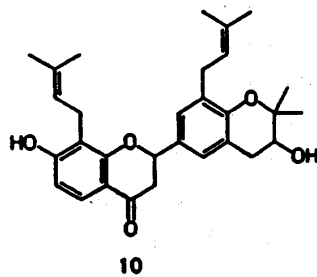
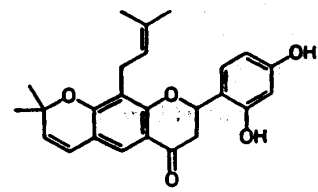
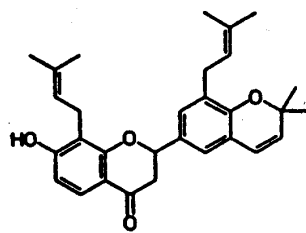
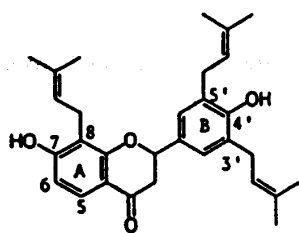
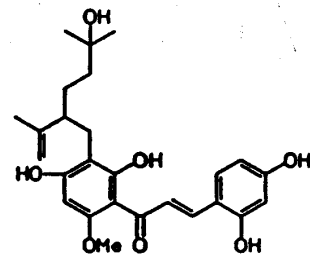
その他のフェノール化合物としては, クメスタン, プテロカルパンと生合成的に関連が深いとされる 2-アリルベンゾフラン誘導体 (66—70) が, *S. tomentosa*<sup>31)</sup> および *S. franchetiana*<sup>33)</sup> から得られている。この誘導体はマメ科でも, *Lespedeza*<sup>37)</sup>, *Dalbergia*<sup>38)</sup>, *Coronilla*<sup>39)</sup>, *Myroxylon*<sup>40)</sup>, *Neorautanenia*<sup>41)</sup> など数属に存在しているのみで, chemotaxonomic marker として重要である。また *S. tomentosa*<sup>19)</sup> から得られた71あるいは *S. angustifolia*<sup>42)</sup> から得られた72の様なベンゾクロモン誘導体もそれぞれの種に特有である。p-Coumaric acid が生合成前駆体とされる73—75<sup>43)</sup> が *S. japonica* から得られている。このタイプの化合物は他に *Pueraria* 属から報告されているが<sup>44)</sup> 今後の研究によりマメ科における分布が解明されると思われ, chemotaxonomic marker としての重要性も明らかにされるだろう。また図示していないが, クララ属には数多くの phenylpropanoid alkylester 類の存在も報告されている。<sup>45)</sup>

以上, クララ属植物の化学成分のうちフラボノイドを中心としたフェノール化合物について述べたが, 最後に総括的にこのクララ属のフェノール成分について考えてみたいと思う。この属のフェノール成分のうち側鎖として, isoprenyl, lavandulyl, geranyl の様な C<sub>5</sub> あるいは C<sub>10</sub> ユニットからなる側鎖を有する化合物のほとんど全てが Table 1 の分類表において Subgenus *Sophora* に分布すること, 更に各系 (Series) に属する植物がその系を特徴づける成分を含有していることは, フェノール成分が chemotaxonomic marker として有効であることを示している。クララ属のうち現在までに成分研究の行なわれている種は限られており, クララ属を初めとするマメ科の植物化学分類を構築するには今後の研究が待たれる。またフェノール成分の生理活性物質としての意義が解明されつつある今日<sup>46,47)</sup>, 新たな薬用資源開発の意味からもクララ属植物の系統的研究が望まれる。

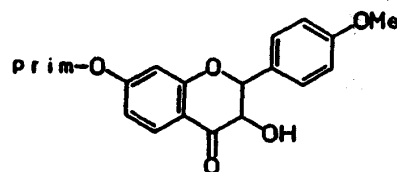
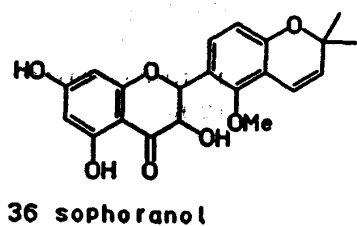
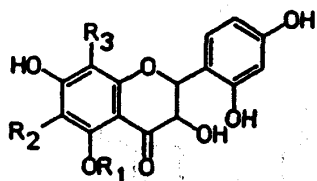
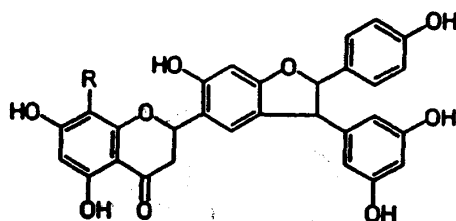
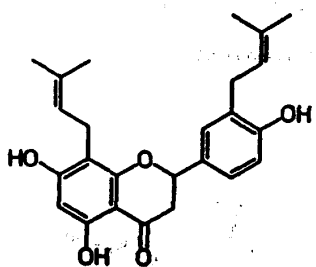
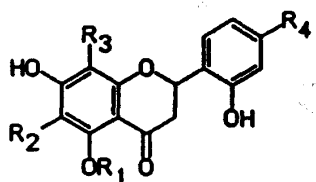
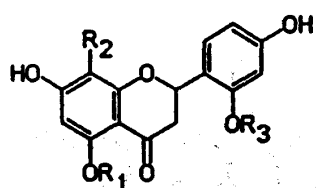
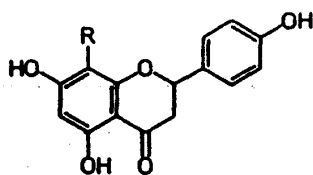
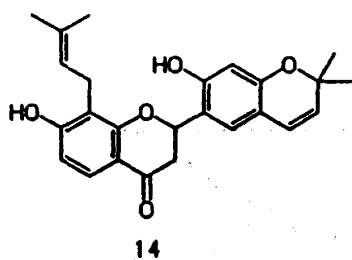
substituents

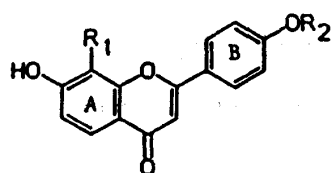


5 R= Me kushenol D

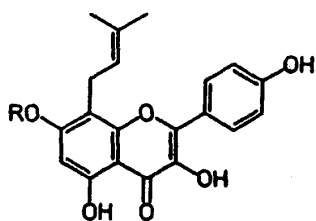
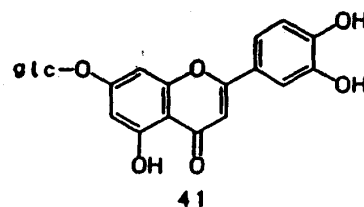


13 R= C

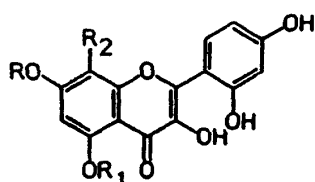




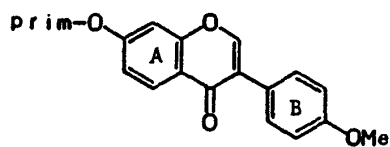
- 38  $R_1 = \text{glc-rham}$  sophoraflavone A  
 39  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{glc}$  sophoraflavone B  
 40  $R_1 = \text{glc-xyl}$  sophoraflavone C



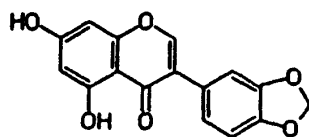
- 42  $R = \text{H}$   
 43  $R = \text{Me}$



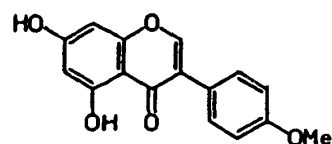
- 44  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{A}$   
 45  $R_2 = \text{H}, R_2 = \text{B}$



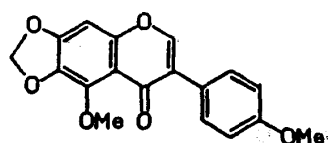
46 kushenol O



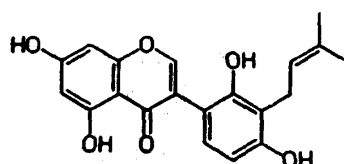
47



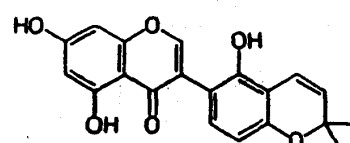
48 biochanin A



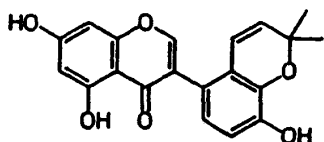
49 irisolidone



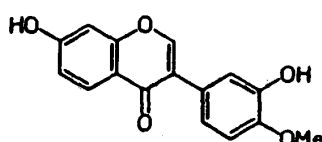
50 licoisoflavone A



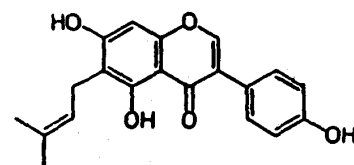
51 licoisoflavone B



52 sophoraisoflavone A

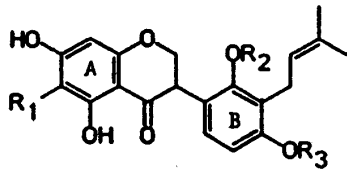


53 calycosin



54 wighteone

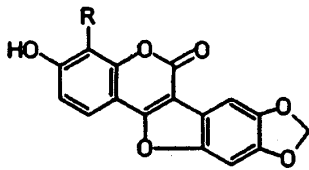




55  $R_1=R_2=R_3=H$  sophoraisoflavanone A

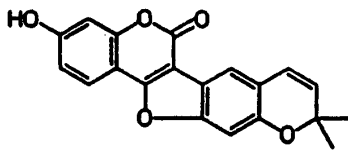
56  $R_1=C, R_3=H, R_2=Me$  isosophoranone

57  $R_1=C, R_2=H, R_3=Me$  sophoraisoflavanone B

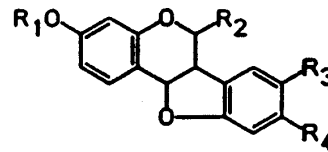


58  $R=H$  medicagol

59  $R=Me$  sophoracoumestan B



60 sophoracoumestan A



61  $R_1=R_2=H, R_3+R_4=OCH_2O$  maackiain

62  $R_1=glc, R_2=H, R_3+R_4=OCH_2O$  triflorrhizin

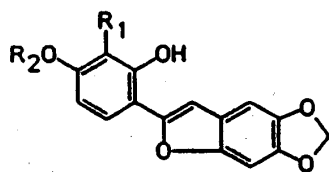
63  $R_1=glc-Ac, R_2=H, R_3+R_4=OCH_2O$

64  $R_1=R_3=H, R_2=R_4=OMe$  sophoracarpan A

65  $R_1=H, R_2=OMe, R_3+R_4=OCH_2O$

66  $R_1=Me, R_2=H, R_3+R_4=OCH_2O$

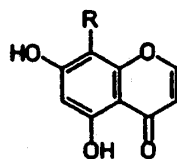
67  $R_1=R_2=H, R_3=OMe, R_4=OH$  kushenin



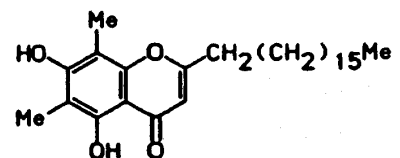
68  $R_1=R_2=H$

69  $R_1=H, R_2=Me$

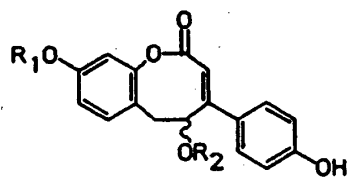
70  $R_1=OMe, R_2=H$



71  $R=D$



72



73  $R_1=R_2=H$  puerol A

74  $R_1=Me, R_2=H$  puerol B

75  $R_1=Me, R_2=glc$  sophoroside A

## 引用文献

- 1) 中薬大事典, Vol. 1, p. 583, 964 上海科学技術出版社・小学館編 (1985).
- 2) P. C. Tsoong, C. Y. Ma, *Acta Phytotaxonomica Sinica*, **19**, 1 (1981).
- 3) P. C. Tsoong, C. Y. Ma, *Acta Phytotaxonomica Sinica*, **19**, 143 (1981).
- 4) C. Y. Ma, *Acta Phytotaxonomica Sinica*, **20**, 465 (1982).
- 5) 例えば, S. Okuda, I. Murakoshi, H. Kamata, Y. Kashida, J. Haginiwa, K. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 482 (1965).
- 6) M. Komatsu, T. Tomimori, K. Hatayama, Y. Makiguchi, N. Mikuriya, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1299 (1969).
- 7) M. Komatsu, T. Tomimori, K. Hatayama, Y. Makiguchi, N. Mikuriya, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1302 (1969).
- 8) M. Komatsu, T. Tomimori, K. Hatayama, Y. Makiguchi, N. Mikuriya, *Chem. Pharm. Bull.*, **18**, 602 (1970).
- 9) M. Komatsu, T. Tomimori, K. Hatayama, Y. Makiguchi, N. Mikuriya, *Chem. Pharm. Bull.*, **18**, 741 (1970).
- 10) K. Kyogoku, K. Hatayama, S. Yokomori, M. Shio, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1192 (1973).
- 11) K. Hatayama, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2126 (1971).
- 12) L. J. Wu, T. Miyase, A. Ueno, M. Kuroyanagi, T. Noro, S. Fukushima, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3231 (1985).
- 13) K. Kyogoku, K. Hatayama, K. Suzuki, S. Yokomori, K. Maejima, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1771 (1973).
- 14) M. Komatsu, I. Yokoe, Y. Shirataki, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 3863 (1978).
- 15) Y. Shirataki, M. Endo, I. Yokoe, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2859 (1983).
- 16) Y. Shirataki, I. Yokoe, M. Endo, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 444 (1985).
- 17) 呉 立軍, 宮瀬敏男, 上野 明, 黒柳正典, 野呂忠敬, 福島清吾, 薬誌, **105**, 736 (1985).
- 18) Y. Shirataki, I. Yokoe, M. Noguchi, Y. Tomimori, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2220 (1988).
- 19) 白瀧義明, 野口真美, 横江一朗, 小松曼着, 日本生薬学会第35周年会(新潟)講演要旨集, p. 44 (1988).
- 20) T. Saitoh, T. Kinoshita, S. Shibata, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 252 (1976).
- 21) M. O. da S. Pereira, E. C. Fantine, J. R. de Sousa, *Phytochemistry*, **21**, 488 (1982).
- 22) Y. Shirataki, M. Komatsu, I. Yokoe, A. Manaka, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3033 (1981).
- 23) 呉 立軍, 宮瀬敏男, 上野 明, 黒柳正典, 野呂忠敬, 佐々木 查, 薬誌, **105**, 1034 (1985).
- 24) 呉 立軍, 宮瀬敏男, 上野 明, 黒柳正典, 野呂忠敬, 佐々木 查, 薬誌, **106**, 106 (1986).
- 25) F. D. Manache, G. D. Monache, G. B. Marini-Bettolo, *Gazz. Chim. Ital.*, **106**, 935 (1976).
- 26) Y. Shirataki, I. Yokoe, M. Komatsu, *J. Nat. Prod.*, **49**, 645 (1986).
- 27) 中沖太七郎, 森田直賢, 基常弘晃, 開 昭夫, 武内哲夫, 薬誌, **75**, 172 (1955).
- 28) 小松曼着, 富森 毅, 畑山勝男, 御厨直子, 薬誌, **90**, 463 (1970).

- 19) 例えば, M. Mizuno, M. Iinuma, T. Tanaka, N. Sakakibara, T. Fujikawa, S. Hanioka, Y. Ishida, X. S. Liu, H. Mura, *Phytochemistry*, **27**, 3645 (1988).
- 30) 小松曼者, 横江一朗, 白瀧義明, 薬誌, **96**, 254 (1976).
- 31) 木下武司, 市瀬浩志, 高橋知穂, 三川 潮, 日本生薬学会第33回年会(埼玉)講演要旨集, p. 23 (1986).
- 32) G. D. Monache, F. D. Monache, G. B. Marini-Bittolo, *Gazz. Chim. Ital.*, **107**, 189 (1977).
- 33) M. Komatsu, I. Yokoe, Y. Shirataki, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 532 (1981).
- 34) M. Komatsu, I. Yokoe, Y. Shirataki, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 2069 (1981).
- 35) M. Komatsu, I. Yokoe, Y. Shirataki, J. Chen, *Phytochemistry*, **15**, 1089 (1976).
- 36) M. Komatsu, I. Yokoe, Y. Shirataki, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1274 (1978).
- 37) T. Miyase, A. Ueno, S. Fukushima, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 2205 (1981).
- 38) N. Muangnoicharoen, A. W. Frahm, *Phytochemistry*, **20**, 291 (1981).
- 39) P. M. Dewick, J. L. Ingham, *Phytochemistry*, **20**, 289 (1981).
- 40) A. Braga de Oliveira, M. I. L. M. Madruga, O. R. Gottlieb, *Phytochemistry*, **17**, 539 (1978).
- 41) A. Banerji, V. V. S. Murti, T. R. Seshadri, *Curr. Sci.*, **34**, 431 (1965).
- 42) A. Ueno, K. Hirakawa, S. Fukushima, T. Toro, K. Morinaga, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 2047 (1978).
- 43) Y. Shirataki, Y. Tagaya, I. Yokoe, M. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 1637 (1987).
- 44) J. Kinio, J. Furusawa, T. Nohara, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6101 (1985).
- 45) 小松曼者, 富森 毅, 畑山勝男, 牧口裕貴子, 薬誌, **90**, 459 (1970).
- 46) R. Kojima, S. Fukushima, A. Ueno, Y. Saiki, *Chem. Pharm. Bull.*, **18**, 2555 (1970).
- 47) 立藤智基, 梅原 薫, 宮瀬敏男, 黒柳正典, 野呂忠敬, 上野 明, 滝 孝夫, 日本生薬学会第35回年会(新潟) p. 162 (1988).