

사람주나무잎의 페놀성 성분

안영진 · 이승호* · 강신정 · 황방연 · 박용양 · 안병태 · 노재섭 · 이경순*

충북대학교 약학대학, *영남대학교 약학대학

(Received December 22, 1995)

The Phenolic Components of *Sapium japonicum*

Yeong-Jin Ahn, Seung-Ho Lee*, Shin-Jung Kang, Bang Yeon Hwang,
Woong Yang Park, Byung Tae Ahn, Jai-Seup Ro and Kyong Soon Lee*

Department of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Department of Pharmacy, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

Abstract—A chemical examination of the phenolic compounds in the leaves of *Sapium japonicum* (Euphorbiaceae) has led to the isolation of eleven phenolic compounds, containing five hydrolysable tannins and six flavonoids. On the basis of chemical and spectroscopic evidences, the structures of these compounds were confirmed to be gallic acid(1), 5-O-caffeoyl quinic acid(2), 1-O-galloyl-3, 6-(R)-HHDP- β -D-glucose(corilagin)(3), 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP- β -D-glucose (furosin)(4), 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP-3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(geraniin)(5), astragalol(6), trifolin(7), afzelin(8), quercetin(9), isoquercitrin(10) and rutin(11). Among them geraniin was the main component.

Keywords □ *Sapium japonicum*, Euphorbiaceae, hydrolysable tannin, flavonoid, geraniin.

Phenolic compound는 하나 또는 두개 이상의 수산기로 치환된 방향족환을 가지고 있는 식물성분의 총칭으로 식물계에 넓게 분포한다. Phenolic compound의 중요 성분의 하나인 tannin은 종래 항 바이러스작용¹⁾, 효소활성저해 작용²⁾이 알려져 있었으나 최근에는 혈압강화 작용³⁾, 혈중노질소(BUN) 저하작용⁴⁾, DNA절단 작용⁵⁾, 항종양작용⁶⁾, 항allergy작용⁷⁾, 항ACE(angiotensin converting enzyme)활성 저해작용⁸⁾, 항HIV(human immunodeficiency virus)작용⁹⁾등 새로운 생리 활성이 밝혀지고 있다. 또한 flavonoid의 생리 활성에 대해서도 모세혈관 강화작용¹⁰⁾, 종양의 축소작용¹¹⁾, adrenaline효과의 증강작용¹²⁾, 사하작용, 이노작용, 항allergy작용, 진경작용, 혈압강화 작용, 살충작용, 항균작용, 항간독작용, 항산화작용, 항바이러스 작용등 다양한 약리작용이 보고 되고 있다.¹³⁾

*Sapium*속 식물은 옛날부터 주로 이노제, 하제, 주혈 흡충증감염 치료제로 사용되고 있고^{14, 15)} 최근에 *in vitro*에서 p-388임파선 백혈병에 효과가 있다는것¹⁶⁾과 항고혈압 작용¹⁷⁾이 보고 되었다. 한편 *Sapium*속 식물에 대한 성분연구를 보면 오구니나무 *Sapium sebiferum*에서 shimokoriyama등이 gallic acid, ellagic acid, isoquercitrin, 3',4',5',7-tetramethyl quercitrin등을 분리 보고하였고¹⁸⁾, Saxena등이 *Sapium insigne*에서 새로운 flavone인 5,7,8-trimethoxy flavonol을 분리 하였다.¹⁹⁾

사람주나무(*Sapium japonicum* P_{AX} et H_{OFFM.})는 대극과(Euphorbiaceae)에 속하는 낙엽소교목으로서 높이가 6m에 달하고 우리나라에서는 해안을 따라 동쪽으로는 설악산에서 서쪽으로는 백령도까지 분포한다. 잎은 호생하며 타원형, 난형 또는 도란상 타원형으로 윗부분은 뾰족하고 아랫부분은 둥글다. 열매는 3개의 과피로 되며 등근삭과로서 3개로 갈라지고 3개의 종자가 들어 있으며 종자는 둥글고 지름 7mm로서 청갈색 바

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

(전화) 0431-61-2814 (팩스) 0431-68-2732

탕에 선상의 흑색 반점이 있다.²⁰⁾ 사람주나무의 성분
에 관한 연구로는 Ohigashi등이 어린가지와 나무껍질로
부터 rotenone 보다 4배나 강한 어독작용이 있는 13-
O-acetyl-12-O-n-deca-2,4,6-trienoyl phorbol을 분
리 보고하였고²¹⁾, Egawa등이 잎으로부터 항진균작용
이 있는 methyl 8-hydroxy-5,6-octadienoate를 분리
보고 하였다.²²⁾

이상과 같이 최근에 phenolic compound의 새로운
활성에 대한 관심이 높아지고 있고 또, *Sapium*속 식물
에도 다량의 phenolic compound가 함유되어 있다는
것이 보고되고 있어 phenol성 천연약물자원을 개발할
목적으로 *Sapium*속 식물로서 아직 그 성분연구가 되어
있지 않은 *Sapium japonicum*의 잎에 대하여 성분연구
를 실시한 결과 본 식물에서는 처음으로 알려진 11종의
phenolic compound를 단리하였다.

실험방법

실험재료 - 1993년 5월 충남 계룡산, 가야산등에서
채집한 사람주나무 *Sapium japonicum* P_{AX} et H_{OFFM}.의
잎을 감정 후 음건 세절하여 사용하였다.

시약 및 기기 - 용접은 Swiss Büchi사의 Model
510-K 미량용점측정기를 사용하였으며 보정하지 않았
다. IR spectrum은 Perkin-Elmer spectrophotom-
eter(Model LE 599, U.K.), UV spectrum은 Shi-
madzu사의 UV-240 spectrophotometer로 측정 하였
다. ¹H-NMR(200, 300 MHz) 및 ¹³C-NMR(50, 70
MHz) spectrum은 Bruker(AM 200, 500, Ger-
many), Varian-Gemini spectrometer, Varian un-
ity 300 spectrometer로 측정 하였으며 chemical
shift는 TMS를 내부 표준물질로 하는 δ 치(ppm)로 나
타내었고, 결합정수는 Hz로 표시했다.

Column chromatography는 Sephadex LH-
20(25 ~ 100 μ , Pharmacia Fine Chemical Co.,
Ltd.), Cosmocil 75 C₁₈-OPN(42 ~ 105 μ , Nacalai-
tesque Co., Ltd.), TSK-gel Toyopearl HW 40F
(30 ~ 60 μ , Tosoh Co.), Avicel cellulose(Sigma),
MCI-gel CHP 20P(75 ~ 150 μ , Mitsubishi Chem-
ical Industries Co., Ltd.)를 사용했다. TLC는
Kieselgel 60 F₂₅₄ plate(0.2 mm, Merck) [용매:
benzene-ethylformate-formic acid (1 : 7 : 1 및 1 :
5 : 2, v/v), chlorlform-methanol-water(13 : 7 : 2,

v/v, lower phase)] 및 cellulose F₂₅₄ plate(0.1 mm,
Merck) [용매: 2% AcOH(phenolic compound), n-
butanol-pyridin-water (6 : 4 : 3, sugar)]를 이용하
였고, 확인시약으로는 1% ethanol성 FeCl₃시약
(phenolic compound), 10% H₂SO₄시약 (sugar 및
각종 methylether) UV Lamp(254, 356 nm)를 사용
하였으며, 시약 및 용매는 분석용 특급 또는 1급 시약을
사용하였다.

추출 및 분리 - 음건한 사람주나무의 잎 6.6 Kg을 세
절하여 80%수성 acetone으로 실온에서 4회 반복 추출
하였다. 추출액은 감압하에서 농축하고 생성되는 침전
을 여과하여 제거한 후 여액을 재차 농축하여 Sep-
hadex LH-20 column (9 cm×50 cm)에 걸어 H₂O-
MeOH-(CH₃)₂CO 를 gradient로 하여 TLC로 mon-
itoring 하면서 순차적으로 용출시켜 5개의 fraction으
로 분획하였다. 각 fraction에 대해서는 각종 reverse
phase column chromatography를 반복 실시하여
compound **1** ~ **11**을 단리하였다.

Compound 1 - 백색분말, FeCl₃ test : 청남색, mp
270 ~ 272°, IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 1,650(COO), ¹H-NMR
(acetone-d₆+D₂O) δ : 7.12 (2H, s, galloyl-H).

Compound 2 - 백색분말, ¹H-NMR (DMSO-d₆+
D₂O) δ : 1.89 ~ 2.18 (4H in total, m, H-2,6), 5.36
(1H, m, H-5), 4.19 (1H, m, H-3), 3.72 (1H, m, H-
4), 6.31 (1H, d, J=16.0 Hz, H-8'), 6.84 (1H, d, J=
9.0 Hz, H-5'), 6.98 (1H, dd, J=2.8 Hz, H-6'), 7.17
(1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.55 (1H, d, J=16.0 Hz,
H-7'), ¹³C-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 72.9 (C-1),
38.7 (C-2), 67.2 (C-3), 71.0 (C-4), 72.9 (C-5), 35.1
(C-6), 176.0 (C-7), 125.8 (C-1'), 114.6 (C-2'), 145.6
(C-3'), 148.1 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.2(C-6'),
144.5(C-7'), 115.9(C-8'), 166.1 (C-9').

Compound 3 - 백색분말, mp 211 ~ 212°, [α]_D²⁵ -
230.2° (c=0.9, MeOH), negative FAB-MS (m/z):
633 (M-H)⁻¹, ¹H-NMR (acetone-d₆+D₂O) δ : 6.38
(1H, d, J=2 Hz, glc-1), 6.71, 6.84 (each 1H, s,
hexahydroxydiphenoyl(HHDP)-1), 7.13 (2H, s,
galloyl-H)

Compound 3의 부분기수분해 - 시료 30 mg을 H₂O-
MeOH (1 : 1) 2 ml에 녹여 수욕상에서 3시간 환류냉각
시킨 다음 반응액을 냉각후 농축시켜 Sephadex LH-
20으로 column chromatography (H₂O-MeOH)를 실

시하여, gallic acid (**1**) (4 mg), 3,6-(*R*)-HHDP- β -glucose(**3a**)(2 mg)를 얻었다. **3a**의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (acetone- d_6 + D_2O): 6.76, 6.77, 6.78, 6.79 (each s, HHDP-H).²³

Compound 3의 Methylation 및 Alkali 가수분해 - 시료 100 mg을 dry acetone 중에서 Me_2SO_4 및 K_2CO_3 와 함께 80° 에서 2시간 환류시켜 methylation 시킨 후 silica-gel column chromatography [benzene-acetone (9 : 1, v/v)]로 정제하여 methyl ether (50 mg)를 얻었다. 여기서 얻어진 methyl ether 30 mg을 methanol (1 ml)에 용해하고 10% NaOH (2 ml)를 가해 90° 에서 1시간 가열하였다. 반응액은 농축후 산성이 될 때까지 1N-HCl을 가하여 ether로 3회 반복추출 하였다. 추출한 ether층은 H_2O 로 반복 세척한 후 Na_2SO_4 로 탈수시켜 감압농축한 다음 methanol에 녹여 ether성 CH_2N_2 로 0° 에서 1시간 처리한 후 농축하여 silica-gel column chromatography [benzene-acetone (20 : 3, v/v)]를 실시하여 methyl 3,4,5-trimethoxybenzoate (**3b**) (5 mg) 및 dimethyl (*R*)-hexamethoxydiphenoate(**3c**)(6 mg) [$[\alpha]_D^{22} + 23.7^\circ$ (c=0.6, acetone)]을 얻었다.

Compound 4 - 담황색분말, mp $197 \sim 198^\circ$ (dec.), $[\alpha]_D^{20} -142.1^\circ$ (c=1.0, MeOH), $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 + D_2O) δ : 5.03 (1H, s, dehydrohexahydroxydiphenoyl (DHHDP)-1), 6.29 (1H, d, $J=2$ Hz, glc-1), 6.42 (1H, s, DHHDP-3), 7.10 (1H, s, DHHDP-3')

Compound 4의 phenazine 유도체 합성 - 시료 100 mg을 20% AcOH-EtOH 용액 (8 ml)중에서 *O*-phenylenediamine (20 mg)과 실온에서 저어주면서 5시간 반응시킨 후 물(5 ml)을 가한 다음 ethanol을 제거하고 황색분말의 phenazine 유도체 **4a** (90 mg)를 얻었다. **4a**의 $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 + D_2O) δ : 3.95 (2H, d, $J=5$ Hz, glc-6), 4.46 (1H, d, $J=4$ Hz, glc-3), 4.50 (1H, t, $J=5$ Hz, glc-5), 5.16 (1H, d, $J=4$ Hz, glc-4), 5.39 (1H, d, $J=6$ Hz, glc-2), 6.15 (1H, d, $J=6$ Hz, glc-1), 7.00 (2H, s, galloyl-H), 7.90 - 8.40(4H in total, m, phenazine ring)

4a의 methylation 및 methanolysis - **4a** (40 mg)를 소량의 MeOH (2 ml)에 용해하고 ether성 CH_2N_2 로 methylation (0° , 12시간)시킨 후 반응액을 증발건조 시켰다. 증발건조된 반응물을 1% NaOMe-MeOH(2 ml)에 용해하고 9시간 동안 실온에서 방치

한 후 반응액을 여과하고 여액을 Amberite IRA-120B로 중화하고 감압농축하여 건조하였다. 농축 건조물을 재차 CH_2N_2 로 처리한 후 silica-gel column chromatography [benzene-acetone (20 : 1 ~ 25 : 1), v/v]로 분리정제 하여 dimethyl (*R*)-phenazine methyl ether(**4b**) [황색무정형분말, $[\alpha]_D^{23} + 34.5^\circ$ (c=1.0, acetone)]를 얻었다.

4a의 부분 가수분해 - **4a**(40 mg)를 H_2O -MeOH (1 : 1, v/v)(4 ml)에 용해하고 4시간동안 수욕상에서 환류냉각하여 생성되는 적색침전을 취한 뒤 MeOH로 세척한 후 건조시켜 IR spectrum을 측정하여 표품의 data와 비교하여 phenazine bislactone (**4c**)으로 동정하였다.

Compound 5 - 담황색분말, mp $218 \sim 221^\circ$ (dec.), $[\alpha]_D^{20} -147.8^\circ$ (c=0.9, MeOH), negative FAB-MS (m/z): 951 $[\text{M-H}]^{-1}$, $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 + D_2O) 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, br s, glc-1), 6.67, 7.11 (each 1H, s, HHDP-H), 7.19 (2H, s, galloyl-H), 7.28 (1H, s, DHHDP-3)

Compound 5의 phenazine 유도체 합성 - 시료 300 mg을 20% AcOH-EtOH 용액 (10 ml)중에서 *O*-phenylenediamine(56 mg)과 실온에서 저어주면서 3시간 반응시킨 후 증류수 10 ml를 가하고 ethanol을 제거한 다음 냉각하여 생성되는 침전을 여과하여 황색분말의 phenazine 유도체(**5a**)를 얻었다.

5a의 methylation 및 methanolysis - **5a**(100 mg)를 MeOH(2 ml)에 용해하고 ether성 CH_2N_2 로 methylation (0° , 12시간)시킨 후 반응액을 증발건조 시켰다. 증발건조된 반응물을 1% NaOMe-MeOH (5 ml)에 용해하고 9시간 동안 실온에서 방치한 후 반응액을 여과하였다. 여액을 Amberite IRA-120B로 중화하고 감압농축하여 건조 시킨 후 silica-gel column chromatography [benzene-acetone (20 : 1 ~ 25 : 2, v/v)]로 분리정제 하여 methyl 3, 4, 5-trimethoxybenzoate(**3b**)(5 mg) 및 dimethyl (*R*)-hexamethoxydiphenoate(**3c**)(6 mg) 및 dimethyl (*R*)-phenazine methylether(**4b**)를 얻었다.

5a의 부분가수분해 - **5a**(50 mg)를 H_2O -MeOH (1 : 1)(4 ml)에 용해하고 4시간 가열환류시킨 후 냉각

하여 생성되는 적색침전을 취한 뒤 MeOH로 세척한 후 건조시켜 IR spectrum을 측정하여 제품의 data와 비교하여 phenazine bislactone(**4c**)으로 동정하였다. 여액은 감압하에서 농축하여 Sephadex LH-20 column으로 정제하여 corilagin(**3**)을 얻었다.

Compound 6 - 황색분말, FeCl₃ test: 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색, mp: 183 ~ 185°. IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3435 (OH), 1660 (C=O). UV (nm) λ_{max} (MeOH): 266, 352, λ_{max} (NaOMe): 273, 328, 400, λ_{max} (AlCl₃): 275, 303, 352, 395, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 278, 302, 345, 394, λ_{max} (NaOAc): 273, 362, λ_{max} (NaOAc+H₃BO₃): 268, 357. ¹H-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 5.36 (1H, d, J=8.0 Hz, H-1''), 6.21 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.85 (2H, d, J=9 Hz, H-3',5'), 8.02 (2H, d, J=9 Hz, H-2',6'). ¹³C-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 156.6 (C-2), 133.5 (C-3), 177.7 (C-4), 161.2 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 94.0 (C-8), 156.6 (C-9), 104.3 (C-10), 121.2 (C-1'), 131.2 (C-2'), 115.3 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.3 (C-5'), 130.2 (C-6'), 101.1 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.6 (C-5''), 60.9 (C-6'').

Compound 7 - 황색분말, FeCl₃ test: 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색, mp: 220 ~ 224°. IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3550 (OH), 1655 (C=O), 1600, 1490 (C=C), 1180, 1090 (C-O). UV (nm) λ_{max} (MeOH): 266, 359, λ_{max} (NaOMe): 276, 326, 408, λ_{max} (AlCl₃): 274, 306, 356, 410, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 274, 304, 351, 404, λ_{max} (NaOAc): 274, 306, 374, λ_{max} (NaOAc+H₃BO₃): 267, 360. ¹H-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 5.31 (1H, d, J=5 Hz, H-1''), 6.20 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.89 (2H, d, J=5 Hz, H-3',5'), 8.08 (2H, d, J=5 Hz, H-2',6'). ¹³C-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 156.4 (C-2), 133.6 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 103.9 (C-10), 120.9 (C-1'), 131.0 (C-2'), 115.0 (C-3'), 159.9 (C-4'), 115.0 (C-5'), 131.0 (C-6'), 101.6 (C-1''), 71.2 (C-2''), 73.0 (C-3''), 67.9 (C-4''), 75.7 (C-5''), 60.2 (C-6'').

Compound 8 - 황색분말, FeCl₃ test: 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색, mp: 173 ~ 178°. [α]_D²⁰ -

152.5° (c=0.3, MeOH). IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400 (OH), 1660 (C=O). UV (nm) λ_{max} (MeOH): 266, 295(sh), 342, λ_{max} (NaOMe): 273, 325, 394, λ_{max} (AlCl₃): 275, 303, 352, 400, λ_{max} (AlCl₃+HCl): 275, 302, 345, 399, λ_{max} (NaOAc): 273, 302, 362, λ_{max} (NaOAc+H₃BO₃): 265, 302(sh), 347. ¹H-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 1.21 (3H, d, J=5 Hz, H-6''), 5.59 (1H, d, J=1 Hz, H-1''), 6.21 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.45 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.89 (2H, d, J=7 Hz, H-3',5'), 8.00 (2H, d, J=7 Hz, H-2',6'). ¹³C-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 157.4 (C-2), 134.3 (C-3), 177.8 (C-4), 161.24 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 104.1 (C-10), 120.6 (C-1'), 130.7 (C-2'), 115.7 (C-3'), 160.3 (C-4'), 115.5 (C-5'), 130.7 (C-6'), 101.9 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.7 (C-3''), 71.2 (C-4''), 70.7 (C-5''), 17.6 (C-6'').

Compound 6~8의 산 가수분해 - 시료 15 ~ 20 mg을 MeOH성 5% H₂SO₄ 용액에 녹여 90°에서 3시간 가열하여 반응이 완결된 다음 반응액을 냉수로 희석시켜 생성되는 황색의 침전을 여과하여 MeOH-H₂O로 재결정한 다음 표품과 직접 co-TLC에 의하여 Kaempferol을 확인하였다. 여액은 BaCO₃로 중화하고 석출되는 염을 여과하여 제거한 다음 D-glucose (Compound 6)와 D-galactose (Compound 7)와 L-rhamnose (Compound 8)를 표품과 함께 TLC를 실시하여 확인하였다.

Compound 9 - 미황색분말, mp: 311 ~ 313°, FeCl₃ test: 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색, IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3350 (OH), 1685 (C=O), 1615, 1505 (C=C). ¹H-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 6.17 (1H, d, J=2 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.87 (1H, d, J=8 Hz, H-5'), 7.53 (1H, dd, J=2.8 Hz, H-6'), 7.66 (1H, d, J=2 Hz, H-2'). ¹³C-NMR (DMSO-d₆+D₂O) δ: 146.9 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 160.8 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 122.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.1 (C-6').

Compound 10 - 황색분말, FeCl₃ test: 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색, mp: 231 ~ 233°. [α]_D²⁸ -10.5° (c=0.3, MeOH). IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3300 (OH),

1650 (C=O). UV (nm) λ_{\max} (MeOH): 256, 358, λ_{\max} (NaOMe): 272, 327(sh), 402, λ_{\max} (AlCl₃): 272, 422, λ_{\max} (AlCl₃+HCl): 266, 369, 399, λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃): 265, 378. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆+D₂O) δ : 5.25(1H, d, *J*=8Hz, H-1''), 6.35 (1H, d, *J*=2 Hz, H-6), 6.60 (1H, d, *J*=2 Hz, H-8), 7.00 (1H, d, *J*=8 Hz, H-5'), 7.70 (1H, dd, *J*=2.8 Hz, H-6'), 8.23 (1H, d, *J*=2 Hz, H-2'). ¹³C-NMR (acetone-*d*₆+D₂O) δ : 157.5 (C-2), 134.7(C-3), 178.3(C-4), 161.4(C-5), 99.2(C-6), 164.7 (C-7), 94.3(C-8), 157.1(C-9), 104.5(C-10), 121.9(C-1'), 115.2(C-2'), 144.6 (C-3'), 148.6(C-4'), 117.2(C-5'), 122.0(C-6'), sugar (104.7, 75.8, 73.8, 72.1, 68.5, 60.5)

Compound 10의 산 가수분해 - 시료 30 mg을 5% H₂SO₄에 녹여 90°에서 3시간 환류냉각 하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화한 후 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였다. ethylacetate층에서 quercetin을, 물 분획에서는 D-glucose를 표품과 co-TLC하여 확인하였다.

Compound 11 - 황색분말. FeCl₃ test: 오록색. Mg-HCl, Zn-HCl test: 홍색, mp: 203 ~ 206°. IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3300 (OH), 1650 (C=O). UV (nm) λ_{\max} (MeOH): 264, 350, λ_{\max} (NaOMe): 274, 322(sh), 396, λ_{\max} (AlCl₃): 270, 345, λ_{\max} (AlCl₃+HCl): 272, 350, λ_{\max} (NaOAc+H₃BO₃): 264, 350. ¹H-NMR (acetone-*d*₆+D₂O) δ : 1.20 (3H, d, *J*=4 Hz, rha-CH₃), 4.61 (1H, br s, rha-1), 5.22(1H, d, *J*=8 Hz, glc-1), 6.38 (1H, d, *J*=2 Hz, H-6), 6.60 (1H, d, *J*=2 Hz, H-8), 7.03 (1H, d, *J*=8 Hz, H-5'), 7.80 (1H, dd, *J*=2.8 Hz, H-6'), 7.91(1H, d, *J*=2 Hz, H-2'), 12.40(1H, br s, 5-OH). ¹³C-NMR (acetone-*d*₆+D₂O) δ : 158.4 (C-2), 134.7 (C-3), 178.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.4 (C-6), 164.9 (C-7), 94.5 (C-8), 157.4 (C-9), 104.7 (C-10), 122.4 (C-1'), 115.7 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.9 (C-4'), 117.0 (C-5'), 122.9 (C-6'), sugar (17.4, 67.5, 68.8, 70.0, 70.8, 71.2, 72.7, 74.6, 75.9, 76.9, 101.4, 103.7)

Compound 11의 산 가수분해 - 시료 30 mg을 5% H₂SO₄에 녹여 90°에서 3시간 환류냉각 하면서 가열한 후 반응액을 BaCO₃로 중화한 후 석출되는 염을 여과하여 제거하고 얻어진 여액을 ethylacetate로 분획하였

다. ethylacetate층에서 quercetin을, 물 분획에서는 D-glucose와 L-rhamnose를 표품과 co-TLC하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Compound 1은 백색분말로 FeCl₃ test에서 청남색을 나타내었고 IR spectrum에서는 1650 cm⁻¹에서 carbonyl기에 의한 흡수가 나타났으며, ¹H-NMR spectrum에서는 7.12 ppm에서 2H분의 singlet signal이 관찰되는 것으로 보아 gallic acid로 추정하여 표품과 비교하여 gallic acid(1)²⁴로 동정하였다.

Compound 2는 FeCl₃ test에서 청색을 나타내었고, ¹H-NMR spectrum은 aromatic 영역의 7.55 및 6.31 ppm에서 각각 16 Hz로 coupling하고 있는 *trans*형의 olefinic proton signal이 관찰되었고 6.84 ppm에서 *O*-coupling하고 있는 1H분의 doublet과 7.17 ppm에서 *m*-coupling하고 있는 1H분의 doublet, 6.98 ppm에서 *o*-, *m*-coupling하고 있는 double doublet signal이 관찰되어 분자내에 caffeoyl기가 존재함을 알 수 있었다. Aliphatic영역에서는 5.36 ppm에서 저자장 shift된 1H분의 multiplet의 methine proton, 4.19 및 3.72 ppm에 각각 1H분의 methine proton signal이 관찰되었으며, 1.89 ~ 2.18 ppm사이에 4H분의 methylene proton signal이 관찰되었다.

¹³C-NMR spectrum에서는 114.6 ppm 과 166.1 ppm사이에서 caffeoyl기에서 유래하는 9개의 carbon signal이 관찰되었고 72.9, 67.2, 71.0 및 72.9 ppm에 산소가 결합된 것으로 보이는 methine carbon과 38.7 및 35.1 ppm의 methylene carbon signal등 6개의 carbon signal은 quinic acid의 carbon signal로 예측되었다.

또한, 산 가수분해시 caffeic acid와 quinic acid가 생성되어 이 화합물은 quinic acid에 caffeic acid가 ester결합한 화합물로 추정하였다. caffeoyl기의 결합위치를 확인하기 위하여 decoupled ¹H-NMR spectrum을 측정하였다. 즉 3.72 ppm의 proton signal을 irradiation 시켰을때 5.36 ppm의 proton signal이 multiplet에서 double doublet으로, 4.19 ppm의 proton signal이 multiplet에서 triplet으로 변화하므로 3.72 ppm의 signal이 H-4의 signal임을 확인하였다. 또, 4.19 ppm의 proton signal을 irradiation 시켰을 때

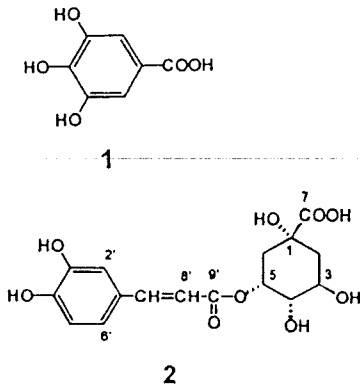


Chart 1

3.72 ppm의 signal이 singlet으로, δ 1.89 ~ 2.18의 multiplet중 1.92의 doublet signal이 singlet으로 변화되어 δ 4.19의 proton signal은 3위에, δ 1.92의 proton signal은 2위에 귀속되었으며 5.36 ppm으로 저자장 shift한 proton signal은 5위에 귀속됨을 알수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 Compound 2는 quinic acid의 5위에 caffeoyl기가 결합된 5-O-caffeoyl-quinic acid²⁵⁾로 추정하고 표준품과 co-TLC 및 ^1H -, ^{13}C -NMR Data를 비교하여 동정하였다. (Chart 1)

Compound 3은 백색분말로 ^1H -NMR spectrum의 aromatic field에 있어서 7.13 ppm에서 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet 및 6.84, 6.71 ppm에서 1개의 hexahydroxydiphenoyl(HHDP)기에 유래하는 각각 1H분의 singlet이 관찰되었고 aliphatic field에 있어서 6.38 ppm에 저자장 shift하여 관찰되는 anomeric proton의 signal을 포함하여 모두 7H분의 methine 및 methylene proton signal이 관찰되어 분자내에 1개의 hexose, 1개의 galloyl기 및 1개의 HHDP기의 존재가 추정되었다. Compound 3을 methylation시킨 후 alkali 가수분해 할때 methyl 3,4,5-trimethoxybenzoate(3b) 및 dimethyl (R)-hexamethoxydiphenoate(3c)가 얻어짐으로써 이상과 같은 사실이 확인되었다. 각 acyl기의 결합위치 및 hexose의 종류에 대하여는 compound 3을 부분가수분해한 결과 gallic acid(1)와 3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(3a)가 얻어짐에 따라 glucose의 1위에 galloyl기 3,6위에 (R)-HHDP기가 결합된 것으로 추정하여 Compound 3은 1-O-galloyl-3,6-(R)-HHDP- β -D-glucose(corilagin)²⁶⁾로 추정하고 표준품과 co-TLC 및 ^1H -NMR spectrum을 비

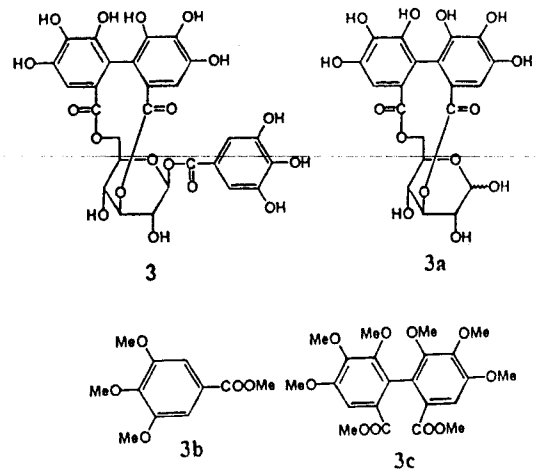


Chart 2

교하여 동정하였다. (Chart 2)

Compound 4는 담황색 분말로 FeCl_3 test에서 청남색을 나타내었고, ^1H -NMR spectrum 에서는 5.03, 6.42 및 7.10 ppm에서 dehydrohexahydroxyldiphenoyl (DHHDP)기의 5원환 및 6원환의 hemiacetal에 유래하는 benzylmethine 및 olefinic proton signal이 관찰되어 분자내에 DHHDP기가 존재함을 추정할 수 있었다. Compound 4를 초산산성 ethanol용액 중에서 O-phenylenediamine과 반응시켜 phenazine유도체(4a)를 합성하였다. 4a의 ^1H -NMR spectrum은 aromatic field에서 6.98 ppm에 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet, 7.88 ~ 8.37 ppm에 phenazine 및 DHHDP기의 3위에 귀속되는 total 5H분의 proton signal이 관찰되었고, aliphatic field에 있어서는 6.13 ppm에 anomeric proton signal 및 glucose의 2,4위에 귀속되는 proton signal δ 5.36과 δ 5.15에 각각 저자장 shift하여 관찰되었다. 따라서 Compound 4는 1개의 galloyl기 및 1개의 DHHDP기가 glucose의 1, 2, 4위에 결합 하고 있는것으로 추정되었다. 각 acyl기를 확인하기 위하여 4a를 ether성 CH_2N_2 로 methylation 한 뒤 NaOMe로 methanolysis한 후 ether성 CH_2N_2 로 재차 처리한 결과 methyl trimethoxybenzoate(3b) 및 dimethyl-(R)-phenazine methyl ester(4b)를 생성하였다. 또 각 acyl기의 결합위치를 확인하기 위하여 phenazine 유도체 (4a)를 부분 가수분해한 결과 phenazine bislactone(4c)의 적색 침전과 함께 1-O-galloyl- β -D-glucose(4d)를 얻었다. 이상의 결과로부터 Compound 4는 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP- β -D-

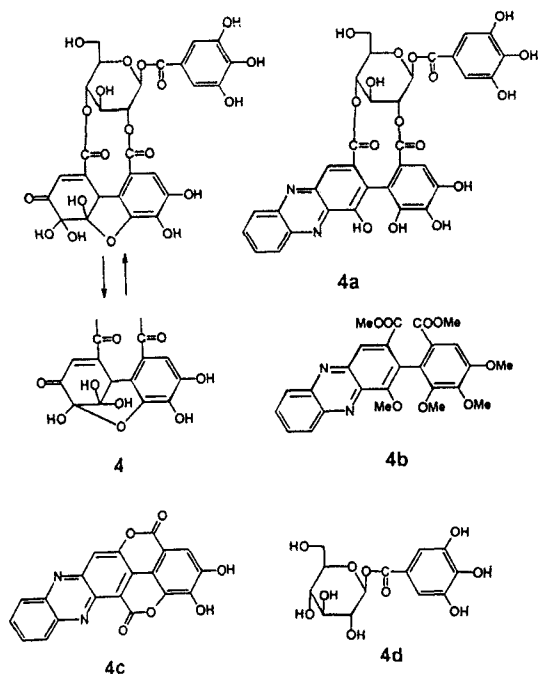


Chart 3

glucose(Furosin)²⁷⁾으로 추정하고 표품과 co-TLC 및 ¹H-NMR spectrum을 비교하여 동정하였다.(Chart 3)

Compound 5는 담황색분말로 ¹H-NMR spectrum은 aliphatic field에 있어서 1개의 hexose에 유래하는 proton signal 외에 δ 5.17에 benzyl methine proton 및 6.53에 olefinic proton의 signal을 나타내어 분자내에 6원환 및 5원환의 hemiacetal 평형의 DHHDHP기가 존재하는 것을 추정할 수 있었으며 aromatic field의 7.19 ppm에 1개의 galloyl기에 유래하는 2H분의 singlet 및 6.67, 7.11 ppm에 1개의 HHDP기에 유래하는 각각 1H분의 singlet이 관찰되었다. 각 acyl기를 확인하기 위하여 compound 5를 20% AcOH-EtOH중에서 O-phenylenediamine과 반응시켜 황색분말의 phenazine유도체(5a)를 합성하였다. 여기서 얻은 phenazine유도체를 CH₂N₂로 methylation시킨다음 NaOMe로 methanolysis한 후 CH₂N₂로 methylation시켜 methyl trimethoxybenzoate (3b) 및 dimethyl-(R)-phenazine methyl ester(4b)를 얻어, compound 5는 1개의 hexose에 galloyl기, (R)-HHDP기, (R)-DHHDHP기가 1개씩 ester결합하고 있음을 알 수 있었다. 각 acyl기의 결합위치를 확인하기 위하여 5a를 부분기수분해 하여

phenazine bislactone(4c)과 함께 corilagin(3)을 얻음으로써 glucose의 1위에 galloyl 기, 3,6위에 (R)-HHDP기, 2, 4위에 (R)-DHHDHP기가 결합한 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDHP-3,6-(R)-HHDP-β-D-glucose(geraniin)²⁹⁾로 추정하여 표품과 co-TLC 및 ¹H-NMR spectrum을 비교하여 동정하였다.

Compound 6, 7은 모두 황색분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색을 나타내는등 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었다. 또한 ¹H-NMR 및 UV spectrum이 매우 유사한 pattern을 나타내었는데 ¹H-NMR spectrum은 δ 6.85, 8.02(compound 6), 6.89, 8.08(compound 7)에서 각각 O-coupling하고 있는 doublet signal이 관찰되어 B환의 4'위만이 치환되어 있는 것을 알 수 있었으며, δ 6.21, 6.44(compound 6), δ 6.20, 6.44(compound 7)에서 A환의 6위 및 8위의 전형적인 proton signal이 관찰되어 aglycone은 compound 6, 7 모두 kaempferol임을 추정할 수 있었다. Aliphatic field에서는 1개의 hexose에 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되었고, 5.36 ppm (d, J=7 Hz, compound 6), 5.31 ppm (d, J=5 Hz, compound 7)에서 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰되었다. 두 compounds를 산 가수분해시 kaempferol 과 glucose (compound 6), galactose (compound 7)가 생성되어 compound 6은 kaempferol에 glucose가, compound 7은 kaempferol에 galactose가 각각 glycosidic linkage하고 있는 화합물로 추정되었다.

당의 결합위치는 compounds 6, 7의 UV spectrum의 bathochromic shift를 검토한 결과 kaempferol의 3위로 결정하였고 anomeric center의 배위는 anomeric proton의 coupling constant가 큰것으로 보아 β로 결정했다.

이상의 결과로 부터 compound 6은 kaempferol의 3위에 glucose가 β-결합하고 있는 astragalinal³⁰⁾으로, compound 7은 kaempferol의 3위에 galactose가 β-결합 하고 있는 trifolin^{31), 32)}으로 추정하고 표품과 물리항수, 각종 spectral data를 문헌치와 비교하여 동정하였다.

Compound 8은 ¹H-NMR 및 UV spectrum이 compound 6과 매우 유사하였으나, ¹H-NMR spectrum에서는 1.21 ppm(d, J=5 Hz)에서 rhamnose의 methyl기에 기인하는 전형적인 3H분의 doublet sig-

nal이 관찰되었고, 5.59 ppm에서 rhamnose의 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰되었다. Anomeric center의 배위는 coupling constant가 1 Hz로 매우 작은 것으로 보아 α -위임을 알 수 있었으며, 가수분해 결과 에서도 L-rhamnose를 확인하였으므로 compound 8은 kaempferol의 3위에 L-rhamnose가 α -결합하고 있는 afzelin으로 추정하고 표품과 co-TLC 및 spectral data를 문헌치와 비교하여 동정하였다.³³⁾

Compound 9는 미황색 분말로 FeCl₃ test에서 오록색, Mg-HCl, Zn-HCl test에서 홍색을 나타내는 등 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었다. IR spectrum에서는 3359 cm⁻¹에서 hydroxyl기, 1685 cm⁻¹에서 carbonyl기에 의한 흡수가 관찰되었고, ¹H-NMR spectrum에서는 aromatic field에서 δ 6.17, δ 6.39에 J=2 Hz로 각각 m-coupling하고있는 flavonoid A환의 6위 및 8위의 proton에 의한 doublet을 나타내었고, 6.87 ppm에 J=8 Hz로 o-coupling하고 있는 doublet, 7.66 ppm에 J=2 Hz로 m-coupling하고 있는 doublet, 7.53 ppm에 J=2, 8 Hz로 o,m-coupling하고 있는 double doublet등 3치환 benzene환에 의한 proton signal이 관찰되어 B환의 3', 4'위가 치환된 것을 알 수 있었다. ¹³C-NMR에서는 공역 2중결합의 γ -lactone에 의한 signal이 156.2, 103.1 ppm에서 관찰되었고, 90 ~ 165 ppm사이에서 14개의 sp² carbon signal이 관찰되었다. A환 및 B환의 치환양식에 관하여는 UV spectrum에서 NaOMe 첨가시 321nm에서 새로운 흡수대가 나타나는 것으로 보아 7위에 OH-기가, NaOAc/H₃BO₃ 첨가시 bathochromic shift와 AlCl₃첨가시 보다 AlCl₃/HCl첨가시 bathochromic shift가 일어난 것으로 보아 B ring에 free dihydroxyl group이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로 부터 compound 9는 quercetin이라 추정하고 표품과 co-TLC 및 ¹H-, ¹³C-NMR data를 비교하여 동정하였다.^{34, 36)}

Compound 10은 황색 분말로 flavonoid 확인반응에 양성을 나타내었고, ¹H-NMR spectrum에서는 aromatic field에서 6.35, 6.60 ppm에서 각각 2 Hz로 m-coupling하고 있는 flavonoid A환의 6위 및 8위의 전형적인 proton signal이 관찰되었으며 7.00 (d, J=8 Hz), 7.70 (dd, J=2, 8 Hz), 8.23 (d, J=2 Hz)ppm에서 관찰되는 aromatic proton signal들이 각각 B환

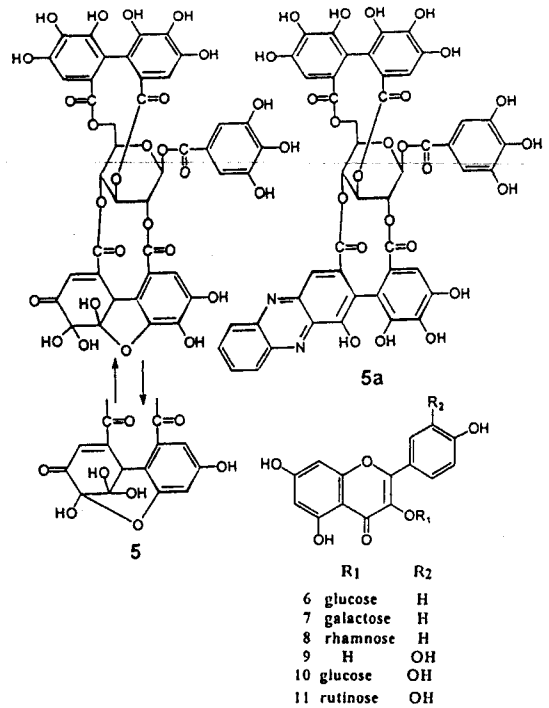


Chart 4

의 5', 6', 2'위의 proton에 귀속됨에 따라 B환의 3', 4'위가 치환되어 있어 aglycone은 quercetin으로 추정되었다. 또한 aliphatic field에 있어서는 한개의 hexose에 기인하는 methine 및 methylene proton signal이 관찰되며 δ 5.25 (d, J=8 Hz)에 anomeric proton signal이 저자장 shift하여 관찰되었다.

당은 산가수분해에 의하여 D-glucose임이 확인되어 이 화합물은 quercetin에 D-glucose가 결합한 화합물로 추정되었고, anomeric center의 배위는 5.25 ppm의 anomeric proton의 coupling constant가 큰 것으로 보아 β 위로 결정하였다.

이상의 결과로 부터 compound 10은 quercetin의 3위에 glucose가 β -결합하고 있는 quercetin-3-O- β -D-glucoside (isoquercitrin)으로 추정하여 표품과 각종 물리항수 및 spectral data를 비교하여 동정하였다.³⁷⁾

Compound 11의 ¹H-NMR 및 UV spectrum은 compound 10의 경우와 유사하였으나 ¹H-NMR spectrum의 1.20 ppm (d, J=4 Hz)에서 rhamnose의 methyl proton signal이 관찰되었으며, 4.62 및 5.20 ppm에서 각각 rhamnose 및 glucose의 anomeric proton signal이 관찰되었고 가수분해 결과에서

도 quercetin, D-glucose, L-rhamnose 를 확인하였다. 따라서 compound 11은 quercetin-3-O-rutinoside(rutin)으로 추정하여 표품과 물리항수, 각종 spectral data를 비교하여 동정하였다.³⁸⁾ (Chart 4)

결 론

음건한 사람주나무의 잎을 80% 수성 acetone으로 추출하여 얻은 추출물을 각종 column chromatography를 실시하여 11종의 phenolic compounds를 분리하였다.

이들 화합물은 물리항수, ¹H-및 ¹³C-NMR, UV, IR 등의 spectral data의 해석, 유도체합성, 분해반응, 표품과 비교시험등의 결과 gallic acid(1), 5-O-cafeoyl quinic acid(2), 1-O-galloyl-3,6-(R)-HHDP-β-D-glucose(corilagin)(3), 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP-β-D-glucose(furosin)(4), 1-O-galloyl-2,4-(R)-DHHDP-3,6-(R)-HHDP-β-D-glucose(geraniin)(5), astragalin(6), trifolin(7), afzelin(8), quercetin(9), isoquercitrin(10), rutin(11)등으로 동정하였다.

이중 주성분은 geraniin으로 77 g (1.17%)이었으며, flavonoid의 경우 대부분이 flavonone type이었고, tannin은 모두 가수분해형 tannin으로 glucose만을 모핵으로 갖는 것만이 분리되었다.

감사의 말씀

본 연구의 일부는 충북대학교 학술연구재단의 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

문 헌

- 1) Nishioka, I. : Chemistry and Biological Activities of Tannins. *Yakugaku Zasshi* **103**, 125 (1983).
- 2) Hatano, T., Yasuhara, T., Hukuda, T., Noro, T. and Okuda, Y. : Phenolic Constituents of Licorice II. Licopyranocoumarin, Licoaryl coumarin and Glisoflavone and Inhibitory Effects of Licorice Phenolics on Xanthine Oxidase. *Chem. Pharm. Bull.* **37**, 3005 (1989).

- 3) Inoguchi, J., Okabe, H., Yamaguchi, T., Nagamatsu, A., Nonaka, G. and Nishioka, I. : Antihypertensive substance in seeds of *Areca catechu* L.. *Life Science* **38**, 1375 (1986).
- 4) Shibutani, S., Nagasawa, T., Oura, H., Nonaka, G. and Nishioka, I. : Effects of Extracts from *Paeoniae Radix* on Nitrogen Concentration in Rat Serum. *Chem. Pharm. Bull.* **29**, 874 (1981).
- 5) Shirahata, S., Murakami, H., Nishiyama, K., Sugata, I., Shinoha, K., Nonakja, G., Nishioka, I. and Omura, H. : DNA Breakage by Hydrolyzable Tannins in the Presence of Cupric Ion. *Agric. Biol. Chem.* **49**, 1033 (1985).
- 6) Kaiuchi, N., Hattori, M. and Namba, T. : Inhibitory Effects of Tannins on Reverse Transcriptase from RNA Tumor Virus. *J. Nat. Prod.* **48**, 614 (1985).
- 7) Kakegawa, H., Matsumoto, H., Endo, K., Satoh, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. : Inhibitory Effects of Tannins on Hyaluronidase Activation and on the Degranulation from Rat Mesentery Mast Cells. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 5079 (1985).
- 8) Inoguchi, J. I., Okabe, H., Yamaguchi, T., Nagamatsu, A., Nonaka, G., and Nishioka, I. : Inhibitors of Angiotensin-converting Enzyme in Crude Drugs II. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 264 (1985).
- 9) Okuda, T., Yoshida, Y. and Hatano, T. : Ellagitannins as Active Constituents of Medicinal Plants. *Planta Med.* **55**, 117 (1989)
- 10) Griffith, J. Q., Krewson, C. F. and Naghski, J. : Rutin and related flavonoids. Mack Publishing Co., Easton, p.169 (1955)
- 11) Leiber, J. : *Intern. Congr. Chemotherapy. Proc.*, 3rd. Stuttgart, **2** 2 (1963).
- 12) Clark, W. G. : *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **95**, 128 (1949).
- 13) 柳庚秀, 韓大錫, 劉承兆, 鄭普燮, 成忠基 : 天然物化學, 永林出版社 p.219 (1989).
- 14) Pharmacopoeia Committee of the People's Republic of China, China's Pharmacopoeia, Part 1, Traditional Chinese Medicine. People's Hygiene Publishing Co., Beijing, PRC, p.117 (1977).
- 15) Yang, p. and Kinghorn, A. D. : Coumarin Con-

- stituents of the Chinese Tallow Tree. *J. Nat. Prod.* **48**, 486 (1985).
- 16) Liu, S. Q., Pezzuto, J. M. and Kinghorn, A. D. : Additional Biologically Active Constituents of the Chinese Tallow Tree. *J. Nat. Prod.* **51**, 619 (1988).
- 17) Hsu, F. L. and Lee, Y. Y. : Antihypertensive Activity of 6-O-galloyl-D-glucose, A Phenolic glycoside from *Sapium sebiferum*. *J. Nat. Prod.* **57**, 308 (1994).
- 18) Shimokoriyama, M. : The Flavone glycoside - Isoquercitrin from the Leaves of *Sapium sebiferum*. *J. Chem. Soc. Japan* **68**, 1 (1947).
- 19) Saxena, M., Srivastava, Santosh, K. and Rusia, K. : A New Flavone from *Sapium insigne*. *Planta Med.* **6**, 502 (1986).
- 20) 李昌福 : 大韓 植物圖鑑, 郷文社 p.508 (1980)
- 21) Ohigashi, H. and Mitsui, T. : Biologically Active Substances of *Sapium japonicum*. *Bull. Inst. Chem. Res.* **36**, 2529 (1972).
- 22) Egawa, H., Kawazu, K., Ohigashi, H., Koshimizu, K. and Mitsui, T. : Piscicidal Constituent of *Sapium japonicum*. *Agr. Biol. Chem.* **36**, 2529 (1972).
- 23) 李承浩 : 7種 の Euphorbia屬 植物の タンニン及ひけ關聯 化合物に 關する 化學的研究. 日本九州大學, 九州 p.32 (1991).
- 24) 이동호 : 층층나무 잎의 Phenol성 성분. 충북대학교 대학원 석사학위 논문, 청주 p.15 (1994).
- 25) Yahara, S., Morita, Y. and Nohara, T. : Studies on the constituents of Chrysanthemi Flos. *Shoyakugaku Zasshi* **44**, 335 (1990).
- 26) Seikel, M., and Hillis, W. E. : Hydrolyzable Tannins of *Eucalyptus delegatensis* Wood. *Phytochemistry* **9**, 1115 (1970).
- 27) Okuda, T., Hatano, T. and Yazaki, K. : Dehydrogeraniin, Furosinin and Furosin, dehydroellagitannins from *Geranium thunbergii*. *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 1113 (1982).
- 29) Okuda, T., Yoshida, Y. and Hatano, T. : Constituents of *Geranium thunbergii* sieb. et Zucc: Part 12. *J. Chem. Soc, Perkin Trans. I* **9** (1982).
- 30) Do, J. C., Son, K. H. and Jung, K. Y. : Flavonoid Glycosides from the Fronds of *Pyrosia lingua*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**, 276 (1992).
- 31) Murkami, T. H., Wada, N., Tanaka, T., Kido, H., Iida, Y., Saiki and Chen, C. M. : Chemical and Chemotaxonomical Studies of Filices. LXV. A Few New Flavonoid Glycoside(2). *J. Pharmac. Soc. Japan* **106**, 982 (1986).
- 32) Park, J. C., Byung, W. K., Han, S. Y. : Further Study on the Flavonoids from the Leaves of *Machilus thunbergii* in Korea. *Kor. J. Pharmacogn.* **21**, 197 (1990).
- 33) Park, J. C., Han, S. Y. : Flavonol Glycosides from the Leaves of *Machilus thunbergii*. *Kor. J. Pharmacogn.* **21**, 60 (1990).
- 34) Kang, S. S. : Flavonoids from the Leaves of *Polygonum sachalinense* Fr. Schem.(1). *Kor. J. Pharmacogn.* **12**, 203 (1981).
- 35) Ternai, B. : Carbon-13 NMR studies of Flavonoids-I. *Tetrahedron* **32**, 65 (1976).
- 36) Wagner, H. and Chari, V. M. : ¹³C-NMR Spektren natirlich vorkommen der Flavonoide. *Tetrahedron Letters* **21**, 1799 (1976).
- 37) Harbone, J. B. and Marby, T. J. : The Flavonoids Advances in Research. Chapman and Hall Ltd., London, New York p.240 (1982).
- 38) Markham, K. R. : Techniques of Flavonoid Identification. Academic Press, London p.38 (1982).