

## 내버들 수피의 페놀 성분

황완균 · 장영수\* · 김일혁#  
중앙대학교 약학대학, \*보건복지부 마약과  
(Received March 22, 1995)

### Phenolic Compounds from the Bark of *Salix gilgiana*

Wan Kyunn, Whang, Young Soo Chang\* and Il Hyuk Kim#

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

\*Narcotic Control Division, Bureau of Pharmaceutical Affairs, Ministry of Health and Welfare,  
Chungang-Dong, Kwachun City, Kyunggi-Do 427-070, Korea

**Abstract**—For the investigation medicinal resources for *Salix* species, the studies were carried out to evaluate the pharmaco-constituents in the bark of *Salix gilgiana* (Salicaceae) which have been used as anti-inflammation, analgesic and diuretic agents in folk remedies in Korea. From aqueous fraction of the MeOH extract, (+)-catechin(I), 1-*O-p*-coumaroyl glucoside(II), 1-*O*-feruloyl glucoside(III) and *p*-hydroxyacetophenone glucoside(IV) were isolated by column chromatographic separation using Amberlite XAD-2, ODS-gel and Sephadex LH-20 and the structure of these compounds were elucidated by physico-chemical evidence(<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, EI-Mass and G.C.) and by comparison with authentic samples.

**Keywords** □ *Salix gilgiana* Seem(Salicaceae), bark, (+)-catechin, 1-*O-p*-coumaroyl glucoside, 1-*O*-feruloyl glucoside, *p*-hydroxyacetophenone glucoside

내버들, *Salix gilgiana*는 낙엽활엽관목으로 높이 3~4 m에 달하며, 가지가 곧게 서고 잎은 어긋나고 선상피침형이며 길이는 3~12 cm로서 양끝이 뾰족하고 톱니가 있다.

어린잎은 안으로 말리며 표면은 녹색이고 아랫면은 흰색을 띠고 있고, 꽃은 4월에 잎보다 먼저 전년도의 가지에서 피며 꽃이삭은 장타원형이고 과실은 삭과로서 난형이고 백색이며 5월에 성숙한다.<sup>1)</sup>

우리나라에 분포되어 있는 *Salix*속 식물은 내버들 외에도 왕버들, 쪽버들, 버드나무, 능수버들 등 33종이 알려져 있고,<sup>1)</sup> *Salix*속의 지상부의 껍질을 벗겨 건조하여 옛날부터 해열, 진통, 이뇨약으로서 민간에서 널리 사용되어 왔다.<sup>2)</sup>

지금까지의 *Salix*속의 성분연구를 보면 1987년 Mizuno 등<sup>3)</sup>이 일본의 *S. gilgiana*의 잎으로부터 luteolin-7-*O*-(6-*O*-acetyl)-β-D-glucopyranoside, luteo-

lin-7-*O*-(6-*O*-*E*-cinnamoyl)-β-D-glucopyranoside, luteolin-7-*O*-(6-*O-p*-coumaroyl)glucoside, luteolin-7-*O*-(6-*O*-feruloyl)glucoside 등의 luteolin glycoside를 분리 보고하였고, 또 1984년, 1982년에는 Nonaka<sup>4)</sup>와 Nishimura 등<sup>5)</sup>이 *Salix triandra*의 줄기껍질로부터 salidoside와 *p*-coumaric alcohol glycoside 등을 분리보고 하였다.

한편 서양에서는 1970년, 1962년에 Erickson 등<sup>6)</sup>이 *S. purpurea*의 줄기껍질로부터 purpurein 등의 *p*-coumaric acid 유도체를 분리보고하였다.

이상과 같이 서양 및 일본의 *Salix*속 식물에 대해서는 현재까지 많은 연구가 수행되었으나 우리나라의 *Salix*속 식물은 연구가 되어있지 않다. 이에 국산약 품식물의 개발이라는 측면에서 합성 해열진통제의 효과보다 우수하고 부작용도 적은 약을 탐색하고자 *Salix*속 중 가장 분포도가 높은 내버들의 줄기 껍질을 채집하여 일차적으로 천연물 약품화학적 방법으로

#본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

실험을 실시하였다.

출기물질의 MeOH추출물의 H<sub>2</sub>O가용부로부터 4개의 phenolic compound를 분리하였고 각종 이화학 적실험 및 기기분석을 통하여 이들 화합물을 Compound I((+)-catechin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>), Compound II(1-O-p-coumaroyl glucoside, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>), Compound III(1-O-feruloyl glucoside, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>) 및 Compound IV(*p*-hydroxyacetophenone glucoside, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>)로 확인 동정하였으며 이들 화합물중 1-O-*p*-coumaroyl glucoside와 1-O-feruloyl glucoside는 *Salix gilgina*에서 처음 분리되었다.

### 실험방법

**실험재료 및 기기**—1994년 4월 강원도 광덕산 일대에서 채집하여 음건, 세절한 후 사용하였고 사용 기기로는 Shimadzu IR-435, Shimadzu GC-14A, Bruker AM-200(<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR), Bruker AM-500(<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR), GC-MS/MS-DS, TSQ-700 (EI-MS) 등이 이용되었다.

**추출 및 분리**—건조한 수피 700 g을 열 MeOH로 3회 반복추출하여 감압농축시켜 MeOH엑스를 얻었다. 이것을 물에 현탁시켜 Et<sub>2</sub>O로 탈지한 후 모액을 비이온성 수지인 Amberlite XAD-2를 사용하여 흡착시킨 후 H<sub>2</sub>O에서 MeOH까지 20%씩 증량시키면서 용출시켜 분획하였다.

**Compound I의 단리**—Compound II를 여취한 후 그 여액을 감압농축한 후 ODS-gel에 용매 30% MeOH를 사용 역상 chromatography하여 Fr.1과 Fr.2로 나누고 Fr.2를 Sephadex LH-20으로 column chromatography를 실시(solvent, EtOH)하여 Mg-HCl에 양성반응을 나타내는 Compound I(2 g)을 얻었다.

#### Compound I:

mp 175~177°C

IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> 3390(OH), 1606(C=C), 1539, 1480, 850(aromatic ring)

EI-Mass(m/z): 290(M<sup>+</sup>), 272, 152, 139, 123

<sup>1</sup>H-NMR: DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ppm

2.28~2.71(2H, *m*, H-4), 3.84(1H, *m*, H-3), 4.48(1H, *d*, J=7.3 Hz, H-2), 5.70(1H, *d*, J=1.8 Hz, H-6), 5.89(1H, *d*, J=1.8 Hz, H-8), 6.61(1H, *d*, J=8.1 Hz, H-

5), 6.70(1H, *d*, J=8.1 Hz, H-6), 6.72(1H, *s*, H-2), 8.85, 8.89, 8.98, 9.21(each 1H, *s*, phenolic OH) <sup>13</sup>C-NMR: Table I참조

**Compound II**의 단리—20% MeOH 용출분획을 1/3로 감압농축한 후 저온에 방치하여 얻어진 분말상의 결정을 여취한 후 이를 MeOH로 재결정하여 Compound II(3.89 g)을 얻었다.

#### Compound II:

mp. 225~226°C

IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>

3414(OH), 1710(CO), 1606(C=C), 1516, 981(aromatic ring), 1077(glycosidic O)

EI-Mass(m/z): 326(M<sup>+</sup>), 164(M<sup>+</sup>-glc), 147[M<sup>+</sup>-(glc+OH)], 119[M<sup>+</sup>-(glc+COOH)]

<sup>1</sup>H-NMR: DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ppm

5.46(1H, *d*, J=7.8 Hz, glc anomeric H), 6.40(1H, *d*, J=15.9 Hz, H- $\beta$ ), 6.81(2H, *dd*, J=6.9 Hz, H-3,5), 7.56(2H, *d*, J=6.9 Hz, H-2,6), 7.60(1H, *d*, J=15.9 Hz, H- $\gamma$ ), 10.06(1H, *brs*, phenolic OH)

<sup>13</sup>C-NMR: Table I 참조

**Compound III** 및 **IV**의 단리—Compound II를 여취한 후 그 여액을 감압농축한 후 ODS-gel에 용매 30% MeOH를 사용 역상 chromatography하여 Fr.1과 Fr.2로 나누고 Fr.1을 다시 ODS-gel 및 Sephadex LH-20에 용매 20% MeOH 및 10% MeOH를 사용하여 무색의 침상결정인 compound III(230 mg)와 compound IV(130 mg)를 얻었다.

#### Compound III:

mp. 222~223°C

IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>

3390(OH), 1720(CO), 1630, 1600(C=C), 1520, 850(aromatic ring), 1080(glycosidic O)

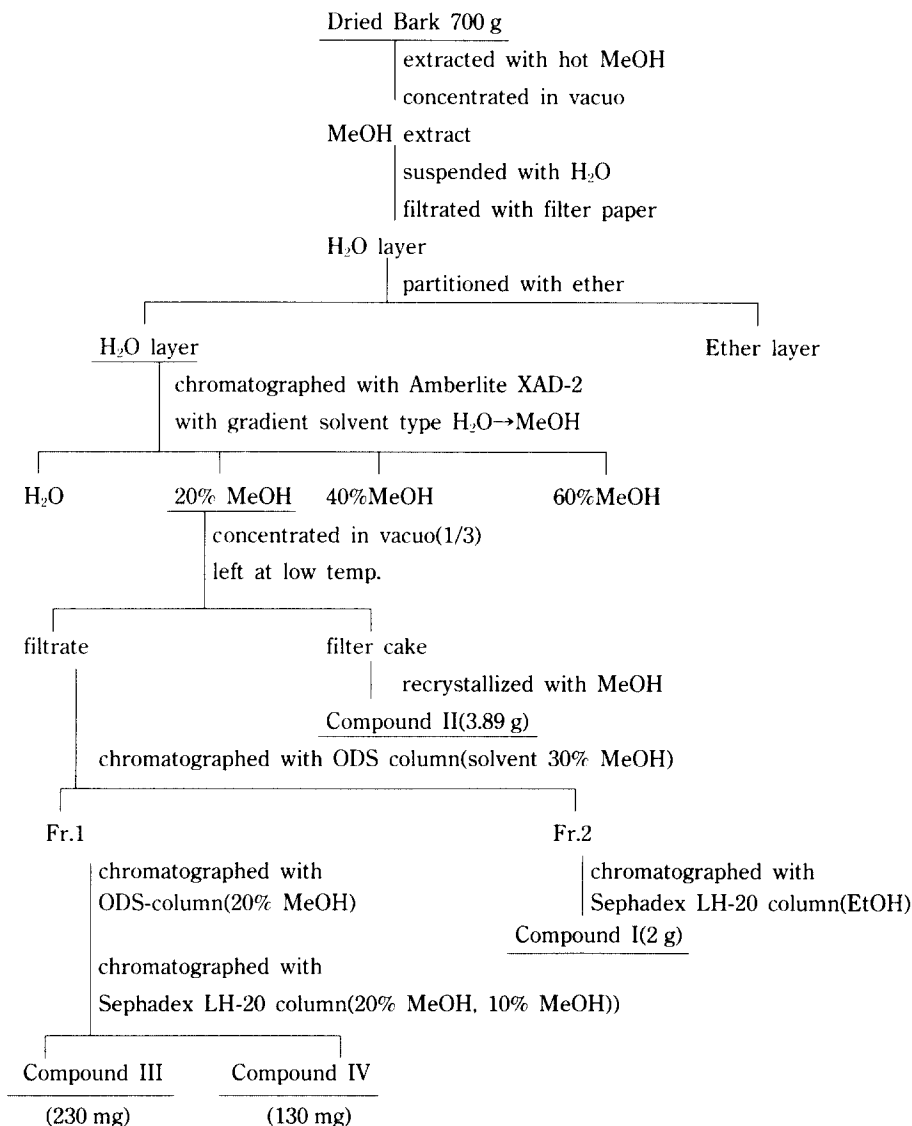
EI-Mass(m/z): 356(M<sup>+</sup>), 194(M<sup>+</sup>-glc)

<sup>1</sup>H-NMR: DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ppm

3.88(3H, *s*, OCH<sub>3</sub>), 5.61(1H, *d*, J=7.8 Hz, glc anomeric H), 6.40(1H, *d*, J=15.8 Hz, H- $\beta$ ), 6.82(1H, *d*, J=8.2 Hz, H-5), 7.08(1H, *dd*, J=1.8, 8.0 Hz, H-6), 7.17(1H, *d*, J=1.8 Hz, H-2), 7.72(1H, *d*, J=15.8 Hz, H- $\gamma$ )

<sup>13</sup>C-NMR: Table I참조

#### Compound IV:



**Scheme I**—The extraction and isolation of compound I-IV from the bark *Salix gilgiana*

mp. 198~199°C

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$

3390(OH), 1680(C=O), 1608, 1590, 1510(C=C), 1090, 1040(glycosidic O), 1516, 860 (aromatic ring),

EI-Mass(m/z): 298(M<sup>+</sup>), 136(M<sup>+</sup>-glc)

<sup>1</sup>H-NMR: DMSO-d<sub>6</sub>, ppm

2.58(3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.07(1H, d, J=7.6 Hz,

glc anomeric H), 7.19(2H, d, J=9.0 Hz, H-3,5), 7.99(2H, d, J=9.0 Hz, H-2,6)

<sup>13</sup>C-NMR: Table I참조

### 결과 및 고찰

**Compound I**—Compound I은 Mg-HCl반응에 양성이고 IR spectrum에서 3390(OH), 1606(C=C),

**Table I**—<sup>13</sup>C-NMR spectrum data of Compounds I-IV(50, 125 MHz)

	Compound I	Compound II	Compound III*	Compound IV*
C-1		124.9	127.6	132.6
C-2	81.3	130.4	112.0	131.8
C-3	66.6	115.7	150.9	117.3
C-4	28.1	160.0	149.4	163.0
C-5	156.4	115.7	116.9	117.3
C-6	95.4	130.4	124.4	131.8
C-7	155.6			
C-8	94.1			
C-9	155.7			
C-10	99.3			
C'-1	130.9			
C'-2	114.8			
C'-3	145.1			
C'-4	145.1			
C'-5	115.4			
C'-6	118.7			
-OCH <sub>3</sub>			56.5	
-CH=CH-COO		145.9	147.3	
-CH=CH-COO		113.5	114.8	
-CH=CH-COO		165.3	167.8	
-COCH <sub>3</sub>				200.3
-COCH <sub>3</sub>				26.6
Glc-1		94.1	95.8	101.4
2		72.4	73.9	74.7
3		77.7	78.7	78.1
4		69.4	71.1	71.2
5		76.4	78.0	78.1
6		60.7	62.4	62.3

Solvent: DMSO-d<sub>6</sub>\*CD<sub>3</sub>OD

1539, 1480 및 850(aromatic ring)cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수대를 나타내는 것으로 보아 flavonoid계 화합물로 추정하였다.

EIMS spectrum에서 m/z 290의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었고, 또한 272, 152, 139 및 123에서 fragment ion peak를 관찰할 수 있어서 catechin유도체임을 추정할 수 있었다.

한편 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 H-5', H-6'가 δ6.61 및 6.70 ppm에서 coupling constant J=8.1 Hz로서 ortho coupling하고 있고, H-2'는 δ6.72 ppm에서 singlet로 관측되고 있다. 한편 δ5.70 및 5.89 ppm에서 coupling constant J=1.8 Hz로서 H-6과 H-8에 기인하는 signal을 관측할 수 있었고 또 δ2.28~2.71 ppm

에서 H-4의 signal을 multiplet로서 관찰할 수 있었으며 δ3.84 ppm에서 H-3의 signal을 multiplet로 그리고 δ 4.48 ppm에서 J=7.8 Hz로서 doublet로 coupling하고 있어 (+)-catechin임을 추정할 수 있었다.

한편 <sup>13</sup>C-NMR spectrum에서 carbon signal이 15개이고 특히 C-2가 δ81.3 ppm으로 저자장으로 이동함으로써 (+)-catechin임을 뒷받침해주고 있다.

이상의 기기분석결과 문헌<sup>7)</sup>과의 비교 및 표준품과의 비교분석을 통하여 Compound I을 (+)-catechin으로 확인하였다.

**Compound II**—Compound II는 IR spectrum에서 3414(OH), 1710(C=O), 1606(C=C), 1516, 1480, 981(aromatic ring) 및 1077(glycosidic O)cm<sup>-1</sup>에서

강한 흡수대를 나타내는 것으로 보아 phenolic acid glycoside계 화합물로 추정하였다.

EIMS spectrum에서  $m/z$  326의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었고  $m/z$  164에서 6탄당이 탈락된 fragment ion peak와 또 OH가 탈락된  $m/z$  147의 fragment ion peak를 관찰할 수 있어서 분자량이 164인 비당부에 6탄당이 결합되어 있는 화합물임을 추정할 수 있었다.

한편  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 anomeric proton이 5.46 ppm에서 coupling constant  $J=7.8$  Hz로서 저자장으로 이동하고 있어 당이 ester 결합함을 알 수 있었고, H-2 및 H-6가 87.56 ppm에서 coupling constant  $J=8.9$  Hz로서 coupling하고 동시에 H-3 및 H-5가 86.81 ppm에서 coupling constant  $J=8.9$  Hz로서 coupling하고 있어 aromatic proton이 서로 대칭되고 있음을 알 수 있었고 아울러 86.40 ppm과 7.60 ppm에서 coupling constant  $J=15.9$  Hz로 관측되는 것으로 보아 각각의 proton은 trans configuration함을 추정할 수 있어 이 화합물이 phenylpropanoid계 중 *p*-coumaric acid의 carboxyl기에 당이 결합되어 있음을 예측할 수 있었다.

한편  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에도 비당부의 carbon signal이 9개이고 특히 carboxyl의 carbon이 165.3 ppm으로 고자장으로 이동하고 있고 또 C-4가 160.0 ppm으로서 저자장으로 이동하고 있어 위의 화합물이 *p*-coumaroylglucose임을 뒷받침해 주고 있다.

그리고 비당부 및 당의 종류를 결정하기 위해 산 가수분해를 실시하여 당 부분은 TLC와 GC로 그리고 비당부는  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  등 각종 기기분석을 통하여 각각 glucose와 *p*-coumaric acid임을 확인하였다.

이상의 기기분석 결과와 문헌<sup>9)</sup>과의 비교 분석을 통하여 Compound II를 1-*p*-coumaroyl glucoside로 확인동정하였다.

**Compound III**—Compound III는 IR spectrum에서 3390(OH), 1720(C=O), 1600(C=C), 1520, 850 (aromatic ring) 및 1077(glycosidic O)cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수대를 나타내는 것으로 보아 compound II와 같이 phenolic acid glycoside계 화합물로 추정하였다.

EIMS spectrum에서  $m/z$  356의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었고  $m/z$  194에서 6탄당이 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있어서 분자량이

164인 비당부에 6탄당이 결합되어 있는 화합물임을 추정할 수 있었다.

한편  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 anomeric proton이 5.61 ppm에서 coupling constant  $J=7.8$  Hz로서 저자장으로 이동하고 있어 당이 ester 결합함을 알 수 있었고, H-5와 H-6이 각각 doublet( $J=8.2$  Hz) 및 double doublet( $J=1.8, 8.0$  Hz)로 ortho coupling하고 있고 또 H-2는 H-6과 doublet( $J=1.8$  Hz)로서 meta coupling함을 알 수 있었고 특히 83.88ppm의 singlet은 3H로서 methoxyl기에 기인하는 signal임을 알 수 있어 이 화합물이 feruloyl glycoside임을 예견할 수 있었고 아울러 86.40 ppm과 7.72 ppm에서 coupling constant  $J=15.8$  Hz로 관측되는 것으로 보아 각각의 proton은 trans configuration함을 추정할 수 있어 이 화합물이 phenylpropanoid계 중 ferulic acid의 carboxyl기에 당이 결합되어 있음을 예측할 수 있었다.

한편  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum에도 비당부의 carbon signal이 10개이고 특히 carboxyl의 carbon이 167.8 ppm으로 고자장으로 이동하고 있고, 또 C-4 및 C-3가 149.4와 150.90 ppm으로서 저자장으로 이동하고 있다. 특히 methoxyl signal이 56.5 ppm에서 나타나는 것으로 보아 위의 화합물이 1-*O*-feruloyl glucoside임을 뒷받침해 주고 있다.

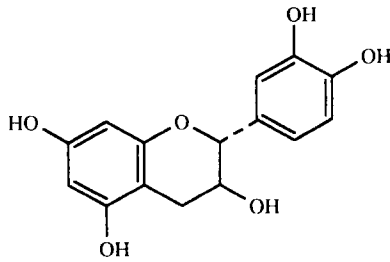
그리고 aglycone 및 당의 종류를 결정하기 위해 산 가수분해를 실시하여 당 부분은 TLC와 GC로 그리고 비당부는  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  등 각종 기기분석을 통하여 glucose와 ferulic acid로 확인하였다.

이상의 기기분석결과와 문헌<sup>9,10,11)</sup>과의 비교 분석을 통하여 Compound III를 1-*O*-feruloyl glucoside로 확인동정하였다.

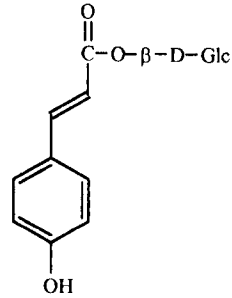
**Compound IV**—Compound IV는 IR spectrum에서 3390(OH), 1680(C=O), 1608, 1580, 1510(C=C), 1516, 860(aromatic ring), 1090 및 1040(glycosidic O)cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수대를 나타내는 것으로 보아 phenolic acid glycoside계 화합물로 추정하였다.

EIMS spectrum에서  $m/z$  298의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었고  $m/z$  136에서 6탄당이 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있어서 분자량이 136인 비당부에 6탄당이 결합되어 있는 phenol계 화합물임을 추정할 수 있었다.

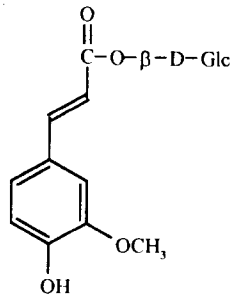
한편  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서 anomeric proton이



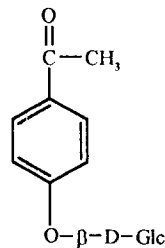
Compound I



Compound II



Compound III



Compound IV

5.07 ppm에서 coupling constant  $J=7.6$  Hz로서 고자장으로 이동하고 있어 당이 ether결합함을 알 수 있었고, H-2 및 H-6가  $\delta 7.99$  ppm에서 coupling constant  $J=9.0$  Hz로서 coupling하고 동시에 H-3는 및 H-5가  $\delta 7.19$  ppm에서 coupling constant  $J=9.0$  Hz로서 coupling하고 있어 aromatic proton이 서로 대칭되고 있음을 알 수 있었고 아울러  $\delta 2.53$  ppm에서  $\text{CH}_3$ 에 기인하는 3H가 *singlet*로 관측되고 있어 이 *p*-hydroxyacetophenone 유도체에 당이 결합되어 있음을 예측할 수 있었다.

한편  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에도 비당부의 carbon signal이 8개이고 특히 CO의 carbon이  $\delta 200.3$  ppm으로 저자장으로 이동하고 있고, C-4가  $\delta 164.0$  ppm으로서 저자장으로 이동하고 있다. 또 methyl carbon signal이  $\delta 26.6$  ppm에서 관측되는 것으로 보아 위의 화합물이 *p*-hydroxyacetophenone glucoside임을 뒷받침해주고 있다.

그리고 비당부 및 당의 종류를 결정하기 위해 산

가수분해를 실시하여 당 부분은 TLC 및 GC로 그리고 비당부는  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR 등 각종 기기분석을 통하여 glucose와 *p*-hydroxyacetophenone로 확인동정하였다.

이상의 기기분석 결과와 문헌<sup>12)</sup>과의 비교 분석을 통하여 Compound IV를 *p*-hydroxyacetophenone glucoside로 확인동정하였다.

## 결 론

내버들 줄기껍질의 MeOH추출물의  $\text{H}_2\text{O}$ 가용부로부터 4개의 phenolic compound를 분리하여 각종 이화화적인 실험과 기기분석(IR, NMR, MS, GC)을 통하여 Compound I은 (+)-catechin( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7$ )로, Compound II는 1-O-*p*-coumaroylglucoside( $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$ )로, Compound III는 1-O-feruloyl glucoside( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9$ )로 그리고 Compound IV는 *p*-hydroxyacetophenone glucoside( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ )로 동정하였으며 이들 화합

물 1-*O-p*-coumaroyl glucoside 및 1-*O-feruloyl* glucoside 2종은 *Salix gilgiana*에서 처음 분리되었다.

### 감사의 말씀

내버들을 감별하여 주신 경희대학교 육창수교수님께 감사드립니다.

### 문헌

- 1) 李昌福: 大韓植物圖鑑, 郷文社, 260 (1989).
- 2) Lee, S. J.: Korean Folk Medicine, S.N.U. Press, 36 (1966).
- 3) Mizuno, M., Kato, M., Inuma, M., Tanaka, T., Kimura, A., Ohashi, and Sasaki, H.: Acylated Luteolin glucosides from *Salix gilgiana*. *Phytochem.* **26**, 2418 (1987).
- 4) Nonaka, G. I., Nishimura, H. and Nishioka, I.: Tannins and Related Compounds. IV. Seven New Phenol Glucoside Gallates from *Quercus stenophylla*. *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 2061 (1982).
- 5) Nishimura, H., Nonaka, G. I. and Nishioka, I.: Tannins and Related Compounds. XVIII. A Gallotannin and Two Ellagitannins Containing a *p*-Hydroxyphenethylalcohol 1-*O-β*-D-Glucoside(Salidroside) Core from *Quercus stenophylla*, Rhubarb(4). *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 735 (1984).
- 6) Erickson, R. L., Pearl, I. A. and Darling, S. F.: Barks of the family Salicaceae. XXV. Populoside and grandidentoside from the bark of *Populus grandidentata*. *Phytochem.* **9**, 857 (1970).
- 7) Young, H. S., Park, J. C. and Choi, J. S.: Isolation of (+)-Catechin from the Roots of *Rosa rugosa*. *Kor. J. Pharmacogn.* **18**, 177 (1987).
- 8) Kashiwada, Y., Nonaka, G. and Nishioka, I.: Tannins and Related Compounds. XXIII. Rhubarb(4): Isolation and Structure of New Classes of allotannins. *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 3461 (1984).
- 9) Nishimura, H., Sasaki, H., Inagaki, N., Chin, M. and Mitsunashi: Nine phenethyl alcohol glycosides from *Stachys sieboldii*. *Phytochem.* **30**, 965 (1991).
- 10) Miyase, T., Ishino, M., Akahori, C., Ueno, A., Okawa, Y. and Tanizawa, H.: Phenylethanoid glycosides from *Plantago asiatica*. *Phytochem.* **30**, 2015 (1991).
- 11) Calis, I., Gross, G. A. and Sticher, O.: Phenylpropanoid glycosides isolated from *Scophularia scopolii*. *Phytochem.* **26**, 2061 (1987).
- 12) Pouchert, C. J. and Behnke, J.: The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra, U.S.A., Aldrich Chemical Company, Inc., 861 (1993).