

국산 길초근의 Monoterpenoid

柳 庚 秀

경희대학교 약학대학

Monoterpenoid of Korean Valerian Roots

Kyung Soo RYU

College of Pharmacy, Kyung Hee University,
Seoul, Korea

Essential oils were separated by steam distillation from the roots of four species of the genus *Valeriana* and subjected to gas chromatography to screen monoterpenic hydrocarbons and related components. The amounts of the common components were contained in the following order: camphene, α -pinene, bornyl-, myrtenyl isovalerate, myrtenylacetate and β -pinene, and small amounts of terpineol and terpinylacetate were also contained. Of the four species, the root of *Valeriana fauriei* BRIQUET var. *dasycarpa* HARA contained the largest amounts of these components and the root of *V. dageletiana* NAKAI ex MAEKAWA the least. Since the root of *V. dageletiana* contained for less amounts of pinene, camphene and bornylacetate and none of dipentene and terpineol, this plant appears to be distinguished from the other three species.

서 론

吉草根은 *Valerianaceae* 에 속하는 多年生 草本인 쥐 오줌풀속 식물의 根 및 根莖을 말린 것으로서 유럽등지에서는 valerian 이라고 하여 이 속식물의 하나인 *Valeriana officinalis* L. 의 地下部를 鎮靜 및 鎮痙藥 등으로 널리 이용하여 왔으며 현재도 각국 의약품 공정서에 수재되고 있다¹⁾.

우리나라 약전에도 본 생약을 「길초근」이라 하여 그 기원식물을 「쥐오줌풀 *V. dageletiana* NAKAI」로 수재하고 있으나 아직 국산 제제도 없을 뿐 더러 민간에서도 별로 이용되지 않는것 같다.²⁾

일본에서는 19세기초 蘭方醫學의 도래와 더불어 본 생약을 이용하였다는 기록이³⁾ 있고 1920년을 전후하여 재배 생산된 일본산 길초근이 品質이 우수한 것으로 인정되어 그 수출고가 높았었다고 하나 合成鎮靜劑 등의 발달로 그 생산이 쇠퇴되어 현재는 드물게 北海道産을 구득할 수 있을 정도라고 알려져 있다.³⁾

그러나 최근 向精神藥物的 追究에서 부작용 없는 새로운 형태의 약물을 본속 식물에서 개발하려는 방향제시의 보문이 속출함에 따라 그 성분연구가 재등장되고

있음은 주지되는 바다.

이에 저자들은 채집된 본 속 식물의 地下部에서 얻은 精油分에 대하여 gas chromatography(GC)를 시행하여 기왕 보고된 결과와⁴⁾ 입수된 문헌등으로 약용 길초근의 起源, 成分組成에 대하여 언급하고 제시된 국산 길초근류 생약의 monoterpenoid 성분에 대하여 논하려 한다.

약용 길초근의 기원

본 속 식물은 전 세계에 약 200여종이 주로 北半球에 분포되며 그중 약용되는 것은 약 20종 가량이 다⁵⁾.

각국 의약품 공정서에는 *V. officinalis* 또는 그 變·品種을 초기에는 수재하였으나 식물분류 방식의 변천에 따라 고유의 독립종으로 늘어 나다가 근일에는 다 시 통합분류 되어 그 종류는 점차 줄어 드는 경향이 다.⁶⁾

국산 *Valeriana* 속 식물 : 본 속 식물의 재료채집에 있어 분류학상의 여러 문제점이 개제되어 많은 곤란을 면치 못하였으므로 그 外形을 비롯한 내부형태 및 화학적 분류에 흥미를 갖게 되었다.

Table I. The genus *Valeriana* and its distribution in Korea

| No. | Scientific name | Korean name | Distribution |
|-----|--|-------------|--|
| 1. | <i>Valeriana amurensis</i> SMIRNOV ex KOMAROV (= <i>V. officinalis</i> L. var. <i>incisa</i>) | 털 쥐오줌풀 | Korea (Prov. Kyung-gi), Manchuria, Amur., Sahalin |
| 2. | <i>V. amurensis</i> f. <i>leiocarpa</i> HARA | 설령 쥐오줌풀 | Korea (Prov. Han-nam-buok) |
| 3. | <i>V. fauriei</i> BRIQUET var. <i>fauriei</i> HARA (= <i>V. officinalis angustifolia</i> et <i>latifolia</i> MIQ. = <i>V. japonica</i> NAKAI= <i>V. fauriei</i> var. <i>typica</i> HARA) | 쥐 오줌풀 | Korea (Prov. Jeju, Ham-nam-buok, Pyung-buok), Japan, Formosa |
| 4. | <i>V. fauriei</i> var. <i>dasycarpa</i> HARA | 광릉 쥐오줌풀 | Korea (Prov. Jeon-nam, Kyung-nam, Kyung-gi, Kang-won, Pyung-nam-buok), Manchuria |
| 5. | <i>V. fauriei</i> var. <i>coreana</i> HARA (= <i>V. coreana</i> BRIQUET = <i>V. sobolifera</i> NAKAI) | 좁 쥐오줌풀 | Korea (Isl. Jeju) |
| 6. | <i>V. dageletiana</i> NAKAI ex MAEKAWA (= <i>V. officinalis</i> var. <i>latifolia</i> = <i>V. officinalis</i> var. <i>angustifolia</i>) | 섬 쥐오줌풀 | Korea (Isl. Wool-rung) |
| 7. | <i>V. dageletiana</i> var. <i>verticillata</i> PARK | 새잎 쥐오줌풀 | " |
| 8. | <i>V. dageletiana</i> f. <i>integra</i> PARK (= <i>V. dageletiana</i> var. <i>integra</i> = <i>V. officinalis</i> var. <i>integra</i>) | 긴잎 쥐오줌풀 | " |

BRIQUET(1914)⁷⁾가 쥐오줌풀과 좁쥐오줌풀을 보고한 것을 표시하여 MAEKAWA(1933)⁸⁾, HARA(1941)⁹⁾의 보고와 그 후 NAKAI(1952)¹⁰⁾는 5종 2변종을, 鄭(1956)¹¹⁾은 2종 3변종으로, 李(1969)¹²⁾는 4종 4변종으로 발표하였다.

최근 朴(1972)¹³⁾은 자료를 종합정리 하여 3종 2변종 3품종이 한국전역에 야생하는 본 속 식물이라고 결론지었다.

약전에는 본 생약을 유럽에서 쓰이는 *V. officinalis* 系列로 보아¹⁴⁾ 넓은 잎 쥐오줌풀 *V. officinalis* var. *latifolia* 로 단정하고 KP-I에 수재하였다가 MAEKAWA⁸⁾가 울릉도산 본 식물을 *V. dageletiana* 로 기재 함으로써 우리말도 섬 쥐오줌풀로 수정하게 되었으나 분포가 국한된 섬 쥐오줌풀(약전명: 쥐오줌풀) 단 1종만을 그대로 KP-II에 수재하고 있어²⁾ 이론을 야기 시키고 있다.

한국에는 대체로 많은 種類가 自生하고 있으며 8종류중 5종류가 특산식물로 기재되었다.

외국산 *Valeriana* 속 식물: 지역적으로 가까운 일본산 본 속 식물은 여러 종류로 분류된바도 있었으나 재배품인 *V. officinalis* 系列과 야생품으로 大別하고 야생품을 *V. fauriei* 계열로 분류하고 재배품도 그 형태와 성분등에 異同이 있어 類緣關係가 不明하여 분류학

상의 문제점이 많음을 인정하고¹⁵⁾ 있으나 JP에는 종전대로 「*V. officinalis* var. *latifolia* 또는 그 밖의 근연 식물」로 수재하고 있다.^{16,17)}

HONDA(1939)¹⁸⁾는 일본산을 3종으로, 최근 OHWI(1972)¹⁹⁾는 *V. fauriei* 과 *V. flaccidissima* MAX. 2종으로 分類하였고 재배품에 대하여는 언급이 없다. 후자는 약용가치가 없는 것으로 알려졌으므로 일본산 약용길초근은 기원불명의 여러재배품과 *V. fauriei* 뿐이다.

한편 역사가 가장 오랜 正品 valerian 은 유럽, 중앙아시아 일대에 분포되며 독일, 홀랜드 및 영국 등지에서 재배되는 *V. officinalis* 이고, 그 변·품종과 *V. sambucifolia* MIKAN, *V. caltica* L. *V. walgensis* CAS. 및 *V. phu* L. 등의 야생 또는 재배품이 약용된다.⁵⁾

또한 근래 脚光을 받고 있는 Himalaya 산인 *V. wallichii* DC²⁰⁾, 인도산인 *V. hardwickii* WALL 와 北美 및 Mexico 산인 *V. mexicana* DC 및 *V. tuluccana* DC 등이 약용되며 同類植物로 *Centranthus ruber* DC 및 *Nardostachys jatamasi* DC 등이 알려졌다.^{5,20-22)}

길초근의 성분조성

국산식물의 성분에 관한 보문은 별로 접하지 못하였으므로 외국산의 본 속 식물의 중요 成分組成에 대한 개략을 살펴보면 TROMMSDORFF(1809)²³⁾가 Frankreich

산 *V. officinalis* 根에서 valeric acid 를 분리한 것을 표시하여 여러 연구자들에 의하여 본 속 식물에서 valerianine 등의 alkaloid²⁾, valeride 등의 glycoside²³⁾, 각종의 有機酸 및 糖類 등을 또 최근 유효성분으로 인

정되는 sesquiterpenoid 및 그 ester 類와 steroid 및 그 밖의 수 많은 成分 등이 보고 되었다.^{5, 20-37)} 그중 기히 알려진 精油分의 중요 성분을 Table II 와 같이 종합하였다.

Table II. Constituents of essential oil of valerian roots

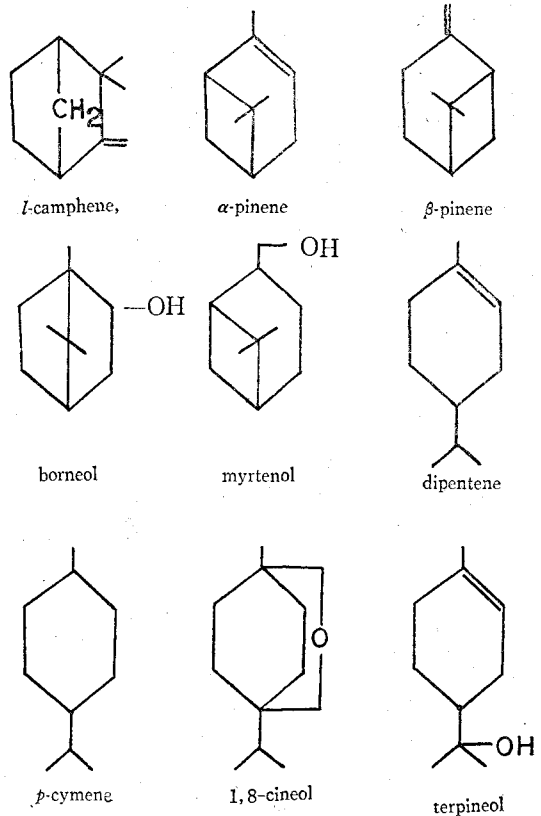
| European valerians | Japanese valerians |
|---|--|
| Hydrocarbons: <i>l</i> -camphene, citrene, α -, γ - curcumene, dipentene, α -, β -pinene, α -, β -, γ -, δ -valene etc. | <i>l</i> -camphene, 1, 8-cineol, <i>p</i> -cymene, dipentene, α -, β -pinene |
| Alcohols: <i>l</i> -borneol, guaiane alcohol, ledol, maaliol, myrtenol, kessylalcohol, kessoglycerin, kessoglycol, terpineol, valenol, valeranol etc. | <i>l</i> -borneol, cryptofauronol, ledol, nardol, maaliol, 8-epi-kessanol, kessanol, kanokonol, kongol(selin-11-en-4 β -ol), kessoglycerin, kessoglycol, terpineol etc. |
| Esters: bornyl-, myrtenyl acetate; bornyl- myrtenyl- isovalerate; <i>o</i> -acetyl kessylalkohol, di- <i>o</i> -acetyl- kessoglycol etc. | bornyl-, hurunyl-, kessanyl-, kanokonyl-, 8-epi-kessanyl-, kessylglycol-2-, kessyl-, myrtenyl-, terpinyl acetate; myrtenyl-, bornyl isovalerate; kessoglycolmono-, kessoglycoldi- acetate etc. |
| Ketones: valeranone, valerenone etc. | faurinone, valeranone etc. |
| Others: acetoxyvale-, dihydrovale-potriate; valeric-, isovaleric acid; valepotriate etc. | eugenol, 2-isopropyl-4-methylanisole, kessane etc. |

KREPINSKY 등(1959)²⁵⁾, STOLL 등(1957)²⁶⁾과 THIES 등(1966)²⁰⁾이 *V. officinalis* 와 그 근연식물根에 대해서 화학적연구와 더불어 주로 약효물질을 추구하고 있다.

SCHULTE 등(1962)²⁷⁾이 *V. wallichii* 根에서 약효성분 'F'를 분리하였고 THIES 와 FUNK(1966) 등²⁰⁾이 위의 두 식물과 *Centranthus* 속 식물에서 valepotriate 類 등을, 그 후 THIES(1968)²¹⁾는 앞서의 식물들과 *V. mexicana*, *C. ruber* 등에서 sesquiterpenoid 및 그 ester 등을 분리하였고 그 화학구조식들을 확정하였다.²⁶⁻³²⁾

일본산 본 생약의 성분에 관해서는 BERTRUM 등(1890)³³⁾과 ASAHINA 등(1929)³⁴⁾, KANEOKA(1941) 등³⁵⁾ 여러 보문이 있으나 최근 HIKINO^{29, 31)} 등은 일본산의 재배 및 야생산과의 類緣관계가 분류학상 불명확한데 착안하여 약효물질의 구명보다 화학분류학적인 면을 다루고 있다.

각지의 재배품과 전국에 분포된 야생품의 精油成分을 화학적으로 검토하고 성분조성의 상호관계를 근거로 valerane 系와 kessane 系로 大別하였고 sesquiterpenoid 인 kanokonol, kessane, kessanol, kongol 및 faurinone 등의 다수의 새로운 물질의 화학구조등을 구명하였으며 Mt. Ibukio, Kongo, Tate-yama 등의 野生品은 valerane 核을 갖는 sesquiterpenoid 물질이 높고 kessane 계 물질의 함량은 낮았으며 한편 Kana-gawa-, Hokkai-, Azamiba 및 Toyama-Kisso 등의 栽培吉草는 kessane 계 sesquiterpenoid 인 α -kessyl alcohol 등이 水酸化된



Monoterpenic hydrocarbons in valerian root

kessylglycol 을 함유하는 1群이 있음을 밝혔다.³⁶⁾ 동시에 kessane 계의 함량이 높고 valerane 계가 적은 것은 kessane 核의 2β位를 水酸化하는 효소의 활성이 높으나 8α位를 수산화하는 효소의 활성이 매우 弱하기 때문이라고 추정하고 있다.³⁷⁾

Monoterpenoid 성분

각국에 분포된 본 생약류에 함유된 成分組成은 Table II 에서와 같이 차이가 있음은 물론이거니와 각 종류에 따라서도 相異되며 같은 成分일지라도 그 함량에 高低를 나타 낸다는 것은 흔히 있는 것이다.

성분함량의 多寡와는 별도로 본 생약류에 함유되

어 있는 monoterpene hydrocarbon 류인 *l*-camphene, dipentene(*d, l*-limonene) α-, β-pinene 4종류와, sesquiterpenoid 류를 포함해서 alcohol 류에는 *l*-borneol, ledol, maaliol, α-terpineol, kessoglycerin 및 kessylalcohol 등과 ester 류로는 bornylacetate, bornyl-, myrtenyl isovalerate 등과 그 밖에 valeranonone 등이 共通의으로 함유되어 있는 것으로 나타나 있다.

저자들은 국산 본 속 식물에 대하여 Table III 과 같은 4종의 재료를 채집하고 우선 monoterpene hydrocarbon 류와 이와 관련된 ester 류등의 성분검색을 하였다.

재료를 수증기 증류하여 얻은 精油分의 中性物質을 분리하고 같은 條件에서 GC를 시행하여 Fig. 1과 같은

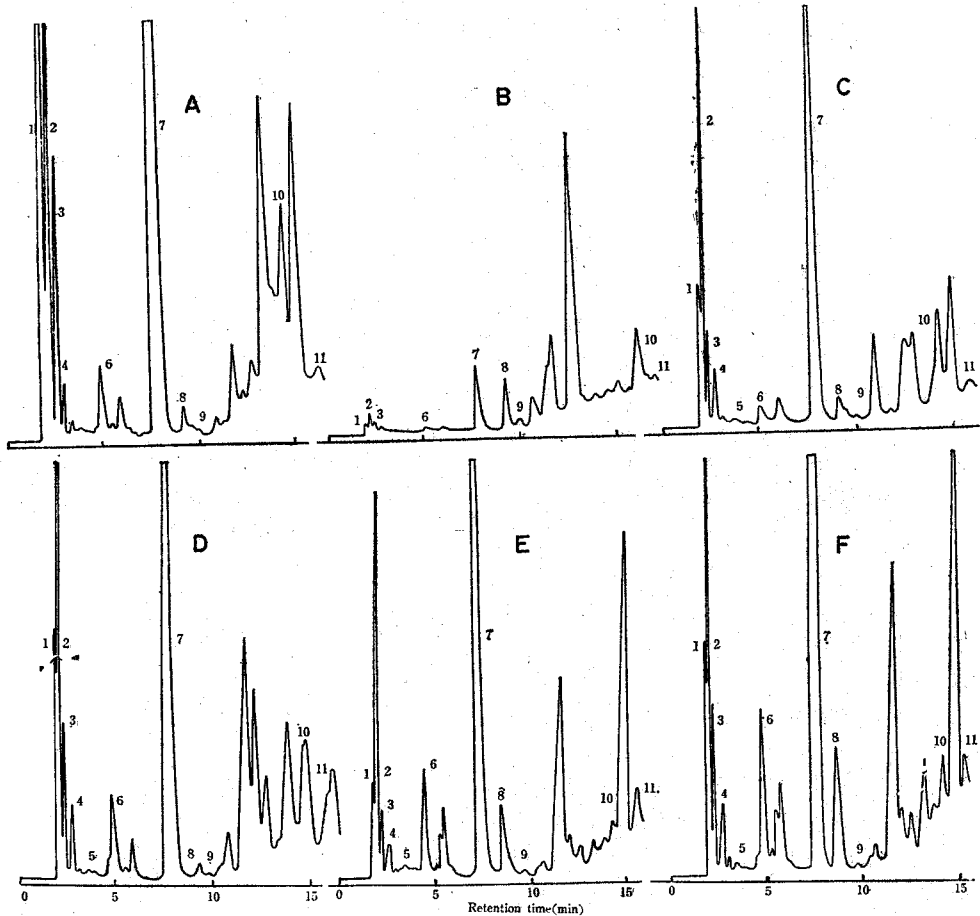


Fig. 1. Gas-liquid chromatogram of hydrocarbons of valerian roots(neutral fractions in essential oils)
 A: *V. fauriei* var. *dasyarpa*, B: *V. dageletiana*, C: *V. fauriei* var. *fauriei*, D: *V. fauriei* var. *coreana*,
 E: Valerian cultivated at Toyama Univ. Japan, F: chromatogram of A+E

Column: 1.5% OV-1 on Shimalite W (80~100mesh), φ3mm×200cm; Temp.: programmed from 80° on the rate of 4°/min, Carrier: N₂ 30ml/min Peak No. 1: α-pinene, 2: *l*-camphene, 3: β-pinene, 4: dipentene, *p*-cymene, 1,8-cineol, 5: terpineol, 6: borneol, 7: bornylacetate, 8: myrtenylacetate, 9: terpinyl acetate, 10: bornyl isovalerate, 11: myrtenyl isovalerate

Table III. Used materials and site of collection

| Sample | Materials origin | Habitat (date) |
|--------|---|------------------------------------|
| A | <i>V. fauriei</i> var. <i>dasycarpa</i> | Mt. Chunma ('73.5, '72.6) |
| B | <i>V. dageletiana</i> | Isl. Wool-rung ('73.8, '72.7) |
| C | <i>V. fauriei</i> var. <i>fauriei</i> | Isl. Jaejoo ('73.7, '72.6) |
| D | <i>V. fauriei</i> var. <i>coreana</i> | " ('73.5, '72.6) |
| E | Japanese valerian | Cultivated at Toyama Univ. ('73.5) |

chromatogram 을 얻었다.

유럽산은 구득치 못하였으나 일본산은 Toyama 대학 재배품을 입수할 수 있어 이와 비교 同定을 할 수 있었다.

각 재료에 대한 monoterpene 및 관련성분의 組成과 그 多寡는 Table IV 에 표시하였다.

Table IV. Monoterpenic hydrocarbons and related constituents in Korean valerians

| Peak No. | Constituents | Sample | | | | |
|----------|----------------------|--------|---|-----|-----|-----|
| | | A | B | C | D | E |
| 1 | α -pinene | ### | t | ## | ## | ## |
| 2 | <i>l</i> -camphene | ### | t | ### | ### | ## |
| 3 | β -pinene | ## | t | + | + | + |
| 4 | dipentene etc.* | + | - | + | + | + |
| 5 | terpineol | t | - | t | t | t |
| 6 | borneol | + | t | + | + | + |
| 7 | bornyl acetate | ### | + | ### | ### | ### |
| 8 | myrtenyl acetate | + | + | + | + | + |
| 9 | terpinyl acetate | t | + | t | t | t |
| 10 | bornyl isovalerate | ## | + | ## | ## | + |
| 11 | myrtenyl isovalerate | + | + | + | + | + |

Sample A: *V. fauriei* var. *dasycarpa*, B: *V. degeletiana*, C: *V. fauriei* var. *fauriei*, D: *V. fauriei* var. *coreana*, E: Valerian cultivated at Toyama Univ.
Content, #: high, ##: medium, +: low, t: very low
*included *p*-cymene, 1,8-cineol

Monoterpenoid 의 생합성

본 성분류의 식물체내에 있어서의 生合成過程과 그 存在意義에 대하여서는 아직 명확하게 밝혀지지 않은 것으로 안다.

天然成分中 역사적으로 가장 폭넓게 isoprene rule 이 적용된다는 것은 terpenoid 계 물질인 것이며 枝鎖 C₅ 를 1단위로 할때 C₁₀- 즉 2단위가 monoterpene, C₁₅-는 sesquiterpene...이라는 것은 周知되는 바다.

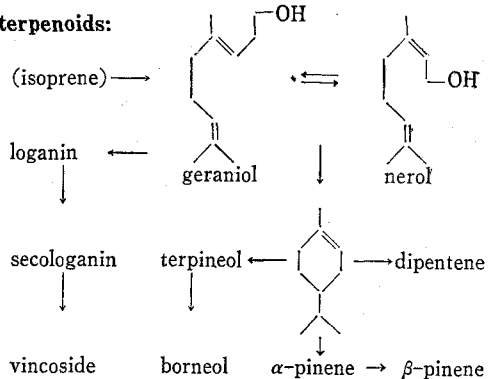
RUZICKA(1953)³⁷, BANTHORPE 등 (1962)³⁸과 SANDERMANN 등(1962)³⁹은 *Pinus* 속 식물에서 dipentene 의 생합성에서 ¹⁴C-geraniol 표시이 추정관대로 이행되는 예로 미루어 前驅物質로 geraniol 또는 nerol 의 개재는 확실한 것이라고 하였다.

SCHWEER(1968)⁴⁰은 같은 *Pinus* 속인 *P. ponderosa* 에 있어서 α -pinene 이 최종산물이 아니고 β -pinene, carene 등으로 代謝되어 가리라고 추정하고 앞의 geraniol, nerol 이 전구물질임은 지지하고 있다.

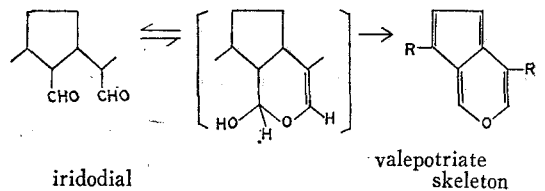
BATTERSKY(1969)는 ¹⁴C-geraniol 로 *Menyanthes trifoliata* 에 실험한바 loganin 의 합성에 관여함은 알았으며 *Vinca osea* 에 있어서는 더욱 代謝되어 secologanin 으로 다음에 indole alkaloid 의 非 tryptamine skeleton 구성에 관여한다고 하였다.⁴¹

THIES(1968)²¹는 cyclopentane ring 을 가지는 것으로 monoterpene 과 生合成的으로 동등한 biosynthetic congeners 를 이루는 iridoids 중 가장 간단한 iridodial 이 monoterpeneoid 류와 같이 길초근의 藥效성분인

Monoterpenoids:



Iridoids:



sesquiterpenoid계열 및 그 유도체 합성에 관여하는 것이라고 추정하였다.

따라서 본 계열의 생합성에 관하여는 아직 명확하지 않으므로 앞으로의 연구에 기대된다고 하겠다.

결 론

국산 쥐오줌풀속 식물 4종류를 채집감별하고 그 地下部分의 精油中에 함유된 monoterpenic hydrocarbon 및 그 계열물질의 검색을 gas chromatography로 시행하였다.

1. GC에 의한 monoterpenoid 계열물질 11종에 대한 검색결과는 Fig. 1 및 Table IV와 같으며 共通的으로 가장 많이 함유된 것은 bornylacetate 이었고 일반적인 함량순으로 볼때 camphene, α -pinene, bornyl-, myrtenyl-isovalerate, myrtenyl acetate, β -pinene 등이다.

2. 공통적으로 가장 적은 것은 terpineol 과 그 acetate 이었고 dipentene (*p*-cymene, 1,8-cineol 포함) borneol 등도 적은 편이었다.

3. 4종류중 일반적으로 monoterpenoid 를 다량함유하고 있는 것은 *V. fauriei* var. *dasycarpa* 이고 가장 적게 함유한 것은 *V. dageletiana* 로서 dipentene 류 및 terpineol 을 전혀 함유하고 있지 않으며 다른 종에는 다량 함유하고 있는 pinene, camphene, bornylacetato 등도 매우 적게 함유되어 있음을 볼때 다른 것에 비해 특이한 種이라 할 수 있다.

4. Monoterpenic hydrocarbon 류의 식물체내에서의 존재의의와 단독으로 존재하고 있었던 것인지 또는 다른 ester 류 또는 sesquiterpene 류의 분해산물인지의 여부는 앞으로의 연구에 기대된다.

5. 본 monoterpenoid 류의 검색만으로는 成分組成을 확실히 파악할 수 없으므로 各種間 및 地域에 따른 식물상호간의 chemotaxonomy 는 논할 수 없을 것이나 다른 sesquiterpenoid 류 등의 성분 검색과 동시에 고찰하면 능히 식물의 기원구명에 도움을 줄 것이다.

국산 길초근의 약효 성분을 monoterpenoid 류로 논할 수는 없는 것이므로 앞으로 생리활성물질에 대한 규명은 계속 시행되어야 할 것이다.

문 헌

- 1) 韓 등 : 대한약전주해 B 74(1969)
- 2) 보건사회부 : 대한약전 제 1부 83, (1967)

- 3) HIKINO *et al.*: *J. Pharm. Soc. Jap.* **91**, 650 (1971)
- 4) 柳, 金 : 생약학회지, 투고중
- 5) WEHMER: *Die Pflanzenstoffe*. 1190 (1952)
- 6) HIKINO: *J. Pharm. Soc. Jap.* **91**, 766 (1971)
- 7) BRIQUET: *Ann. Conserv. Jard. Bot. Geneve* **17**, 327 (1914)
- 8) MAEKAWA: *T.B.M.* **47**, 618(1933)
- 9) HARA: *J.J.B.* **17**, 123 (1941)
- 10) NAKAI: *Bull. Nat. Soc. Mus.* **31**, 109 (1953)
- 11) 鄭台鉉 : 韓國植物圖鑑 下, 624 (1956)
- 12) 李昌福 : 서울대 논문집 생농계 **20**, 184 (1969)
- 13) PARK: *Plant Taxonomic Soc. Korea.* **3**, 25 (1972)
- 14) NAKAI: *Report. Veg. Degelet.* p. 26 (1917)
- 15) HINOKI *et al.*: *J. Pharm. Soc. Jap.* **83**, 555 (1963)
- 16) 제 8 개 정 일본약국방 제 2 부 p. 146(1971)
- 17) HINOKI *et al.*: *J. Pharm. Soc. Jap.* **89**, 118 (1969)
- 18) HONDA: *Plantarum Japonicarum* 331 (1939)
- 19) OHWI: *Flora of Japan* p. 1273 (1972)
- 20) THIES *et al.*: *Tetrahedron Letters*, 1155 (1966)
- 21) THIES: *Tetrahedron* **24**, 313(1968)
- 22) YVES RENE: *Helv. Chim. Acta* **46**, 2139 (1963)
- 23) HIKINO: *J. Pharm. Soc. Jap.* **83**, 219 (1963)
- 24) WALLICZEWSKI: *Apoth. Ztg.* **6**, 186 (1891)
- 25) KREPINSKY *et al.*: *Tetrahedron* **12**, 105 (1961); *Collect. Szechosl. Chem. Comm.* **24**, 1884 (1959)
- 26) STOLL *et al.*: *Helv. Chim. Acta* **40**, 1205 (1957)
- 27) SCHULTE *et al.*: *Anzheim. Forsch.* **12**, 12 (1962)
- 28) GOVINDACHARI: *Chem. Ber.* **91**, 908 (1958)
- 29) HIKINO *et al.*: *J. Pharm. Soc. Jap.* **92**, 479 (1972)
- 30) KULKARNI *et al.*: *Tetrahedron* **20**, 1289 (1964)
- 31) HIKINO *et al.*: *Chem. Pharm. Bull.* **13**, 1408 (1965)
- 32) DJERASS *et al.*: *Tetrahedron Letters*, 226 (1961)
- 33) BERTRUM *et al.*: *Arch. Pharm.* **28**, 438 (1890)
- 34) ASAHINA *et al.*: *J. Pharm. Soc. Jap.* **44**, 227 (1924)
- 35) KANEOKA *et al.*: *J. Pharm. Soc. Jap.* **61**, 6(1941)
- 36) HIKINO *et al.*: *Tetrahedron Letters*, **26**, 1787 (1963)
- 37) RUZICKA: *Experimentia*, **9**, 357 (1953)
- 38) BANTHORPE: *J. Chem. Soc. (C)* 541 (1969)
- 39) SANDERMENN: *Naturwissenschaften*, **49**, 258 (1962)
- 40) SCHWEER: *Tetrahedron Letters*, 4425 (1968)
- 41) BATTERSKY *et al.*: *J. Chem. Soc.* 721 (1968)