

개풀의 Phenolic 화합물에 관한 화학적 연구(I)

박용양 · 이상철 · 안병태 · 이승호 · 노재섭 · 이경순

충북대학교 약학대학

Phenolic Compounds from *Acalypha australis* L.

Woong Yang Park, Sang Cheol Lee, Beung Tae Ahn, Seung Ho Lee,

Jai Seup Ro and Kyong Soon Lee

College of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

Abstract—Three phenolcarboxylic acids, two flavonoids and four hydrolysable tannins were isolated from the whole plant of *Acalypha australis*. On the basis of chemical and spectroscopic evidence, the structures of these compounds were established as gallic acid, protocatechuic acid, caffeic acid, rutin, isoquercitrin, corilagin, furosin and geraniin.

Keywords—*Acalypha australis* · Euphorbiaceae · phenolcarboxylic acid · flavonoid · hydrolysable tannin · phenolic compound

개풀(*Acalypha australis*)은 대극과의 1년생 초본으로 30~50 cm 정도로 곧게 자라고 6~8월에 꽃이 피며 우리나라 전역의 들이나 밭에 야생하고있다. 한방에서는 전초를 칠현채라 하여 해열, 이뇨, 변비, 장염, 피부염등의 치료에 사용하고 있으며¹⁻³⁾ 성분에 관하여는 보고된 바 없다. 저자들은 천연 phenolic 화합물에 대한 화학적 연구의 일환으로 개풀의 전초를 수성 acetone으로 추출하여 얻은 엑스로부터 8종의 phenolic 화합물을 분리하여 화학구조를 동정하였기에 보고한다.

실 험 방 법

실험재료—본 실험에 사용한 개풀의 전초는 1991년 10월에 충북대학교 구내에서 채집하여 감정 후 음건하여 사용하였다.

실험기기 및 시약—용점은 Swiss Büchi사의 Model 510-K 미량용점측정기를 사용하여 측정

하였으며 보정하지 않았다. IR spectrum은 Perkin-Elmer spectrophotometer(Model LE 599, U.K.)로 측정하였고 UV spectrum은 Shimadzu UV-240으로 측정하였으며 선광도는 JASCO DIP-4를 이용하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Varian-Gemini(200MHz) 핵자기공명장치로 측정하였고 chemical shift는 TMS를 내부 표준으로 하는 δ 치(ppm)로 나타냈으며, 결합정수는 Hz로 표시하였다. FAB-MS는 JEOL JMS DX-300/JMA 3500 질량분석계를 사용하였다. Column chromatography는 Sephadex LH-20(20~100 μ , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), Cosmosil 75 C₁₈-OPN(42~105 μ , Nacalaitesque Co., Ltd.), TSK-gel Toyopearl HW 40F(30~60 μ , Tosoh Co.), Avicel Cellulose(Sigma), MCI-gel CHP 20P(75~150 μ , Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.)를 사용하였다. TLC는 Kieselgel 60F₂₅₄ plate(0.2 mm; Merck) [용매 : benzene-ethylformate-formic acid(1 : 7 : 1

및 1:5:2, v/v), chloroform-methanol-water (13:7:2, v/v lower phase)] 및 Cellulose F₂₅₄ plate(0.1 mm, Merck) [용매: 2% AcOH, *n*-butanol-pyridine-water(6:4:3, v/v)]를 이용하였고, 검출은 1% FeCl₃-EtOH 시약(phenolic compounds), 10% H₂SO₄ 시약(sugar), UV-lamp를 사용하였다.

추출 및 분리—음건한 깨플 전초 4.5 kg을 세절하여 80% 수성 acetone으로 5회 반복추출하여 감압하에서 acetone을 완전히 유거하였다. 여기서 얻은 수층액을 여과 하여 chlorophyll 등 불용물을 여별한 후 여액을 재농축하여 Sephadex LH-20 column에 걸어 H₂O-MeOH-acetone을 gradient로, 순차적으로 용출시켜 3개의 fraction으로 분획하였다. Fraction 1은 다시 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH gradient), Sephadex LH-20 (H₂O-MeOH, 60% MeOH, 80% MeOH, EtOH), Cosmosil (H₂O-MeOH gradient) 등의 column chromatography를 반복 실시하여 compound 1 (989 mg), compound 2 (77 mg), compound 4 (306 mg)를 단리하였고, fraction 2는 Sephadex LH-20 (EtOH 및 H₂O-MeOH gradient), Cosmosil (H₂O-MeOH gradient), Cellulose (2% AcOH), Toyopearl (H₂O-MeOH gradient) column chromatography를 반복 실시하여 compound 3 (31mg), compound 6 (1.2 g), compound 7 (904 mg), compound 8 (6.7 g)을 단리하였으며, fraction 3은 MCI-gel CHP 20P (H₂O-MeOH gradient), Cosmosil (H₂O-MeOH gradient), Sephadex LH-20 (EtOH 및 60% MeOH) 등 column chromatography를 반복 실시하여 compound 5 (51 mg)을 얻었다.

Compound 1 (gallic acid)—mp 270~272°의 무색침상결정(H₂O)으로 FeCl₃ test에서 청람색, IR, ν_{\max}^{KBr} 1,650(COO)cm⁻¹; ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 7.14 (2H, s, galloyl-H).

Compound 2 (protocatechuic acid)—mp 199~200°의 담갈색분말(H₂O), IR, ν_{\max}^{KBr} 3,400(OH), 1,670(COO)cm⁻¹; ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 6.92(1H, d, *J*=8Hz, H-5), 7.48(1H, dd, *J*=2, 8Hz, H-6), 7.58(1H, d, *J*=2Hz, H-2).

Compound 3 (caffeic acid)—mp 214~215°의 무색침상결정(H₂O), IR, ν_{\max}^{KBr} 3,400(OH), 1,650(COO)cm⁻¹; ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 6.27(1H, d, *J*=16Hz, H-2), 6.87(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.05 (1H, dd, *J*=2, 8Hz, H-6'), 7.17 (1H, d, *J*=2Hz, H-2'), 7.54(1H, d, *J*=16Hz, H-3).

Compound 4 (rutin)—mp 186~188°의 황색분말(H₂O), FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색, $[\alpha]_D^{25}$ -10.5°(*c*=0.3, MeOH); IR, ν_{\max}^{KBr} 3,300(OH), 1,650(COO)cm⁻¹; UV(nm), λ_{\max} (MeOH) 258, 358; λ_{\max} (NaOMe) 272, 406; λ_{\max} (AlCl₃) 267, 398; λ_{\max} (AlCl₃+HCl) 266, 362; λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃) 262, 378; ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 1.10 (1H, d, Rha-CH₃), 4.56(1H, s, Rha-1), 5.12(1H, d, *J*=8Hz, Glc-1), 6.28(1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.52(1H, d, *J*=2Hz, H-8), 6.96(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.63(1H, dd, *J*=2, 8Hz, H-6'), 7.73(1H, d, *J*=2Hz, H-2').

Compound 4의 산 가수분해—시료 30 mg을 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90°로 5시간 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하였다. 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. Ethylacetate층에서 quercetin을 포뮬과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다. 물 분획에서는 D-glucose와 L-rhamnose를 포뮬과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 5 (isoquercitrin)—mp 231~233°의 황색분말(H₂O), $[\alpha]_D^{25}$ -10.5° (*c*=0.3, MeOH), FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색, IR, ν_{\max}^{KBr} 3,300(OH), 1,650(COO)cm⁻¹; UV(nm), λ_{\max} (MeOH) 256, 358; λ_{\max} (NaOMe) 272, 402; λ_{\max} (AlCl₃) 272, 422; λ_{\max} (AlCl₃+HCl) 266, 399; λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃) 262, 378; ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ : 5.28 (1H, d, *J*=8Hz, Glc-1), 6.30(1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.54(1H, d, *J*=2Hz, H-8), 6.96(1H, d, *J*=8Hz, H-5'), 7.64(1H, dd, *J*=2, 8Hz, H-6'), 7.94 (1H, d, *J*=2Hz, H-2').

Compound 5의 산 가수분해—시료 30 mg을 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90°에서 5시간 환류냉

각하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. Ethylacetate층에서 quercetin을, 물 분획에서는 D-glucose를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 6 (corilagin)—mp 211~212°의 백색분말(H₂O), $[\alpha]_D^{25}$ -230.2°(c=0.9, MeOH); neg. FAB-MS, *m/z* 633(M-H)⁻; ¹H-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ: 6.38(1H, d, *J*=2Hz, Glc-1), 6.71, 6.84[each 1H, s, hexahydroxydiphenoyl (HHDP)-H], 7.13(2H, s, galloyl-H).

Compound 7 (furosin)—mp 197~198°(dec)의 황색분말(H₂O), $[\alpha]_D^{23}$ -142.1°(c=1.0, MeOH); ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ: 4.98, 5.34[each s, dehydrohexahydroxydiphenoyl(DHHDP)-1], 6.36, 6.64(each s, DHHDP-3), 7.23(2H, s, galloyl-H), 7.28(1H, s, DHHDP-3').

Compound 7의 phenazine 유도체 (7a) 합성—Compound 7 (140 mg)을 EtOH-AcOH(5:1)용액(8 ml) 중에서 *o*-phenylenediamine(50 mg)과 실온에서 저어주면서 5시간 반응시킨 후 용매를 유거하고 황색분말의 phenazine 유도체(7a, 130 mg)를 얻었다. 7a의 ¹H-NMR (acetone-d₆) δ: 3.95(2H, d, *J*=5Hz, Glc-6), 4.46(1H, d, *J*=4Hz, Glc-3), 4.50(1H, t, *J*=5Hz, Glc-5), 5.16(1H, d, *J*=4Hz, Glc-4), 5.39(1H, d, *J*=6Hz, Glc-2), 6.15(1H, d, *J*=6Hz, Glc-1), 7.00(2H, s, galloyl-H), 7.90~8.40(4H, m, phenazine ring).

7a의 methylation 및 methanolysis—7a (50 mg)을 소량의 MeOH (2 ml)에 용해하고 ether성 CH₂N₂로 methylation(0°, 12시간)시킨 후 반응액을 증발건조시켰다. 증발건조된 반응물을 1% NaOMe-MeOH (2 mg)에 용해하고 9 시간동안 실온에서 방치한 후 반응액을 여과한다. 여액을 Amberite IRA-120B로 중화하고 감압농축하여 건조시킨 후 재차 CH₂N₂로 처리한 후 silica gel column chromatography[benzene-acetone(20:1~25:1, v/v)]로 분리정제하여 dimethyl (*R*)-phenazine methylether(7b)^{4,5)}(황색무정형분말, $[\alpha]_D^{24}$ -27.4(c=0.5, MeOH)를 얻었다.

7a의 부분 가수분해—7a (50 mg)을 H₂O-Me-

OH(1:1) (4 ml)에 용해하고 4시간 가열 환류시킨 후 냉각하여 생성되는 적색침전을 취한 뒤 MeOH로 세척한 후 건조시켜 IR spectrum을 측정하여 표품의 data와 비교하여 phenazine bislactone(7c)^{4,5)}으로 동정하였다.

Compound 8 (geraniin)—mp 218~221°(dec)의 담황색분말(H₂O), $[\alpha]_D^{25}$ -147.8°(c=0.9, MeOH); neg. FAB-MS, *m/z* 951(M-H)⁻; ¹H-NMR(acetone-d₆+D₂O) δ: 4.28~4.54(1H, m, Glc-5), 4.68~5.00(2H in total, m, Glc-3, 6), 5.17(1H, s, DHHDP-1), 5.40~5.60(3H in total, Glc-2, 4, 6), 6.53(1H, s, DHHDP-3), 6.59(1H, s, Glc-1), 6.67, 7.11(each 1H, s, HHDP-H), 7.19(2H, s, galloyl-H), 7.28(1H, s, DHHDP-3').

결과 및 고찰

Compound 1은 백색분말로 FeCl₃ test에서 청람색을 나타내고 IR spectrum에서는 1650cm⁻¹에서 COO기에 의한 흡수를, ¹H-NMR spectrum에서 δ 7.12 ppm에서 2H분의 singlet signal을 나타내어 gallic acid⁶⁾라 추정하고 표품과 TLC 및 ¹H-NMR spectrum을 직접 비교하여 동정하였다.

Compound 2는 담갈색분말로 IR spectrum에서는 3,400 cm⁻¹에서 OH기와 1,670 cm⁻¹에서 COO기에 의한 흡수를, ¹H-NMR spectrum에서 δ 6.92, 7.48, 7.58 ppm에서 *o*- 및 *m*-coupling하고 있는 ABX type의 3치환 benzene환에 의한 proton signal이 관찰되어 protocatechuic acid⁷⁾라 추정하고 표품과 TLC 및 ¹H-NMR spectrum을 비교하여 동정하였다.

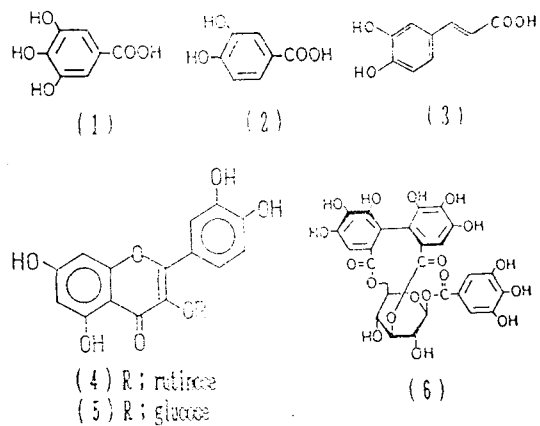
Compound 3은 무색침상결정으로 IR spectrum에서 3,400 cm⁻¹에서 OH기와 1,650 cm⁻¹에서 COO기의 존재를 추정할 수 있었고, ¹H-NMR spectrum에서 δ 6.27, 7.54 ppm에서 *trans*형의 olefinic proton signal이 관찰되었고, 6.87, 7.05, 7.17 ppm에서 *o*- 및 *m*-coupling하고 있는 ABX type의 3치환 benzene환에 의한 proton signal이 관찰되어 caffeic acid⁸⁾라 추정하고 표품과 TLC 및 ¹H-NMR spectrum을 비교하여 동정하였다.

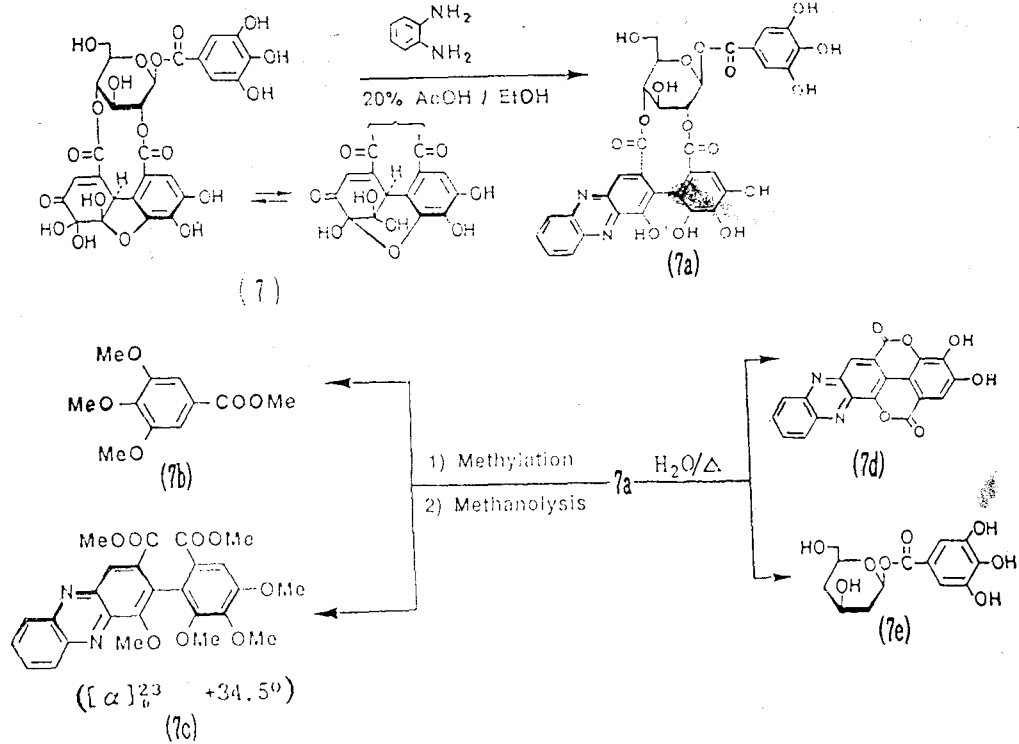
Compound 4는 황색분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색으로 flavonoid test에 양성반응을 나타내고, IR spectrum에서 3,400 cm⁻¹에서 OH기와 1,650 cm⁻¹에서 COO기에 의한 흡수가 관찰되고, 산으로 가수분해하여 D-glucose와 L-rhamnose 및 aglycone으로 quercetin을 확인하였다. ¹H-NMR spectrum에서는 aliphatic field에서 δ 1.10 ppm에 rhamnose의 CH₃기에 의한 전형적인 3H분의 doublet signal이 관찰되고, 4.56과 5.12 ppm에서 각각 rhamnose와 glucose의 anomeric proton signal이 관찰되었으며, 6.28과 6.52 ppm에 *m*-coupling하고 있는 flavonoid A환의 6 및 8위의 proton에 의한 doublet signal, 6.96 ppm에 *o*-coupling하고 있는 doublet, 7.73 ppm에 *m*-coupling하고 있는 doublet, 7.63 ppm에 *o*- 및 *m*-coupling하고 있는 double doublet signal이 관찰되어 B환의 3' 및 4'위가 치환된 것을 알 수 있었다. 따라서 compound 4는 quercetin에 rutinose가 β-결합한 화합물로 추정되며 rutinose의 결합위치는 UV spectrum의 bathochromic shift의 결과에 의하여 quercetin의 3위로 결론지었다.⁹⁾ 이상의 결과로부터 compound 4는 quercetin-3-O-rutinoside (rutin)¹⁰⁾이라 결정하여 표품과 각종 spectral data를 비교하여 동정하였다.

Compound 5는 황색분말로 IR spectrum에서 3,300 cm⁻¹에서 OH기와 1,650 cm⁻¹에서 COO기의 존재를 추정할 수 있었고, UV spectrum에서는 256 nm 및 358 nm에서 흡수를 나타내었다. ¹H-NMR spectrum에서는 aromatic field에서 6.30, 6.54 ppm에 각각 2Hz로 *m*-coupling하고 있는 flavonoid A환의 6 및 8위의 전형적인 proton signal이 관찰되고, 6.96 ppm에 *o*-coupling하고 있는 doublet, 7.64 ppm에 *o*- 및 *m*-coupling하고 있는 double doublet, 7.94 ppm에 *m*-coupling하고 있는 doublet signal이 관찰되어 이들 signal이 B환의 2', 5', 6'위의 proton에 귀속됨에 따라 B환의 3' 및 4'위가 치환되어 있음을 알 수 있다. 또 aliphatic field에 있어서는 한개의 hexose에 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되며 5.28 ppm에 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰된다. 당은 comp-

ound 5의 가수분해에 의하여 D-glucose임이 확인됨에 따라 이 compound는 quercetin에 D-glucose가 glycoside 결합한 화합물로 추정된다. 당의 결합위치는 UV spectrum에서 NaOMe 첨가시 330 nm에서 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 7위에 OH기가, NaOAc/H₃BO₃ 첨가시의 bathochromic shift와 AlCl₃/HCl 첨가시 보다 AlCl₃ 첨가시 bathochromic shift가 더 일어난 것으로 보아 B ring에 free의 dihydroxyl group이 존재한다는 것을 알 수 있었다.⁹⁾ 이상의 결과로부터 glucose는 quercetin핵의 3위에 β-결합하고 있는 것으로 결론, compound 5는 quercetin-3-O-β-D-glucoside (isoquercitrin)¹⁰⁾로 결정하여 표품과 각종 물리항수 및 spectral data를 비교하여 동정하였다.

Compound 6은 백색분말로 FeCl₃ test에서 청람색을 나타내고 neg. FAB-MS에 있어서 *m/z* 633에 (M-H)⁻ ion peak를 나타내었다. ¹H-NMR spectrum은 aromatic field에 있어서 δ 7.13 ppm에 1개의 galloyl기에 의한 two-proton singlet이 관찰되었고, 또 6.71과 6.84 ppm에 1개의 hexahydroxydiphenoyl (HHDP)기에 의한 proton signal이 관찰되었다. Aliphatic field에 있어서는 6.38 ppm에 glucose의 anomeric proton signal이 관찰되었고, glucose의 3, 6위에 귀속되는 proton signal이 5 ppm근처로 저자장 shift하여 관찰되었다. 이상을 종합하여 compound 6은 glucose에 1개의 galloyl기 및 1개의 HHDP기가 ester 결합

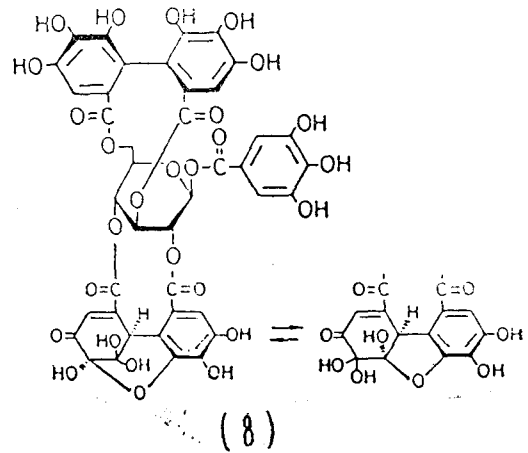




한 화합물인 corilagin¹²⁾이라 추정하고 표품과 TLC 및 ¹H-NMR spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 7은 담황색분말로 FeCl₃ test에서 청람색을 나타내고, ¹H-NMR spectrum은 4.98과 5.34 ppm 및 6.36과 6.64 ppm에 dehydrohexahydroxydiphenoyl(DHHDP)기의 5원환 및 6원환의 hemiacetal에 유래하는 benzylmethine 및 olefinic proton signal이 관찰되어 compound 7은 분자내에 DHHDP기가 존재하는 것을 추정할 수 있다. Compound 7을 초산산성 ethanol 용액중에서 *o*-phenylenediamine과 반응시켜 phenazine 유도체 (7a)를 합성하였다. 7a의 ¹H-NMR spectrum은 aromatic field에 있어서 6.98 ppm에 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet, 7.45, 8.20 ppm에 phenazine의 3' 및 3위에 귀속되는 singlet, 7.88~8.37 ppm에 phenazine의 3'', 4'', 5'', 6''위에 귀속되는 total 4H 분의 proton signal이 관찰되고, aliphatic field에 있어서는 6.13 ppm에 glucose의 anomeric proton signal 및 glucose의 2, 4위에 귀속되는 proton signal이 5.36

ppm과 5.15 ppm에 각각 저자장 shift하여 관찰된다. 따라서 compound 7은 1개의 galloyl기 및 1개의 DHHDP기가 glucose의 1, 2, 4위에 결합하고 있는 것으로 추정된다. 이어서 compound 7에 있어서 각 acyl기를 확인하기 위하여 7a를 ether성 CH₂N₂로 methylation 한 뒤 NaOMe로 meth-



analysis한 후 ether성 CH_2N_2 로 재차 처리한 결과 methyl trimethoxybenzoate(7b) 및 dimethyl-(R)-phenazine ester(7c)를 생성하였다. 또 각 acyl기의 결합위치를 확인하기 위하여 phenazine 유도체 7a를 열수로 부분가수분해한 결과 phenazine bislactone(7d)의 적색침전과 함께 1-O-galloyl- β -D-glucose(7e)를 얻었다. 이상의 결과로부터 compound 7은 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP- β -D-glucose(furosin)^{4,5)}로 결정, 표준과 TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 8은 FeCl_3 test에서 청람색을 나타내고, neg. FAB-MS에 있어서 m/z 951에 (M-H)⁻ ion peak를 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 δ 7.19 ppm에서 1개의 galloyl기에 의한 2H분의 singlet signal, 6.67 및 7.11 ppm에서 1개의 HHDP기에 의한 one-proton singlet signal을 나타내었으며, aliphatic field에 있어서 저자장 shift한 glucose에서 유래하는 methine 및 methylene proton signal 이외에 5.17 ppm에 benzylmethine signal, 6.58 ppm에 olefinic proton signal 등 DHHDP기에 의한 특징적인 signal을 나타내었다. 이상을 종합하여 compound 8은 glucose에 1개의 galloyl기, 1개의 HHDP기, 1개의 DHHDP기가 ester결합한 화합물로 추정하였다. 이들 acyl기의 결합위치는 compound 7에서와 같은 방법으로 phenazine 유도체를 합성하여 가수분해한 결과, corilagin(6)¹³⁾을 생성하는 사실로부터 glucose의 1위에 galloyl기, 2,4위에 (R)-DHHDP기, 3,6위에 (R)-HHDP기를 갖는 화합물인 geraniin¹⁴⁾으로 결정하여 표준과 TLC 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 직접 비교하여 동정하였다.

결 론

깨풀의 전초를 80% 수성 acetone으로 추출하여 얻은 엑스를 Sephadex LH-20, Cosmosil, MCI-gel CHP 20P, Toyopearl, Cellulose 등의 column

chromatography를 반복 실시하여 8종의 phenolic compound를 단리하였다. 이 compound들의 화학적 및 분광학적 분석결과를 종합하여 phenol-carboxylic acid인 gallic acid(1), protocatechuic acid(2), caffeic acid(3)와 flavonoid인 rutin(4), isoquercitrin(5) 및 가수분해형 tannin인 corilagin(6), furosin(7), geraniin(8)으로 동정하였으며 geraniin과 gallic acid의 양이 가장 많았다. <1992년 11월 26일 접수 : 1993년 1월 25일 수리>

참 고 문 헌

1. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 郷問社, p. 509 (1980).
2. 金在信 : 原色天然藥物大辭典, 南山堂, p. 338 (1984).
3. 江蘇新醫學院 : 中藥大辭典, 上海科學技術出版 小學館, pp. 3765-3766 (1985).
4. Bate-Smith, E.C.: *Phytochemistry* 11, 1153 (1972).
5. Okuda, T., Hatano, T. and Yazaki, K.: *Chem. Pharm. Bull.* 30, 1113 (1982).
6. Nonaka, G., Nishimura, H. and Nishioka, I.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 163 (1985).
7. Horhammer, L. and Scherm, A.: *Arch. Pharm.* 288, 441 (1955).
8. Lounasmaa, M.: *Planta Medica* 28, 16 (1975).
9. Harbone, J.B. and Marbry, T.J.: *The Flavonoids, Advances in Research*, Chapman and Hall Ltd., London, New York, p. 240 (1982).
10. Kartnig, Th., Gruber, A. and Stachel, J.: *Planta Medica* 38, 288 (1985).
11. Markham, K.R.: *Techniques of Flavonoid Identification*, Academic Press, p. 38 (1982).
12. Seikel, M. and Hillis, W.E.: *Phytochemistry* 9, 1115 (1970).
13. Nonaka, G., Ageta, M. and Nishioka, I.: *Chem. Pharm. Bull.* 33, 96 (1985).
14. Okuda, T., Yoshida, T. and Hatano, T.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 9 (1982).