

참나래박쥐나물의 식물화학적 성분

이성옥 · 최상진 · 양민철 · 정애경 · 남정환 · 이규하 · 이종순* · 이강노#

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학연구소

*영남대학교 이과대학 생화학과

(Received January 21, 2003; revised February 8, 2003)

Phytochemical Constituents from *Cacalia koraiensis* Nakai

Sung Ok Lee, Sang Zin Choi, Min Cheol Yang, Ae Kyung Chung, Jung Hwan Nam,
Kyu Ha Lee, Chong Soon Lee* and Kang Ro Lee#

Natural Products Laboratory, College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Biochemistry, YeungNam University, GyeongSan 712-749, Korea

Abstract — The phytochemical study of *Cacalia koraiensis* Nakai (Compositae) led to the isolation of eight compounds, β -sitosterol (1), stigmasterol (2), phytol (3), β -sitosterol-3-O-glucopyranoside (4), adenostyrol (5), campesterol (6), germacradien-4 α -ol (7), and quercetin-3-rhamnoside (8). Their structures were established by chemical and spectroscopic methods. The cytotoxicity of the isolated compounds was evaluated by SRB assay against five cultured human tumor cell lines.

Keywords □ *Cacalia koraiensis*, compositae, adenostyrol, campesterol, germacradien-4 α -ol, quercetin-3-rhamnoside, cytotoxicity

참나래박쥐나물(*Cacalia koraiensis*)은 국화과(Compositae)에 속하는 다년생 식물로서 우리나라 강원도 및 북부지방의 깊은 산에 분포하고 무좀 및 진경약등의 치료약으로서 사용되어왔으며, 어린순을 식용하기도 한다.¹⁾ 문헌조사 결과 현재까지 *Cacalia*속 식물에서 다수의 sesquiterpene 유도체등이 보고되어 있으나,²⁾ 국내 자생식물인 참나래 박쥐나물에서는 식물 화학적 연구가 보고되어있지 않았다. 저자들은 국내에 자생하는 국화과 식물에 대한 체계적인 연구를 수행하던 중에 참나래박쥐나물에 대한 생리활성 및 식물화학적 성분연구의 필요성을 인식하여, 생리활성연구에 선행하여 먼저 성분연구를 수행하였다. 그 결과 참나래박쥐나물의 메탄올 추출물로부터 용매 분획과 반복적인 칼럼 크로마토그래피를 통하여 3종의 sterol, 1종의 sterol glycoside, phytol, 2종 sesquiterpene 및 flavonoid를 분리, 정제하였고 이들의 이화학적 성상 및 기기분석 자료로부터 그 구조를 확인 동정하였으며, 이들 화합물들의 항암활성은 *in vitro*에서 5종의 암세포에 대하여 검색하였기에 보고하고자 한다.

실험방법

실험재료

본 실험에 사용된 참나래박쥐나물(*Cacalia koraiensis* Nakai, Compositae)은 2001년 8월에 오대산에서 자생하는 것을 채집하여 정확히 감정하고 건조한 후에 세절하여 사용하였고, 표본은 성균관대학교 약학대학 표본실(표본번호 SKK-01-009)에 보관되어 있다.

기기 및 시약

융점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. NMR은 Bruker AMX 500과 Varian UNITY INOVA-500 spectrophotometer을 사용하였다. EI Mass spectrum은 VG70-VSEQ mass spectrometer(VG Analytical, UK)를 사용하여 측정하였다. LPLC용 column은 Lobar[®]-A Lichroprep Si 60(Merck) column을 사용하였고 pump는 DURAMAT 80 pump(Germany)를 사용하였다. Column packing용 silica gel은 Kiesel gel 60(Merck)를 사용하였고, sephadex는 lipophilic sephadex LH-20(Sigma)을 사용하였으며, TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄(Merck)을 사용하였다. 발색 시

#본 논문에 관한 문의는 저자에게로
(전화) 031-290-7710 (팩스) 031-282-8800
(E-mail) krlee@yurim.skku.ac.kr

약은 10% H₂SO₄(in EtOH)을 사용하였으며 UV 254 nm, 365 nm detection을 병행하였다. 추출, 분획 및 column chromatography용 시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였고 나머지 시약은 1급 시약을 정제해서 사용하거나 특급 시약을 사용하였다.

추출 및 분획

건조중량 약 1.9 Kg의 세절한 참나래박쥐나물을 5일간 methanol(MeOH) 용매로 상온 냉침하고(3회), 50°C로 5시간 온침하였다. 추출액을 수축상에서 감압농축하여 MeOH 역기스 110 g을 얻었으며, 이를 *n*-hexane, methylene chloride(CH₂Cl₂), ethyl acetate(EtOAc) 및 *n*-butanol(BuOH)로 용매분획하여 *n*-hexane(30 g), CH₂Cl₂(12 g) 및 EtOAc(3 g) 분획으로부터 화합물 8종을 분리하였다.

화합물의 분리

n-Hexane 분획(30 g)을 SiO₂ column chromatography(hexane : ethyl acetate = 10 : 1~0 : 1) 실시하여 5개의 분획(H1~H5)으로 나누었으며, H2(5.6 g) 분획을 *n*-hexane : EtOAc(5 : 1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 세개의 소분획(H21~H23)을 얻었다. 소분획 H21(2 g)을 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1)로 정제하여 백색 분말상의 화합물 1(270 mg)을 얻었으며, 소분획 H22(300 mg)을 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1) 및 RP Lobar[®]-A(93% acetonitrile) column chromatography로 정제하여 화합물 2(6 mg)를 얻었다. 소분획 H23(200 mg)은 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1) 및 Lobar[®]-A(*n*-hexane : EtOAc = 5 : 1) column chromatography로 정제하여 화합물 3(7 mg)을 얻었다. H5(12 g) 분획은 CH₂Cl₂ : MeOH(20 : 1~5 : 1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 5개의 소분획(H51~H55)을 얻은 후, H52(250 mg) 분획을 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1)과 Lobar[®]-A(CH₂Cl₂ : MeOH = 20 : 1) column chromatography 및 amine sep-pak(CH₂Cl₂ : MeOH = 25 : 1)을 시행하여 백색 분말상의 화합물 4(15 mg)를 얻었다. H53(40 mg) 분획은 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1)과 CH₂Cl₂ : MeOH(10 : 1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 무색 오일상 화합물 5(10 mg)를 얻었다. CH₂Cl₂ 분획(12 g)에서는 SiO₂ column chromatography(*n*-hexane : ethyl acetate = 2 : 1~0 : 1)를 시행하여 4개의 분획(C1~C4)으로 나눈 후, C1(2 g) 분획을 SiO₂ column chromatography(*n*-hexane : CHCl₃ : ethyl acetate = 6 : 3 : 1)를 시행하여 다시 소분획 C11 및 C12로 나누었다. C11(600 mg) 분획은 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1)과 SiO₂ column chromatography(*n*-hexane : CHCl₃ : ethyl acetate = 6 : 1 : 3)로 정제하여 백색 분말상 화합물 6(19 mg)을 얻었다. C12(200 mg) 분획은 Sephadex LH-20(CH₂Cl₂ : MeOH = 1 : 1)

과 Lobar[®]-A column chromatography(hexane : CHCl₃ : ethyl acetate = 6 : 1 : 3)로 정제하여 백색 분말상 화합물 7(20 mg)을 얻었다. EtOAc 분획(3 g)은 SiO₂ column chromatography(ethyl acetate : MeOH : H₂O = 9 : 2 : 0.5)를 시행하여서 네 개의 분획(EA1~EA4)으로 나눈 후, EA1(500 mg) 분획을 Sephadex LH-20(MeOH)과 Lobar[®]-A column chromatography(ethyl acetate : MeOH : H₂O = 9 : 0.8 : 0.1) 및 RP Lobar[®]-A(50% MeOH) column chromatography로 정제하여 황색 분말상 화합물 8(9 mg)를 얻었다.

화합물 1 – white powder, mp : 137°C, EI-MS *m/z* : 414 (M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 0.68(3H, s, H-18), 1.03(3H, s, H-19), 3.53(m, H-3), 5.37(1H, bd, *J* = 4.7 Hz, H-6).

화합물 2 – white powder, mp : 175°C, EI-MS *m/z* : 412 (M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 0.79(3H, d, *J* = 7.0 Hz), 0.85(3H, d, *J* = 7.0 Hz), 0.81(3H, t, *J* = 7.0 Hz), 1.02(3H, d, *J* = 6.5 Hz), 0.71(3H), 1.01(3H), 3.53(1H, tt, *J* = 4.2, 11.0 Hz), 5.02(1H, *J* = 8.5, 15.0 Hz), 5.15(1H, *J* = 8.5, 15.0 Hz), 5.35(1H, brd, *J* = 5.0 Hz).

화합물 3 – colorless oil, EI-MS *m/z* : 296(M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 0.85~0.88(12H, m, H-7a, 11a, 15a, 16), 1.0~1.6(CH₂, CH), 1.68(3H, s, H-3a), 2.00(2H, m), 4.16(2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1), 5.42(tq like, *J* = 6.8 Hz, H-2), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) : 140.6(C-3), 123.3(C-2), 59.7(C-1), 40.1, 39.7, 37.7, 37.6, 37.5, 36.9, 33.1, 32.9, 28.2, 25.4, 25.1, 24.7, 23.0, 22.9, 20.01, 20.01, 20.00, 16.4.

화합물 4 – white powder, mp : 279°C, FAB⁺-MS *m/z* : 577 [M+1]⁺, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 0.64, 0.85, 0.87, 0.90(d, *J* = 7.5 Hz), 0.92, 0.98, 0.98(d, *J* = 6.0 Hz), 1.05, 1.10, 1.25, 1.27, 1.30, 1.40, 1.45, 1.50, 1.55, 1.65, 1.68, 1.72, 1.86, 1.91, 1.95, 1.98, 2.45, 2.72, 3.82, 3.96, 4.06, 4.29, 4.41, 4.55, 5.07(d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 5.35(bd, *J* = 5.0 Hz).

화합물 5 – colorless oil, [α]_D : +40°(c. 0.02, CHCl₃), EI-MS *m/z* (rel. int.) : 288(M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 1.19(3H, d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.81~1.90(4H), 2.12(3H, s, Ac), 2.48(3H, s, CH₃), 2.6~3.3(3H, m), 5.29(2H, d, *J* = 1.0 Hz), 7.34(1H, t, *J* = 1.0 Hz), ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) : 14.4, 16.9, 22.1, 22.6, 23.9, 29.6, 31.2, 59.1, 116.4, 119.4, 119.9, 124.3, 136.1, 136.2, 142.5, 143.2, 173.3.

화합물 6 – white powder, mp : 163°C, EI-MS *m/z* : 400 (M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 0.72(3H, d, *J* = 7.0 Hz), 0.82(3H, d, *J* = 7.0 Hz), 0.83(3H, t, *J* = 7.3 Hz), 0.92(3H, d, *J* = 6.5 Hz), 0.96(3H, d, *J* = 6.5 Hz), 1.18(3H), 3.55(1H, tt, *J* = 5.5, 11.0 Hz), 5.35(1H, brd, *J* = 5.5 Hz).

화합물 7 – colorless oil, [α]_D : +120°(c. 0.02, CHCl₃), EI-

MS m/z : 222(M^+), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : 0.91 (d, $J = 7.0$ Hz, H-13), 0.95(d, $J = 11.0$ Hz, H-12), 1.12(s, H-14), 1.59(m, H-15), 4.97(dd, $J = 12.0$ Hz, H-1), 5.06(d, $J = 15.0$ Hz, H-5), 5.30(dd, $J = 10.0$ Hz, H-6), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) : 16.3, 18.3, 20.5, 23.8, 25.8, 30.2, 32.3, 39.9, 42.3, 51.0, 73.7, 125.0, 129.3, 131.2, 142.4.

화합물 8 - yellow powder, mp : 182°C, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm : 348, 254, EI-MS m/z : 448(M^+), $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : 6.32(d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.49(d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.46(d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.03(d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.43(dd, $J = 8.5$, 2.0 Hz, H-6'), 5.48(d, $J = 2.0$ Hz, H-1"), 4.34(dd, $J = 1.6$, 3.0 Hz, H-2"), 3.87(dd, $J = 3.2$, 9.5 Hz, H-3"), 3.46(t, $J = 9.5$ Hz, H-4"), 3.55(dd, $J = 9.5$, 6.2 Hz, H-5"), 1.07(d, $J = 6.0$ Hz, H-6"), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) : 17.7, 71.9, 72.1, 72.2, 73.3, 94.7, 99.8, 103.6, 105.9, 116.4, 117.0, 122.9, 123.0, 136.3, 146.5, 149.8, 158.6, 159.4, 163.3, 165.9, 179.7.

세포독성실험

세포독성 실험은 Sulforhodamin-B(SRB) Bioassay 방법³⁾을 이용하여 한국화학연구소에서 수행하였다. 실험에 사용한 암세포 주들은 A549(non small cell lung carcinoma), SK-OV-3 (ademoncarcinoma, ovary malignant ascites), SK-MEL-2(malignant melanoma, metastasis to skin of thigh), XF-498

(central nerve system tumor) 및 HCT-15(conilon ademocar-cinoma) 등이다.

결과 및 고찰

화합물 **1**, **2** 및 **6**은 각각 mp. 137°C, 175°C 및 163°C인 백색 분말상이며, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ data를 통해 화합물 **1**, **2** 및 **6**은 천연에 널리 존재하는 phytosterol인 β -sitosterol, stigmasterol 및 campesterol로 추정하였으며 기존 문헌⁴⁻⁵⁾과 비교한 결과 서로 일치하여 확인, 동정하였다.

화합물 **3**은 anisaldehyde-10% H_2SO_4 에 보라색으로 발색되는 무색 oil상 물질로서 EI-MS(M^+ , 296) 및 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ 으로 추정하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 olefine 위치에 2개(δ 123.3, 140.6)의 signal만이 관찰되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.85~0.88(12H, m) 및 1.68(3H, s) 지역에서 5개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 4.16(2H, d, $J = 6.8$ Hz)에서 oxygen을 함유한 methylene proton signal 및 δ 5.42(1H, tq like, $J = 6.8$, 1.2 Hz)에서 olefinic proton signal을 관찰할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과와 문헌⁶⁾과의 비교로 compound **3**의 구조를 *trans*-phytol((*2E*)-3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol)로 확인 동정하였다.

화합물 **4**는 mp. 279°C인 백색 분말상 화합물로서, FAB-MS ($[M+1]^+$, 577), $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$ 으로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에서 당의 anomeric proton을 나타내는 peak인 δ 5.07(1H, d, $J = 8.0$ Hz)을 관찰할 수 있었고, 당 지역을 제외하고는 전체적으로 spectrum 양상이 compound **1**과 유사하여 compound **4**는 β -sitosterol에 당이 결합된 물질로 추정하였으며, 기존 문헌⁷⁾과 비교한 결과 서로 일치하여 β -sitosterol-3-*O*- β -D-glucopyranose로 확인, 동정하였다.

화합물 **5**는 무색 오일상이며, EI-MS(M^+ , 288), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 으로 추정하였다. 이로써 불포화도는 8으로 생각할 수 있으며, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 olefine 위치에 8개(δ 116.4, 119.4, 119.9, 124.3, 136.1, 136.2, 142.5, 143.2)의 signal과 1개의 acetyl carbon의 signal(δ 22.1 및 173.3)이 관찰되었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 1.19 및 2.48 지역에서 2개의 methyl group 및 δ 2.12에서 acetyl group을 관찰할 수 있었으며, δ 5.29(2H, d, $J = 1.0$ Hz)로 downfield shift된 H-13의 methylene peak를, δ 7.34(1H, t, $J = 1.0$ Hz)에서 하나의 olefinic proton을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 총 17개의 carbon peak가 보였고, 59.1 ppm에서 oxygenated carbon인 C-13의 methylene carbon signal을 관찰할 수 있었으며, 116.4~143.2 ppm에서 olefine의 signal과 22.1 및 173.3 ppm에서 acetyl group의 signal을 볼 수 있었다.

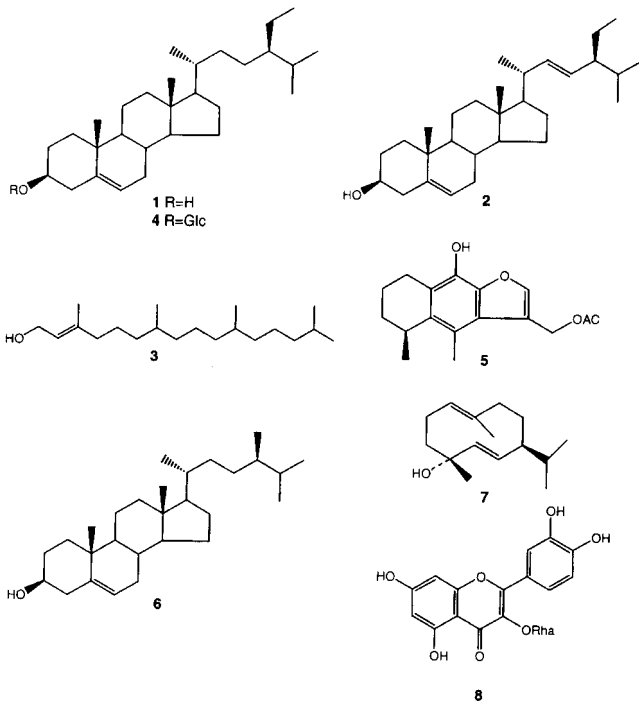


Fig. 1 - Structures of Compounds 1~8 from *Cacalia koraiensis* Nakai.

이상의 결과를 바탕으로 화합물 5는 sesquiterpene 중에서 furanoeremophilane type의 화합물인 adenostylo로서 추정할 수 있었고, 기존 문헌⁸⁾과 비교한 결과 기기적 자료가 서로 일치하여 adenostylo로 동정하였다.

화합물 7은 $[\alpha]_D^{25}$ 값이 $+120^\circ$ 이고 무색 오일상인 화합물로서, EI-MS(M^+ , 222), 1H -NMR, ^{13}C -NMR data를 통해 이 화합물의 분자식은 $C_{15}H_{26}O$ 으로 추정하였다. 이로써 불포화도는 3으로 생각할 수 있으며 ^{13}C -NMR spectrum에서 olefine 위치에 4개 (δ 125.0, 129.3, 131.2, 142.5)의 signal이 관찰되었다. 1H -NMR data에서 보면 80.91~1.59 지역에서 4개의 methyl group을 관찰할 수 있었으며, 84.97~5.30에서 세 개의 olefinic proton peak가 나타나는 것으로 이 화합물은 ring안에 두개의 이중결합을 가지는 구조임을 추정할 수 있었다. ^{13}C -NMR에서는 총 15개의 carbon peak가 보였고, 73.8 ppm에서 oxygenated carbon인 C-4의 signal을 관찰할 수 있었으며, 125.0~42.5 ppm에서 olefinic signal을 볼 수 있었다. 이상의 결과를 바탕으로 화합물 7은 germacrane type의 sesquiterpene인 germacradien-4 α -ol로서 추정할 수 있었고, 기존 문헌⁹⁾과 비교한 결과 서로 일치하여 확인, 동정하였다.

화합물 8은 mp. 182°C인 황색분말로서, UV spectrum의 흡수 극대(λ_{max} : 348, 254)를 관찰한 결과 flavonoid계의 화합물로 추정하였다. 1H -NMR data에서 보면 olefinic field의 δ 6.32(d, $J = 2.0$ Hz) 및 6.49(d $J = 2.0$ Hz)는 A-ring의 H-6 및 H-8이 서로 meta coupling하여 doublet로 나타났으며, δ 7.03(d, $J = 8.5$ Hz), 7.43(dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz) 및 7.46(d, $J = 2.0$ Hz)에서 관찰되는 aromatic proton의 signal은 B-ring의 3', 4'가 치환된 화합물임을 추정할 수 있었다. 또한 δ 5.48에서 당의 anomeric proton(d, $J = 2.0$ Hz)과 rhamnose의 methyl기에 대한 특징적인 peak가 δ 1.07에서 doublet(d, $J = 6.0$ Hz) 으로 관찰되었다. 이상의 결과와 ^{13}C -NMR data 및 문헌¹⁰⁾상의 spectral data와의 비교로부터 이 화합물은 quercetin-3-O- α -L-rhamnose으로 확인 동정하였다. 국내 자생식물인 본 식물에서는 식물 화학적 연구가 보고 되어있지 않았으며, 저자 등은 참나래박쥐나물에 대한 식물화학적 성분연구결과 메탄올 추출물로부터 3종의 sterol, 1종의 sterol glycoside, phytol, 2종의 sesquiterpene 및 flavonoid

를 분리, 정제하였다. 이상의 8종 화합물들을 5종의 암세포주에 대하여 세포독성 활성실험을 실시하여 본 결과 화합물 6에서는 ED₅₀ 값이 12.71(A549), 16.44(SK-OV-3) 및 18.29 μ g/ml(SK-MEL-2)으로 나타났으며, 화합물 7에서는 16.93 μ g/ml(A549)의 미약한 활성결과가 나왔으며 다른 화합물들은 ED₅₀ 값이 30 μ g/ml 이상이였다.

문 헌

- 1) 이창복 : 대한식물도감, 향문사, p. 750 (1980).
- 2) Mao, M. and Jia, Z. : Eremophilane sesquiterpenes from *Cacalia ainsliaeflora*. *Planta Med.* **68**, 55 (2002).
- 3) Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., Warren, J. T., Bokesch, H., Kenney, S., and Boyd, M. R. : New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. *J. Natl. Cancer Inst.* **82**, 1107 (1990).
- 4) Hong, S. D., Han, D. I., Hwang, B. Y., Choi, W. H., Kang, H. S., Lee, M. K., Lee, D. K., Lee, K. S. and Ro, J. S. : Chemical components from the stem barks of *Kalopanax septemlobus*. *Kor. J. Pharmacogn.* **32**, 302 (2001).
- 5) Goad, L. J. : Analysis of sterols, Blackie academic & professional, pp. 367-380 (1997).
- 6) Sims, J. J. and JR. Pettus, J. A. : Isolation of free cis and trans-Phytol from the red Alga *Gracilaria andersoniana*. *Phytochemistry* **15**, 1076 (1976).
- 7) Gohar, A. A., Olemly, M. M., Sattar, E. A., Said, M. and Niwa, M. : Cardenolides and β -sitosterol glucoside from *Pergularia tomentosa* L. *Natural Product Science* **6**, 142 (2000).
- 8) Kuroyanagi, M., Naito, H., Noro, T., Ueno, A. and Fukushima, S. : Furanoteremophilane-type sesquiterpenes from *Cacalia adenostyloides*. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 4792 (1985).
- 9) Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Van, N. L., Abraham, W. R. and Natu, A. A. : Terpen-derivate aus senecio-arten. *Phytochemistry* **16**, 965 (1977).
- 10) Fossen, T., Larsen, A., Kiremire, B. T. and Andersen, O. M. : Flavonoids from blue flowers of *Nymphaea caerulea*. *Phytochemistry* **51**, 1133 (1999).