

カナクギノキ *Lindera erythrocarpa* MAKINO の成分研究 (第2報<sup>1)</sup>)  
果実フラボン類のマスマスペクトルについて

劉 勝彦, 高井 誠, 荻原幸夫  
名古屋市立大学薬学部<sup>2)</sup>

Studies on the Constituents of *Lindera erythrocarpa* MAKINO. II.<sup>1)</sup>  
Mass Spectrometry of the Flavonoids from the Fruits

SHENG-YIEN LIU, MAKOTO TAKAI and YUKIO OGIHARA  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University<sup>2)</sup>

(Received November 19, 1975)

The mass spectra of the flavonoids and their derivatives, isolated from the fruits of *Lindera erythrocarpa* MAKINO were examined to elucidate their fragmentation pattern.

Electron impact reaction easily converted quinochalcones, the precursor of cyclopentenedione derivatives (A-norchalcone), to cyclopentenedione derivatives by decarboxylation.

前報<sup>1)</sup>において著者らは、岐阜県の一部で民間薬として使用されているカナクギノキ *Lindera erythrocarpa* MAKINO (Lauraceae) の果実の成分をしらべ、数種の興味あるフラボン類を得たことを報告した。今回はこれらフラボン類およびその誘導体のマスマスペクトルを測定し、開裂様式を完全に解析し得たので報告する。なお測定に使用した化合物は Chart 1 にまとめてあるが、化合物のナンバーリングについてはフラボノイドとして統一するため、原著者<sup>3-5)</sup> と異なった方法で行なった。

#### 誘導体

Methyl-pedicinin (III) および pedicinin (IV) は Sharma ら<sup>6)</sup> の方法と異なり、生合成的見地から、カナクギノキ果実に共存する kanakugiol (I) を酸化することにより得た。Linderone (V) から誘導した demethyl-linderone (VII)<sup>7)</sup> を常法により重ヨードメチルで重メチル化することにより、*d*<sub>3</sub>-linderone (VIII), *d*<sub>6</sub>-methyl-linderone (IX) および既知化合物と一致しない色素 (XVII) を微量ながら得た。Ethyllinderone (X) および ethyllucidone (XIV) は V および lucidone (XII) をヨードエチル酸化銀で常法どおり処理して得たが、これらはいずれも新化合物である。なお他の誘導体については実験の部を参照されたい。

#### Quinochalcone のマスマスペクトル

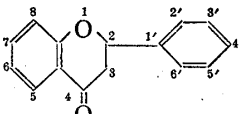
Lee ら<sup>7)</sup> は quinochalcone から合成的に linderone (V), methyl-linderone (VI) を誘導し、A-norchalcone の一種である cyclopentenedione 誘導体の前駆物質として quinochalcone を提唱した。著者らは kanakugiol (I) から quinochalcone である methyl-pedicinin (III), pedicinin (IV) を合成しマスマスペクトルを測定したところ、分子イオンピークを除いて、対応する cyclopentenedione の V および demethyl-linderone (VII) と一致する開

1) 第1報：劉 勝彦, 荻原幸夫, 薬誌, 95, 1114 (1975).

2) Location: 3-1, Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya.

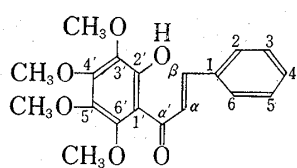
3) A.K. Kiang, H.H. Lee, K.Y. Sim, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4338.

4) H.H. Lee, *Tetrahedron Letters*, 40, 4243 (1968).

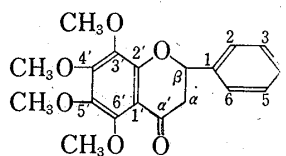
5) フラボン類は一般に  が用いられるが、本稿ではカルコン類に準じた。

6) V. Sharma, S. Siddiqui, *J. Indian Chem. Soc.*, 1939, 1.

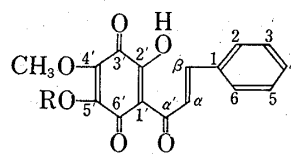
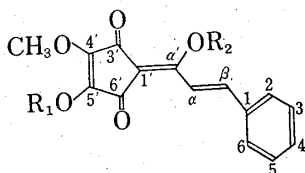
7) H.H. Lee, C.H. Tan, *J. Chem. Soc.(C)*, 1967, 1583.



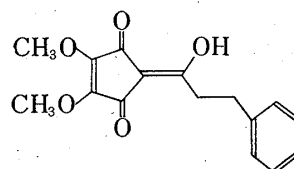
I : kanakugiol



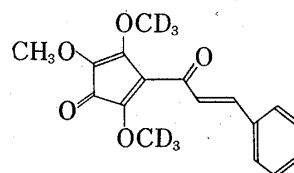
II : kanakugin

III : methylpedicinin R=CH<sub>3</sub>  
IV : pedicinin R=H

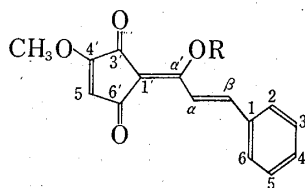
- |  |   |
|--|---|
| V : linderone                              | R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =H                             |
| VI : methylinderone                        | R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>                                 |
| VII : demethylinderone                     | R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =H   |
| VIII : <i>d</i> <sub>3</sub> -linderone    | R <sub>1</sub> =CD <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =H                             |
| IX : <i>d</i> <sub>6</sub> -methylinderone | R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =CD <sub>3</sub>                                 |
| X : ethylinderone                          | R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| XI : <i>d</i> <sub>1</sub> -linderone      | R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =D                             |



XVI : dihydrolinderone



XVII



- |                                      |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| XII : lucidone                       | R=H                             |
| XIII : methylucidone                 | R=CH <sub>3</sub>               |
| XIV : ethylucidone                   | R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| XV : <i>d</i> <sub>1</sub> -lucidone | R=D                             |

Chart 1

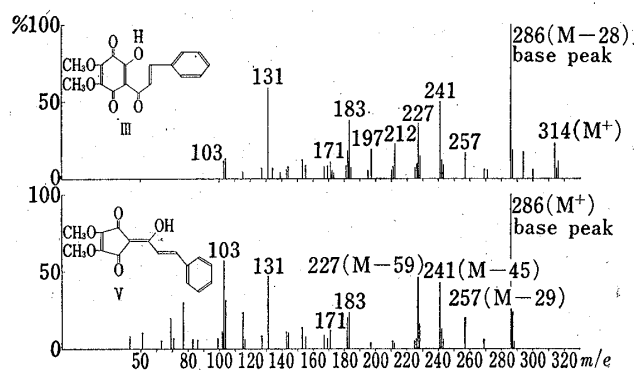


Fig. 1. Mass Spectra of Methylpedicinin and Linderone

裂様式が観測された (Fig. 1). この事実は電子衝撃により脱カルボニルが容易に起こり, V および VII が生成していると思われる. しかし各フラグメントでの特徴的な違いは, III においては *m/e* 212, 197, IV においては *m/e* 198, 183 の各ピークの相対強度が強いことである. このことは quinochalcone のフラグメントに V および VII を生成するフラグメントと同時に, Chart 2 に示すように C- $\alpha$ -C- $\alpha$  結合の開裂の際,  $\beta$  位の水素が転移し, アセチレン誘導体を失って *m/e* 212 および *m/e* 198 のイオンを与え, 次にメチルを失って *m/e* 197, 183 のイオン

を与えるフラグメントが存在していることを示している.

#### Cyclopentenone 誘導体のマスペクトル (M-29) ピーク

Linderone (V), lucidone (XII) のマスペクトルにおいて, 最も特徴的なピークは (M-29) ピークである. このピークは引続き CH<sub>2</sub>O 分子を失ない (M-59) ピークを与える. (M-28) ピークが存在しないことは M<sup>+</sup> イオン

TABLE I. Fragment Ions of Cyclopentenedione Derivatives

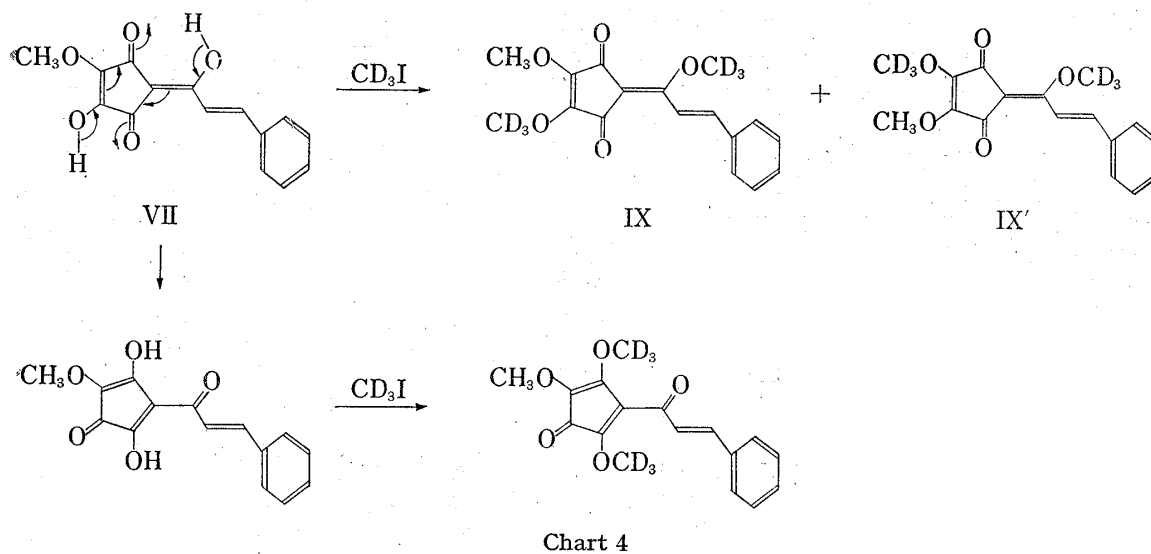
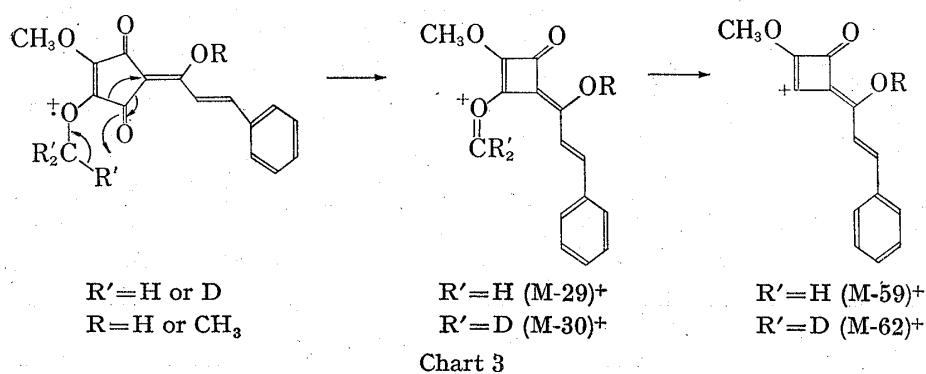
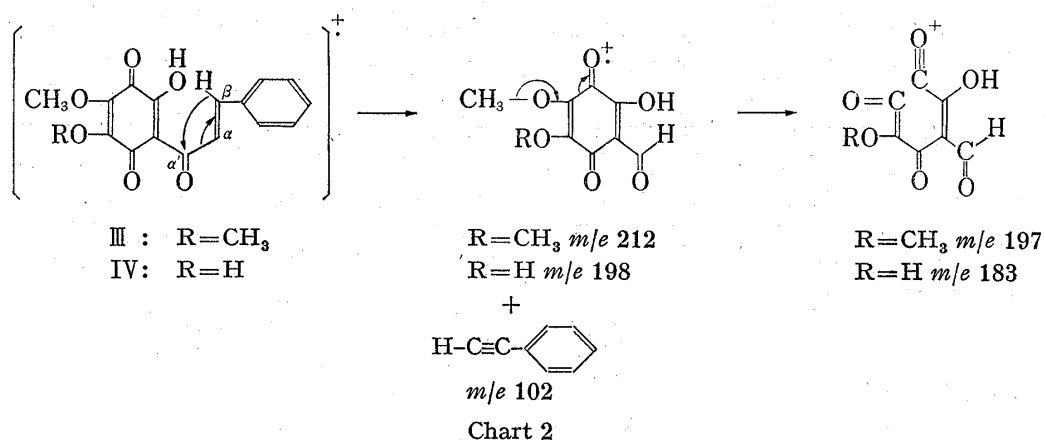
Compound	V		VI		VII		VIII		IX	
	$m/e$	%	$m/e$	%	$m/e$	%	$m/e$	%	$m/e$	%
M <sup>+</sup>	286	100	300	68	272	100	289	100	306	79
M-15	—	—	285	7	—	—	—	—	—	—
M-17	269	6	—	—	255	17	272	16	—	—
M-18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-29	257	20	271	27	243	12	260	19	277	22
M-31	—	—	269	100	—	—	—	—	—	—
M-34	—	—	—	—	—	—	—	—	272	100
M-43	—	—	257	27	—	—	—	—	—	—
M-45	241	43	—	—	227	49	244	61	—	—
M-46	—	—	—	—	—	—	—	—	260	19
M-57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-59	227	46	241	66	213	12	230	22	—	—
M-61	—	—	—	—	—	—	228	20	—	—
M-62	—	—	—	—	—	—	—	—	244	39
ion a	171	12	185	51	171	10	171	21	188	29
$m/e$ 131	—	48	—	12	—	52	—	55	—	6
$m/e$ 103	—	57	—	27	—	34	—	16	—	3

Compound	X		XI		XII		XIII		XI	
	$m/e$	%	$m/e$	%	$m/e$	%	$m/e$	%	$m/e$	%
M <sup>+</sup>	314	100	287	100	256	39	270	97	284	43
M-15	—	—	—	—	241	10	255	26	269	4
M-17	—	—	—	—	239	3	—	—	—	—
M-18	—	—	269	7	—	—	—	—	—	—
M-29	285	57	258	25	227	76	241	62	255	100
M-31	—	—	—	—	—	—	239	46	—	—
M-34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-43	271	7	—	—	213	100	227	71	241	23
M-45	269	58	—	—	211	60	—	—	239	28
M-46	—	—	241	44	—	—	—	—	—	—
M-57	257	69	—	—	—	—	—	—	227	69
M-59	255	18	228	59	197	66	211	47	225	21
M-61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ion a	199	23	172	14	171	30	185	98	199	28
$m/e$ 131	—	31 <sup>a)</sup>	—	50	—	95	—	11	—	33 <sup>a)</sup>
$m/e$ 103	—	11	—	57	—	86	—	20	—	13

a) These samples were contaminated with cinnamic acid, produced in this experiment (methylation with  $\text{CH}_3\text{I}-\text{Ag}_2\text{O}$ ).

からの脱カルボニルは水素の引抜きを伴っていることを示している。脱カルボニルが5員環中の3'位のC=Oまたは6'位C=Oから起こることは、methyllinderone (VI), methyllucidone (XIII)にも(M-29)ピークが存在していることから明らかである。残りの水素がどこから失われるかを明らかにするため、種々の重水素誘導体のマススペクトルを検討した。

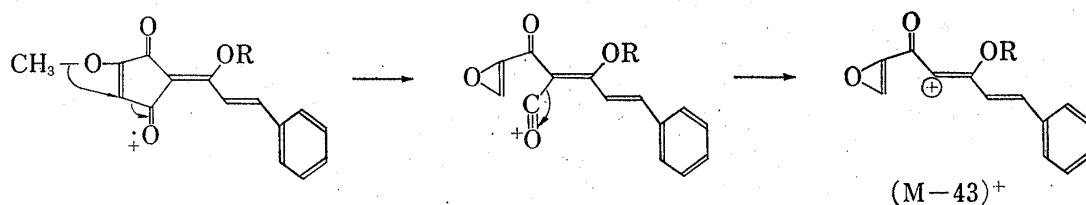
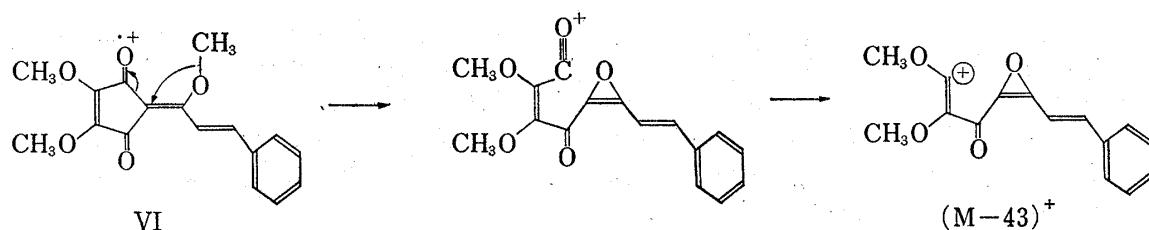
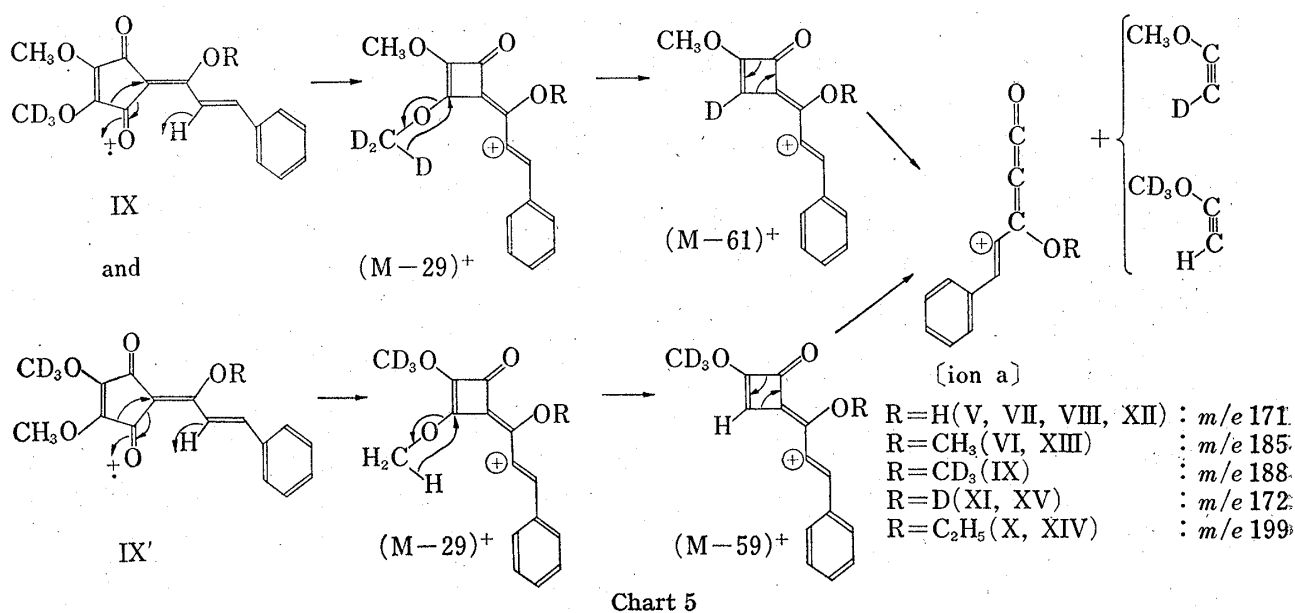
C- $\alpha'$ 位OHからの水素の引抜きの可能性は、Vを重クロロホルム-重水で置換した $d_1$ -linderone (XI)に(M-30)のピークが存在しないことから否定された。C-4'位 $\text{OCH}_3$ またはC-5'位 $\text{OCH}_3$ の水素が関与している機



構は、カルボニルと水素が6員環を形成でき、また (M-59) ピークをよく説明する (Chart 3)。

しかし *d*<sub>3</sub>-linderone (VIII) および *d*<sub>6</sub>-methyllinderone (IX) には (M-30) のピークが存在せず、この機構は否定された。

残る可能性は C=O と 6員環を形成できる二重結合上の C-α 位水素である。このことは、dihydrolinderone (XVI) では (M-29) ピークが消失すること、および *d*<sub>6</sub>-methyllinderone (IX) の異性体 (XVII) のマススペクトルから支持された。すなわちこの異性体は、demethyllinderone (VII) の C-α',5' 位が C=O, C-3', 6' 位が OH 基に異性化した後、重メチル化したものである。この構造は *m/e* 131 ピークが強いこと (後述) から支持される (Chart 4)。



この異性体には (M-29) または (M-30) のピークが存在せず、カルボニルが C- $\alpha$  位水素と 6 員環を形成できる位置にないためと考えられる。

以上のことから (M-29) ピークは脱カルボニルが C- $\alpha$  位水素を引抜いて起こり、引続きメトキシル基が水素を環に与え、CH<sub>2</sub>O 分子となって脱離し、(M-59) ピークを与え、さらにアセチレン誘導体を失って、<sup>8)</sup> それぞれ linderone (V), demethyl linderone (VII), *d*<sub>3</sub>-linderone (VIII), lucidone (XII) では *m/e* 171, methyl linderone (VI), methyl lucidone (XIII) では *m/e* 185, *d*<sub>6</sub>-methyl linderone (IX) では *m/e* 188, ethyl linderone (X), ethyl lucidone (XIV) では *m/e* 199, *d*<sub>1</sub>-linderone (XI), *d*<sub>1</sub>-lucidone (XV) では *m/e* 172 を与える機構が提出される (Chart 5)。

#### (M-43) ピーク

Linderone (V) と lucidone (XII) の最も大きな違いは、(M-43) ピークである。マスナンバー 43 は CH<sub>3</sub>+CO である。このピークは XII に存在して V には存在しない。しかし methyl linderone (VI), methyl lucidone

8) なお *d*<sub>6</sub>-methyl linderone (IX) は二つの isomer の混合物と考えられ、(M-59)(M-CHO-CH<sub>2</sub>O) のフラグメントとともに、(M-61) (M-CHO-CD<sub>2</sub>O) のピークがほぼ 1:1 で存在している、

(XIII) には存在しており, ethyllinderone (X), ethyllucidone (XIV) には  $(M-C_2H_5-CO)=(M-57)$  のピークとして存在する. このことは VI においては脱メチルは C-4' 位または 5' 位のメトキシル基からは起こらず,  $\alpha'$  位メトキシル基から起っていることを示している. すなわち Chart 6 に示すように, C-1'-3' 位の結合の切断と同時に, C- $\alpha'$  位-O-CH<sub>3</sub> 結合がメチルを失わない, C-1' 位に転移し, 次いで脱カルボニルが起こり, (M-43) ピークを与える.

一方 XII には (M-43) ピークが存在し, XIV には (M-43) と (M-57) のピークが共存しており, XII においては脱メチルは C-4' 位メトキシル基からも起っていることを示している. すなわち XII では C-5' 位に置換基がないため, C-4' 位のメトキシル基の酸素と C-5' 位で結合をつくりやすいため, 脱メチルが起こるものと思われる (Chart 7).

#### (M-17), (M-45) ピーク

マスナンバー 45 は, 17+28 すなわち OH+CO で表わされる. VI および XIII では OCH<sub>3</sub>+CO すなわち  $(M-31-28)=(M-59)$  のピークとして現われているので, C- $\alpha'$  位の OR (R=H または CH<sub>3</sub>) の脱離とともに C-1' 位, C-3' 位結合の切断が起こり, (M-17) または (M-31) ピークを与え, 次いで脱カルボニルにより (M-45) または (M-59) ピークを与える. これはさらに *m/e* 155 のピークを与える (Chart 8).

(M-59) のピークは (M-29) の項で説明した (M-29-30) のピークと一致するが, *d*<sub>6</sub>-methyllinderone (IX) で  $(M-OCD_3-CO)=(M-62)$  のピークが存在することから確認できる.

#### *m/e* 131, 103 ピーク

C- $\alpha'$  位が free の水酸基である linderone (V), lucidone (XII), demethyllinderone (VII) および kanakugiol (I), methyl-pedicinin (III), pedicinin (IV) と, C- $\alpha'$  位がメトキシル基となった methyllinderone (VI), methyl-lucidone (XIII) および kanakugin (II) を区別するのは *m/e* 131, 103 のピークである. すなわち C- $\alpha'$  位が free の場合, enol 型が keto 型になり, C- $\alpha'$  位カルボニルの  $\alpha$  開裂により *m/e* 131 のピーク (50% 前後) を与え, さらに脱カルボニルにより *m/e* 103 のピークとなる. 一方, C- $\alpha'$  位がメトキシル基の場合, このような構造がとれず, *m/e* 131 は 10% 程度しか認められない (Chart 9).

#### メタステイブルイオン

少例ではあるが, methyllinderone (VI) において (M-31) のメタステイブルイオンが, *m*\* 241.2 に観測されたが, すべての化合物においてほとんど観測されなかった.

以上カナクギノキフラボン類のマススペクトルの主要なフラグメントを完全に解析し得たことは, 今後この種の化合物の解析にマススペクトルが重要な手段になると思われる.

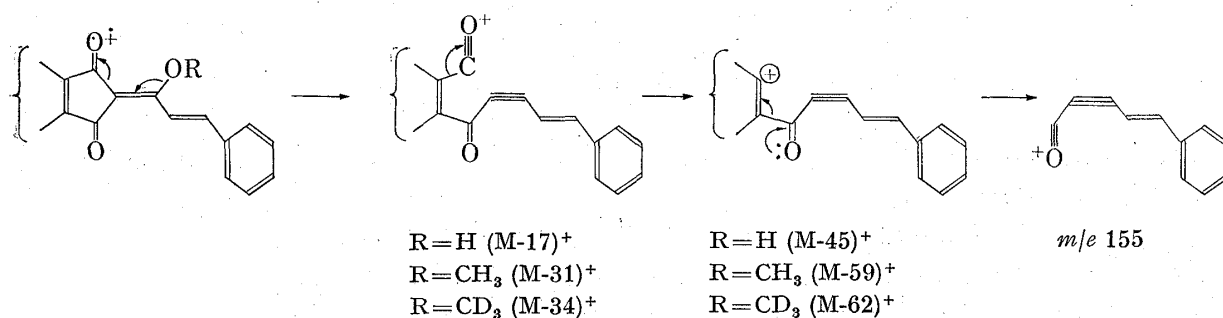


Chart 8

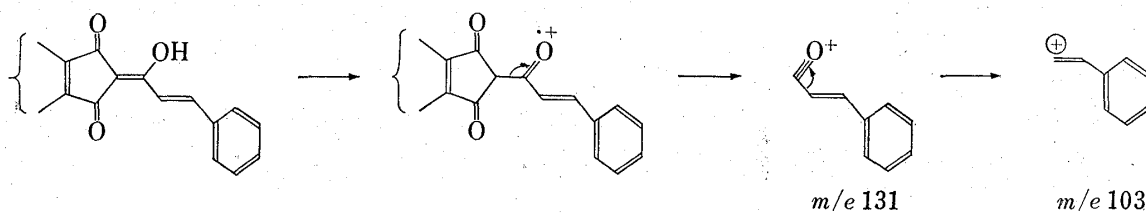


Chart 9

## 実 験 の 部

融点は微量融点測定装置 (柳本) で測定 (未補正). 核磁気共鳴スペクトル (NMR) は JNM-MH-100 (日本電子) (内部基準: tetramethylsilane, ケミカルシフト:  $\delta$  値 (ppm)), mass spectrum は RMU-7L (日立) M-52 GC. Mass Spectrometer (Hitachi) で測定. 薄層クロマト (TLC) は市販 Silica gel 60 F<sub>254</sub> plate (Merck) および 0.1N 修酸・エタノール溶液処理後 105° 30 分活性化したものを使用 (展開溶媒: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:AcOEt=9:1 (solvent A), 同 4:1 (solvent B)). カラムクロマトは Silicic acid AR 100 mesh (Mallincrodt), Silic AR CC-4 Special (Mallincrodt) を使用.

**Methylpedicinin (III), Pedicinin (IV) の合成** カナクキノキ果実から抽出した kanakugiol (I) 601 mg を酢酸 15 ml に溶解し, 次に濃硝酸 6 ml を加え, 室温に 2.5 分間放置後, 水 70 ml を加えると赤色物質が析出. 20 分間放置後エーテル 170 ml で抽出し, 水 50 ml を 2 回に分けて水洗. 希炭酸ナトリウム水溶液を加え, 中性になったところでエーテル層を水洗し, エーテル留去後希塩酸で酸性とし, 再びエーテル抽出. 水洗後エーテル層を硫酸ナトリウムで乾燥し, 溶媒留去して赤色結晶性物質 376 mg を得. このものは修酸処理した薄層板で TLC (solvent A) を行なうと主に 2 spot から成り, カラムクロマトにより精製. すなわち粗結晶 280 mg を CC-4 60 g と C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:AcOEt=19:1 でクロマトを行ない, 1Fr. 5 g で, Fr. 1 (1—25), Fr. 2 (26—60), Fr. 3 (61—70), Fr. 4 (71—100) に分画. Fr. 2 はさらに CC-4 60 g, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> でカラムクロマトを行ない, 1Fr. 3 g ずつ分取, Fr. 2-1 (1—35), Fr. 2-2 (36—85), Fr. 2-3 (86—119) に分画. Fr. 2-2 を濃縮後, ligroin より再結晶. 橙赤色針状晶 (III)<sup>9)</sup> 110 mg を得. mp 110—112°. Anal. Calcd C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>: C, 64.96; H, 4.49. Found: C, 65.38; H, 4.40. Mass Spectrum *m/e*: 314 (M<sup>+</sup>). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$ : 4.02, 4.07, 4.18, 4.20 (6H, each s, OCH<sub>3</sub>×2), 7.2—7.8 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), 8.19, 8.21 (2H, each q, *J*=16 Hz,  $\text{H}_\text{A}>\text{C}=\text{C}<\text{H}_\text{B}$ ).  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOD}}$ : 4.02 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.22 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.2—7.8 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), 8.23 (2H, q, *J*=16 Hz,  $\text{H}_\text{A}>\text{C}=\text{C}<\text{H}_\text{B}$ ).  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{DMSO}}$ : 3.96 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.04 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.3—7.9 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), 8.00 (2H, s, -CH=CH-). Fr. 4 は濃縮後同様に CC-4 40 g, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:AcOEt=19:1 で精製し, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> から再結晶, 赤紫色針状晶 (IV) 80 mg を得. mp 200—206°, Anal. Calcd, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: C, 64.00; H, 4.03. Found: C, 63.68; H, 3.98. Mass Spectrum *m/e*: 300 (M<sup>+</sup>). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{DMSO}}$ : 3.86 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.3—7.9 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), 8.04 (2H, q, *J*=16 Hz,  $\text{H}_\text{A}>\text{C}=\text{C}<\text{H}_\text{B}$ ). III 8.8 mg を 2N NaOH 3 ml に溶解し, 2 時間酸素ガスを通じながら攪拌. 反応後塩酸酸性とし, エーテル 80 ml で抽出. 水洗後乾燥. 溶媒留去後 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> から再結晶. 赤色針状晶 8.3 mg を得, TLC, NMR から IV と同定. III 10 mg を昇華管にとり, 減圧下, シリコン浴で 140—170° に加熱. 昇華物を TLC で検索すると IV と一致.

**Demethylinderone (VII)** V 125 mg を酢酸-濃塩酸 (2:1) 混液 5 ml に溶解し, シリコン浴で 120°, 5 時間還流. 冷後析出物を沓取. 水洗乾燥後, CC-4 40 g, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> でクロマト精製, VII 42 mg を得. mp 211—214°. Mass Spectrum *m/e*: 272 (M<sup>+</sup>). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{DMSO}+\text{CDCl}_3}$ : 4.16 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.2—7.8 (7H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH-).

***d*<sub>3</sub>-Linderone (VIII), *d*<sub>6</sub>-Methylinderone (IX) および Compound (XVII)** VII 5 mg を乾燥アセトン 2 ml に溶解し, 乾燥炭酸カリウム 10 mg, 重ヨードメチル 0.4 ml を加え, 水浴上 2 時間還流後, 窒素ガスで溶媒を蒸発させ, 次いで水 3 ml, 希塩酸 (1—10) 2 ml を加え, エーテル 50 ml で抽出, 水洗乾燥後 preparative TLC (F<sub>254</sub> solvent A) で linderone (V) と *R<sub>f</sub>* の一致する部分から VIII (Mass Spectrum *m/e*: 289 (M<sup>+</sup>)) を, methylinderone (VI) と一致する部分から IX<sup>10)</sup> (Mass Spectrum *m/e*: 306 (M<sup>+</sup>)) を得, 新たに VIII と IX の中間の *R<sub>f</sub>* の部分から XVII (Mass Spectrum *m/e*: 306 (M<sup>+</sup>), 131 (base)) を得.

**Ethyllinderone (X), Ethyllucidone (XIV)** V 33.3 mg をヨードエチル 15 ml に溶解し, 酸化銀 0.6 g とともに 3 時間水浴上で還流後, ヨー化銀などの不溶物を沓別し, 母液を減圧濃縮後, シリカゲル 7 g, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:AcOEt=19:1 で分離精製し, メタノールから再結晶, 黄色柱状晶 X を得. mp 119—122°. Mass Spectrum *m/e*: 314 (M<sup>+</sup>). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$ : 1.46 (3H, t, *J*=7 Hz, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.33 (2H, q, *J*=7 Hz, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.2—8.2 (7H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH-).

XII 165.5 mg をヨードエチル 30 ml に溶解し, 酸化銀 1 g を加え, 水浴上 2 時間還流後, 不溶物を沓別し, 母液を濃縮後, シリカゲルとクロロホルム, 次いで CC-4 とクロロホルムでクロマト精製し, TLC (solvent A) で 1 spot であることを確認後, メタノールから再結晶, 黄色針状晶 XIV 136 mg を得. mp 141—142°. Mass Spectrum *m/e*: 284 (M<sup>+</sup>). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$ : 1.46 (3H, m, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.2—4.6 (2H, m, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.87 (1H, broad s, -CH=C), 7.1—8.2 (7H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH-).

***d*<sub>1</sub>-Linderone (XI), *d*<sub>1</sub>-Lucidone (XV)** V 20 mg を重クロロホルムに溶解し, 重水 3 滴を加え, 一夜室温で攪拌. 溶媒留去後乾燥. この操作を 2 回繰返し XI を得. Mass Spectrum *m/e*: 287 (M<sup>+</sup>). XII 20 mg を同様処理し XV を得. Mass Spectrum *m/e*: 257 (M<sup>+</sup>).

9) NMR データより III は CDCl<sub>3</sub> 溶媒中ではオルトキノンとパラキノンの平衡状態にあると考えられる.

10) IX は別途 VII を常法に従い (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で処理することにより得られた.

**Dihydrolinderone (XVI)** V 109 mg をメタノール 60 ml に溶解し, 5% パラジウム-炭素 140 mg を加え, 接触還元. 25 分後反応液が黄色から淡黄色となり, TLC (solvent A) で原料がなくなったのを確認後, 反応液を汙過し, 汙液を減圧濃縮し微黄色油 XVI を得. Mass Spectrum  $m/e$ : 288 ( $M^+$ ). NMR  $\delta$ :<sub>ppm</sub><sup>CDCl<sub>3</sub></sup> 3.00 (4H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 4.08 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.11 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.22 (5H, s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-).

**謝辞** 本研究にあたり, 貴重な標品 (demethylinderone) を御恵与された Malaya University の Dr. H.H. Lee, マススペクトル測定に御便宜をいただいた広島大学田中 治教授, 笠井良次氏, 島津製作所分析センター, 本学酒井朝也教授, NMR 測定, 元素分析を施行された本学総合機器分析施設の諸氏に深謝いたします.