薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
108 (5) 417-421 (1988)

シダ類の化学とケモタキソノミー (第74報¹⁾) ピロウドシダの
新 Flavanone 配糖体について

堀 一之,^{a,*} 佐武紀子,^a 斎木保久,^a 田中信壽,^b
村上孝夫,^b 陳 秋明^c

神戸学院大学薬学部,^a 東京理科大学薬学部,^b 清華大学化学系^c

Chemical and Chemotaxonomical Studies of Filices. LXXIV.¹⁾ The Novel
Flavanone Glycosides of *Pyrrosia linearifolia* (HOOK.) CHING

KAZUYUKI HORI^{*,a} TOSHIKO SATAKE,^a YASUHISA SAIKI,^a
NOBUTOSHI TANAKA,^b TAKAO MURAKAMI,^b
and CHIU-MING CHEN^c

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe-Gakuin University,^a Ikawadani-machi,
Arise, Nishi-ku, Kobe, 673, Japan, Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Sciences University of Tokyo,^b Funakawara-machi, Shinjuku-ku,
Tokyo, 162, Japan and Department of Chemistry, National Tsing
Hua University,^c Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan China

(Received December 9, 1987)

From the fronds of *Pyrrosia linearifolia* (HOOK.) CHING, two new flavanone glycosides, named pyrraside A and B, were isolated. Their structures were determined as 7-O-[β -D-apio-D-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-2R-eriodictyol and 7-O-[β -D-apio-D-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-2R-naringenin, respectively, on the basis of spectral data and chemical reactions. Their yields from the dried fronds were amounted to be 2.5%.

Keywords—*Pyrrosia linearifolia*; flavanone glycoside; apiosylglucoside; pyrraside A; pyrraside B; fern; chemotaxonomy

ピロウドシダ *Pyrrosia linearifolia* (HOOK.) CHING は狭義ウラボシ科 (Polypodiaceae) に属する小型のシダで、ノキシノブ属 *Lepisorus* CHING に似ているが、ヒトツバ属 *Pyrrosia* MIRBEL の特徴である星状毛によって葉面が被われている。本邦、朝鮮、台湾、中国 (雲南、貴州、東北地方) に分布し、^{2,3)} 山地の岩上に生育する。ヒトツバ属は熱帯を中心に南北両半球にわたって広く分布して約 100 種が⁴⁾ 知られているが、その形状は多様で極端なものは異属的に見える。すなわち、この属の基準種のヒトツバ *P. linga* FARW. では葉が大きく、子のう群は円形で、葉裏の全面か一部を占める。一方、ピロウドシダでは葉も小さく、子のう群は円形ではあるが、中軸に対し両側に一列に離れて付く。そのため Nakai⁵⁾ は本種のみを分け、ピロウドシダ属 *Neoniphopsis* NAKAI を立てたが一般には認められていない。また、中国ではヒトツバ属のシダは石韋の名で、利尿、解熱、鎮痛などの目的に使用されるが、⁶⁾ その成分研究は、見るべきものはない。

今回、徳島県那賀郡木頭村高瀬峡で採集したピロウドシダ乾燥全草について成分検索を行い、新規 flavanone 配糖体 2 種類 (I, II) を単離した。本報ではこれらの構造について報告する。

化合物 I は $[\alpha]_D^{25} -80.6^\circ$ の淡黄色無晶形粉末として得られ、赤外吸収 (IR) スペクトル及び種々のソフト試薬を用いた紫外線吸収 (UV) スペクトルの解析⁷⁾ より、B 環に遊離の *o*-diol を有する flavanone の配糖体と考えられる。またプロトン核磁気共鳴 (¹H-NMR) スペクトルからは 2 つの anomeric proton (δ 4.82, 1H, d, $J=2.2$ Hz, δ 4.98, 1H, d, $J=7.6$ Hz) のシグナルが観測されることから、2 種の糖からなる二糖の配糖体と推測される。一方、炭素 13 核磁気共鳴 (¹³C-NMR) スペクトルにおいては anomer を除く糖部分に triplet のシグナルが 3 つ (δ 63.43, 67.31, 73.33) 及び singlet のシグナル (δ 78.19) が観測されるので通常の糖では説明が付かない。H-H

COSY スペクトルを測定したところ、一方の anomeric proton である δ 4.82 と coupling している δ 3.74 の 2 位の proton はほかに coupling が見られないことから、この糖の 3 位は 4 級炭素と考えられ、分枝糖の apiose を推定すると ^{13}C -NMR の triplet の数も一致する。そこで I を 3% HCl を用い加水分解したところ、genin としては (–)-2*R*-eriodictyol (III) が得られ、糖は D-glucose と D-apiose が各 1 分子であることが判明した。また、糖の結合位置については UV スペクトルにおいて、NaOAc 及びその後のホウ酸添加によって I では band II の極大吸収がシフトせず、genin の III で

は明らかなシフトが観測されること、及び I と III の ^{13}C -NMR スペクトル (Table I) で 4 位のカルボニル炭素の chemical shift に大きな高磁場 shift⁷⁾が見られないことから、糖は 7 位に結合することが分かった。また glucose の 6 位に帰属されるシグナルが低磁場に観測されることから apiose は glucose の 6 位に結合しているものと推測したが、以下の反応によって、すなわち、I を箱守法で完全 methyl 化後、methanolysis した糖部分のガスクロマトグラフィー (GLC) 分析によって methyl 2,3,4-tri-*O*-methylapioside と methyl 2,3,4-tri-*O*-methylglucoside

Fig. 1

TABLE I. ^{13}C -NMR Chemical Shifts of I, II, III and VI (δ , in $\text{DMSO}-d_6$)

C-Atom	I (100 MHz)	II (100 MHz)	III (25 MHz) ¹¹⁾	IV (25 MHz) ¹¹⁾
2	78.52d	78.67d	78.4	78.4
3	42.10t	42.15t	42.2	42.0
4	196.87s	196.95s	196.0	196.2
5	162.94s	162.95s	163.6	163.6
6	96.29d	96.49d	95.9	95.9
7	165.07s	165.11s	166.7	166.6
8	95.42d	95.44d	95.1	95.0
9	162.53s	162.63s	162.9	162.9
10	103.27s	103.27s	101.8	101.7
1'	129.16s	128.53s	129.7	128.9
2'	114.26d	128.23d	114.5	128.2
3'	145.06s	115.14d	145.3	115.2
4'	145.62s	157.64s	145.7	157.8
5'	115.30d	115.14d	115.6	115.2
6'	117.98d	128.23d	117.9	128.2
Glucose ^{a)}				
1''	99.40d	99.44d		
2''	72.88d	72.89d		
3''	76.19d	76.23d		
4''	69.61d	69.65d		
5''	75.40d	75.44d		
6''	67.31t	67.36t		
Apiose ^{a)}				
1'''	109.23d	109.26d		
2'''	75.96d	76.00d		
3'''	78.19s	78.53s		
4'''	63.43t	63.52t		
5'''	73.33t	73.37t		

a) Sugar moiety assignments of chemical shifts used C-H COSY and H-H COSY spectrum of I. s=singlet, d=doublet, t=triplet.

を比較同定し, glucose の 6 位に apiose が結合していることを確認した. 更に, I より得られた methyl 2,3,4-tri-*O*-methylapioside を単離してその旋光度 ($[\alpha]_D^{25} -71^\circ$, CHCl_3) から apiose は *D*-furanoside^{8,9)} で β 結合することが分かった. 以上の結果より, I は 7-*O*-[β -*D*-apio-*D*-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranosyl]-2*R*-eriodictyol で, pyrraside A と命名した.

化合物 II は I と同じ淡黄色無晶形粉末で $[\alpha]_D^{25} -65.2^\circ$ である. UV 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは, B 環が *p* 置換すなわち naringenin (IV) が genin と推定される以外は I と非常に類似している. I と同様にその構造を 7-*O*-[β -*D*-apio-*D*-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranosyl]-2*R*-naringenin と決定し pyrraside B と命名した. Table に I, II 及びその genin (III, IV) の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの帰属を示した.

6-Apiosyl glucoside の例としては, 最近, Miyase ら¹⁰⁾によって *Epimedium grandiflorum* var. *thunbergianum* の成分である icaraside D₁ が報告されているが apiose の anomeric proton の $^1\text{H-NMR}$ において I, II と大きな違いが見られる. また, これら I, II を合わせたものの含量は乾燥重量の 2.5% であり, これらの植物生理学的役割及び生物活性も興味深い.

実 験 の 部

使用した機器などについては, 第 72 報¹²⁾を参照. ただし, 60 MHz の $^1\text{H-NMR}$ については日立 R-600 型高分解能核磁気共鳴スペクトル装置を用いて測定し, GLC は日立 163 型ガスクロマトグラフィー装置に日立 833 型クロマトデータ処理機を接続して行った.

抽出・分離 1986 年 7 月, 徳島県那賀郡木頭村高瀬峡で採集した, ピロウドシダの乾燥全草 (480 g) を熱時 MeOH で抽出した (2.2 l $\times$ 4, 各 6 時間). 抽出液を活性炭カラム (活性炭 50 g, 内径 5.5 cm) に通し, MeOH (13 l), 30% CHCl_3 -MeOH (24 l), CHCl_3 (5 l) で順次溶出した. エキス溶出液を減圧下, 溶媒を留去し (ca. 100 g) シリカゲル 200 g にまぶし, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 300 g, 展開溶媒: CHCl_3 -MeOH- H_2O 15:5:1) で粗精製の後, セルロースカラムクロマトグラフィー (Avicel, Merck, Art. 2331, 展開溶媒: MeOH), Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: MeOH) 及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーの繰り返しにより, I (7.64 g), II (4.38 g) を得た.

I (Pyrraside A)—mp 119–121°C の淡黄色無晶形粉末. $[\alpha]_D^{25} -80.6^\circ$ ($c=2.40$, MeOH). *Anal.* Calcd $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$: C, 53.61; H, 5.19. Found: C, 52.61; H, 5.36 (吸湿性). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600–3200 (br), 1642, 1578, 1524, 1500, 1354, 1294, 1200, 1174, 1064, 826, 766. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 282 (4.41), 330 (3.90), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm: 286, 353 (添加直後) 286, 386, 450 (添加 10 分後), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 306, 375, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 304, 372, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 285, 329, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 285, 328. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.75 (1H, dd, $J=3.1, 17.1$ Hz, 3_β-H), 3.10–3.86 (8H, m, sugar protons), 3.27 (1H, dd, $J=12.7, 17.1$ Hz, 3_α-H , overlapped), 3.60 (1H, d, $J=9.3$ Hz, apiose 4'''- $\beta\text{-H}$, overlapped), 3.74 (1H, d, $J=2.2$ Hz, apiose 2'''-H, overlapped), 3.90 (1H, d, $J=9.3$ Hz, apiose 4'''- $\alpha\text{-H}$), 4.82 (1H, d, $J=2.2$ Hz, apiose 1'''-H), 4.98 (1H, d, $J=7.6$ Hz, glucose 1''-H), 5.44 (1H, dd, $J=3.1, 12.7$ Hz, 2-H), 6.16 (2H, br s, 6-H, 8-H), 6.77 (2H, br s, 5'-H, 6'-H), 6.90 (1H, s, 2'-H). $^{13}\text{C-NMR}$: Table I 参照.

I の酸加水分解 I (300 mg) を 3% HCl に溶かし, 30 分加熱還流した. 冷後反応液をろ過し MeOH- H_2O より結晶化させ eriodictyol (38 mg) を得た. 淡褐色針状晶. dec. 258–260°C. $[\alpha]_D^{25} -10.8^\circ$ ($c=1.2$, MeOH). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600–3000 (br), 1640, 1620, 1520, 1446, 1344, 1284, 1184, 1164, 1014, 952. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 288 (4.81), 330^{sh} (4.23), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm: 246, 323, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 308, 378, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 309, 368, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 286^{sh}, 324, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 286, 334^{sh}. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 2.91 (1H, dd, $J=3.1, 17.1$ Hz, 3_β-H), 3.30 (1H, dd, $J=12.7, 17.1$ Hz, 3_α-H), 5.48 (1H, dd, $J=3.1, 12.7$ Hz, 2-H), 6.37 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 6-H), 6.46 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 7.09 (1H, dd, $J=2.1, 8.1$ Hz, 6'-H), 7.28 (1H, d, $J=8.1$ Hz, 5'-H), 7.53 (1H, d, $J=2.1$ Hz, 2'-H). ろ液は氷水に溶かし *n*-BuOH で抽出し I を回収し (180 mg), 水層をアンバーライト IRA-45 (^-OH form) で中和した後, 一部を減圧下, 水を留去し TMS-HT (東京化成製) でトリメチルシリル (TMS) 化し, GLC 分析により apiose, glucose の存在を確認した (glass capillary column, 25 m $\times$ 0.25 mm i.d., OV-1701 Bonded, ガスクロ工業製, column temp. 170°C). t_R 3.83, 4.59, 9.81, 14.40 min (TMS-apiose 3.83, 4.59 min, TMS-glucose 9.81, 14.40 min, 糖の構成比率は面積比では 1:1) また, 残りの水層部は逆相シリカゲルカラムクロマトグラフィー (YMC-GEL, ODS 60Å 230–70 mesh, 展開溶媒 MeOH- H_2O 2:1) により apiose, glucose をそれぞれ単離し, その旋光度を測定した. Apiose $[\alpha]_D^{25} +8.3^\circ$ ($c=0.24$, H_2O), glucose

$[\alpha]_D^{25} + 42.2^\circ$ ($c=0.31$, H_2O).

I の完全 Methyl 化及び Methanolysis I (200 mg) の無水 dimethyl sulfoxide (DMSO, 1 ml) 溶液を, N_2 気流下, NaH (abt. 50%, 200 mg) に DMSO (2 ml) を加え, 2 時間 $60^\circ C$ で攪拌して作製した methylsulfinyl carbanion 溶液中に, 徐々に滴下し, 室温で 30 分攪拌した後, CH_3I (2 ml) を水冷しながら, $30^\circ C$ を上回らないように滴下し, 遮光下, 室温 ($23^\circ C$) で 1 時間攪拌の後, 反応液を氷水 (30 ml) にあけ, ether (30 ml $\times$ 3) で抽出した. Ether 層は 5% $Na_2S_2O_8$ 水溶液, 飽和食塩水で順次洗浄後 $MgSO_4$ で乾燥させ, 減圧下溶媒を留去した. 残渣はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: *n*-hexane-acetone 系) で精製し IR スペクトル ($CHCl_3$, 溶液法) で水酸基の消失を確認し, 無水 MeOH と acetyl chloride より調製した 7% HCl-MeOH 試液に溶解させ N_2 気流下 30 分加熱還流した. 反応液は, 冷後炭酸銀で中和し, 遠心分離で不溶物を除去後, 溶媒を減圧下留去した. 得られた生成物 (145 mg) のうち, 一部を, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: *n*-hexane-acetone 系) により, methyl 2,3,4-tri-*O*-methyl- β -D-apioside を単離し, 旋光度を測定した. $[\alpha]_D^{25} - 71^\circ$ ($c=0.10$, $CHCl_3$) なお, rutin 及び 4'-*O*-[β -D-apio-D-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl]liquiritigenin⁸⁾ についても同様の反応を行い, それぞれ相当する methyl 化糖分画を得, それぞれ *n*-hexane-EtOAc (40:1) に溶解させ, Sep Pak Silica (Waters 社製) を通して前処理の後 GLC 分析を行い, I の methyl 化糖は methyl 2,3,4-tri-*O*-methylapioside と methyl 2,3,4-tri-*O*-methylglucoside であることを確認した (glass capillary column, 25 m $\times$ 0.25 mm i.d., OV-1 Bonded, ガスクロ工業製, column temp. 100— $150^\circ C$, $5^\circ C/min$ 昇温) I の methyl 化糖の t_R 4.71, 7.40, 8.31 min, rutin の methyl 化糖 (methyl 2,3,4-tri-*O*-methylrhamnoside, methyl 2,3,4-tri-*O*-methylglucoside) の t_R 4.44, 4.84, 7.40, 8.31 min, 4'-*O*-[β -D-apio-D-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl]liquiritigenin の methyl 化糖 (methyl 2,3,4-tri-*O*-methylapioside, methyl 3,4,6-tri-*O*-methylglucoside) の t_R 4.71, 8.12 min.

II (Pyrroside B)—淡黄色無晶形粉末. mp $111-113^\circ C$. $[\alpha]_D^{25} - 65.2^\circ$ ($c=1.85$, MeOH). Anal. Calcd $C_{26}H_{30}O_{14}$: C, 55.12; H, 5.34. Found: C, 54.23; H, 5.63 (吸湿性). IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3650—3100 (br), 1642, 1576, 1520, 1448, 1376, 1348, 1298, 1270, 1200, 1064, 1020, 834. UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$ (log ϵ): 283 (4.55), 328 (3.88), $\lambda_{max}^{MeOH+NaOMe} nm$: 284, 364 (添加直後) 284^{sh}, 413 (添加 10 分後), $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3} nm$: 306, 366, $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3/HCl} nm$: 306, 766, $\lambda_{max}^{MeOH+NaOAc} nm$: 284, 332^{sh}, $\lambda_{max}^{MeOH+NaOAc/H_3BO_3} nm$: 284, 329.^{sh} ^1H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.75 (1H, dd, $J=3.1, 17.1$ Hz, 3_β -H), 3.10—3.86 (8H, m, sugar protons), 3.27 (1H, dd, $J=12.7, 17.1$ Hz, 3_α -H, overlapped), 3.60 (1H, d, $J=9.4$ Hz, apiose 4'' β -H, overlapped), 3.74 (1H, d, $J=2.2$ Hz, apiose 2'''-H, overlapped), 3.89 (1H, d, $J=9.4$ Hz, apiose 4'' α -H), 4.82 (1H, d, $J=2.2$ Hz, apiose 1'''-H), 4.98 (1H, d, $J=7.6$ Hz, glucose 1''-H), 5.48 (1H, dd, $J=3.1, 12.7$ Hz, 2-H), 6.14—6.17 (2H, m, 6-H, 8-H), 6.80 (2H, d, $J=7.7$ Hz, 3'-H, 5'-H), 7.33 (2H, d, $J=7.7$ Hz, 2'-H, 6'-H). $^{13}C-NMR$: Table I 参照.

II の酸加水分解 II (300 mg) も I 同様の実験を行い, genin として, MeOH- H_2O より結晶化させた naringenin (47 mg) を得た. 淡褐色板状晶. mp $248-251^\circ C$ $[\alpha]_D^{25} - 11.5^\circ$ ($c=0.8$, MeOH). IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3600—3000 (br), 1634, 1604, 1520, 1498, 1464, 1422, 1388, 1340, 1314, 1250, 1180, 1158, 1066, 834. UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$ (log ϵ): 288 (4.87), 325^{sh} (4.28), $\lambda_{max}^{MeOH+NaOMe} nm$: 244, 323, $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3} nm$: 309, 370, $\lambda_{max}^{MeOH+AlCl_3/HCl} nm$: 308, 368, $\lambda_{max}^{MeOH+NaOAc} nm$: 284^{sh}, 324, $\lambda_{max}^{MeOH+NaOAc/H_3BO_3} nm$: 290, 331^{sh}. ^1H-NMR (60 MHz, C_6D_5N) δ : 2.81 (1H, dd, $J=4.2, 17.0$ Hz, 3_β -H), 2.93 (1H, dd, $J=11.6, 17.0$ Hz, 3_α -H), 5.49 (1H, dd, $J=4.2, 11.6$ Hz, 2-H), 6.36 (1H, d, $J=1.9$ Hz, 6-H), 6.45 (1H, d, $J=1.9$ Hz, 8-H), 7.18 (2H, d, $J=9.0$ Hz, 3'-H, 5'-H), 7.53 (2H, d, $J=9.0$ Hz, 2'-H, 6'-H). また糖部分についても同様の実験により I と同じ構成糖であることが判明した. また完全 methyl 化及び methanolysis についても II (200 mg) を I に準拠して反応させたところ, すべて同じ結果となった.

謝辞 本研究にあたり, 貴重な 4'-*O*-[β -D-apio-D-furanosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl]liquiritigenin のサンプルを御恵与下さいました大阪大学薬学部 北川 勲先生に深謝いたします. また NMR スペクトルを測定していただいた神戸学院大学薬学部中央測定室 斎藤雅子氏, 元素分析の労をとっていただいた静岡県立大学薬学部 総合研究センター 北村久代氏及び実験に協力いただいた 堀田尚見氏に深謝いたします.

引用文献

- 1) 第 73 報: H. Wada, H. Fujita, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 4757 (1987).
- 2) 田川基二, “原色日本羊歯植物図鑑,” 保育社, 大阪, 1959, p. 160.
- 3) 中国科学院植物研究所, “中国高等植物図鑑, 第 1 冊,” 科学出版社, 北京, p. 267.
- 4) R. E. Holttum, “A Revised Flora of Malaya vol. II,” Government Printing Office, Singapore, 1968,

- p. 141.
- 5) T. Nakai, *Bot. Mag. Tokyo*, **42**, 217 (1928).
 - 6) T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer Verlag, Berlin, 1970, pp. 165—174.
 - 7) K. R. Markham, B. Teranai, R. Stanley, H. Geiger, T. J. Mabry, *Tetrahedron*, **34**, 1389 (1978).
 - 8) S. Yahara, I. Nishioka, *Phytochemistry*, **23**, 2108 (1984); T. Nakanishi, A. Inada, K. Kambayashi, K. Yoneda, *ibid.*, **24**, 339 (1985).
 - 9) D. H. Ball, F. H. Bisett, I. L. Klundt, L. Long Jr., *Carbohydr. Res.*, **17**, 165 (1971).
 - 10) T. Miyase, A. Ueno, N. Takizawa, H. Kobayashi, H. Oguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 3713 (1987).
 - 11) J. B. Harbone, T. J. Mabry, "The Flavonoids; Advance in Research," Chapman and Hall, London, 1982, p. 114, 117.
 - 12) 堀 一之, 佐武紀子, 山口ひろみ, 斎木保久, 村上孝夫, 陳 秋明, 藥誌, **107**, 774 (1987).