

산오이풀 잎의 성분

권원준 · 황완균 · 김일혁*

중앙대학교 약학대학

(Received January 24, 1996)

Constituents of *Sanguisorba hakusanensis* Leaves

Won Jun Kwon, Wan Kyunn Whang and Il Hyuk Kim

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

Abstract—The Constituents of *Sanguisorba hakusanensis* leaves (Rosaceae), of which the Roots have been used as an astringent, hemostatics and antiphlogistics, were studied phytochemically. From water fraction of the MeOH extract, gallic acid 3-O-β-D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside(I), quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside(II), quercetin-3-O-α-L-arabinopyranoside(III) and 2α,3β,19α,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid 28-O-β-D-glucopyranoside(IV) were isolated by column chromatographic separation using Amberlite XAD-2, ODS-gel and Sephadex LH-20. The structure of the these compounds were elucidated by spectroscopic parameters of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹H-¹H COSY, ¹³C-¹H COSY, EI-Mass, FAB-MS and by comparison with authentic samples.

Key words: *Sanguisorba hakusanensis*, Rosaceae, gallic acid 3-O-β-D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside, quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside, quercetin-3-O-α-L-arabinopyranoside, 3β,19α,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid 28-O-β-D-glucopyranoside.

산오이풀 *Sanguisorba hakusanensis* (Rosaceae)은 지리산, 설악산 및 북부지방의 고산지대에 자생하고 있는 다년초이다. 뿌리는 비후하며, 줄기는 곧게 서고 높이는 40~100 cm에 달하고 잎은 4~6쌍의 소엽으로 구성되어 있으며 소엽은 길이가 3~6 cm 너비가 1.5~3 cm의 타원형으로서 끝이 둥글고 표면에는 털이 없고 뒷면은 분백색이며 가장자리에 톱니가 있다. 꽃은 홍자색으로 8~9월에 피며 수상화서의 긴원주형으로 가지끝에 정생한다.^{1, 4)}

오이풀屬은 전세계에 약 30여종이 주로 북반구 온대 지역에 분포하는 것으로 알려져 있으며^{5, 6)}, 이 중 한국 산은 1905년 Palibin⁷⁾이 오이풀(*S. officinalis*)과 가는 오이풀(*S. tenuifolia* var. *alba*)을 처음 보고한 이래, 산 오이풀(*S. hakusanensis*)을 비롯하여 큰오이풀(*S. al-*

pina), 두메오이풀(*S. obtusa*), 자주가는오이풀(*S. tenuifolia* var. *purpurea*)⁸⁾, 구름오이풀(*S. argutidens*)⁹⁾, 구슬오이풀(*S. glabularis*)³⁾, 긴오이풀(*S. rectispica*)¹⁰⁾, 애기오이풀(*S. parvifolia*)¹¹⁾ 등 8종과 2변종이 자생하고 있는 것으로 보고되어 있다.¹²⁾

생약학 및 한방에서는 오이풀을 비롯한 근연식물의 뿌리를 지유(地榆, *Sanguisorbae Radix*)라 하여 涼血 止血하므로 열증에 의한 출혈, 즉 장출혈, 출혈성 하리, 치출혈, 혈뇨, 기능성자궁출혈등에, 收斂瀉火하므로 膿癰, 瘡瘍, 熱傷등에 참기름과 乳劑로 하여 쓰며, 그 밖에도 피부염, 습진, 切傷등에 사용되며¹³⁻¹⁵⁾, 본초강목¹⁶⁾, 금계요략, 신농본초경, 방약합편, 동의보감¹⁷⁾ 등의 한방 고서에는 地榆라는 명칭외에 玉枝, 酸緒 등의 이명과 함께 약리작용에 대해 「性이 微寒하고 맛이 苦甘酸하며 독이 없다. 부인의 七傷과 帶下病과 산후의 瘀痛과 血痢를 다스리고 膿을 배출하며 金瘡를 고친다」라고 기재되어 있다.

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 02-820-5595 (팩스) 02-816-7338

또한 地榆분말 및 추출액을 이용한 동물실험에서는 실험적으로 유발한 熱傷의 치료작용, 지혈작용, 제토작용, 항균작용 및 위, 심장, 적출장관에 대한 작용등 다양한 약리작용이 있음¹⁸⁾이 알려져있으며, 또한 축합 tannin이 많이 함유된 오이풀 근경 추출물이 plasmin 억제효과를 가지며 특히 ellagic acid와 luteic acid가 효과적이라는 보고를 비롯하여, 오이풀에서 분리한 tannin을 토끼에 투여하면 stress에 대한 인내력이 증가된다는 등의 보고¹⁹⁾가 있어 한방에서 경험적으로 사용되어 온 地榆의 치료효과를 뒷받침하고 있다. 또한 오이풀 추출물을 잇몸질환의 예방과 치료를 위한 치약성분으로 사용²⁰⁾하며 특히 피부염증의 치료, 예방^{21, 22)}과 화상 치료²³⁾에 관한 특허가 일본에 보고되어 있다.

오이풀屬 식물의 성분에 관한 연구는 1934년에 奥田¹⁹⁾, 阿部²⁴⁾, 松川²⁵⁾등이 *S. officinalis*의 뿌리에서 saponin을 단리하여 가수분해한 후 genin을 sanguisorbigenin으로 명명하였으며, 그 구조는 1964년에 近藤²⁶⁾, 和田²⁷⁾등에 의해 tormentosolic acid(19-dehydro-20-epi-ursolic acid)임이 규명되었으며 또한 그 유도체도 합성되었다.

또한 1953년 Kostir²⁸⁾은 *S. officinalis*의 뿌리에 phytosterol과 poterin이 함유되어 있음을 보고하였으며, 1955년 Paurrat²⁹⁾은 *S. officinalis*의 잎에 ursolic acid를 비롯한 triterpene이 다량 함유되어 있음을 발표하였고, 1968년 楠本³⁰⁾은 *S. officinalis*의 뿌리에서 2개의 배당체를 분리하여 sanguisorbin(Sanguisorbigenin-3- α -L-arabinose)과 waraemokonin으로 각각 명명하였는데 waraemokonin의 구조는 sanguisorbigenin에 arabinose, glucose, acetyl group이 결합되어 있는 것으로 추정하였으며, 1969년 Inamori³¹⁾은 *S. officinalis*의 뿌리에서 sanguisorbigenin-3- α -D-glucoside를 분리 보고하였다.

또한 1971년 Itiro³²⁾은 3-O- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid와 3-O- α -L-arabinopyranosyl 28-O- β -D-glucopyranosyl pomolic acid를 분리하여 각각 ziyu-glycoside I, II로 명명하면서, 지금까지 지유사포닌의 aglycone으로 알려진 tormentosolic acid는 산 가수분해 과정에서 생긴 인위적인 비당체이며, 토양박테리아를 이용한 가수분해법을 이용하여 실험한결과 진성 비당체는 pomolic acid임을 발표하였고 1991년 Gesa Reher³³⁾등은 *S. minor*로부터 2개의 triterpene을 분리

하여 각각 23-hydroxytormentonic acid ester glucoside와 23-hydroxytormentonic acid임을 확인하였으며 이어 1992년에는 *S. officinalis* 뿌리³⁴⁾에서 3-O- α -L-arabinopyranosyl-28-O- β -D-glucopyranosyl pomolic acid, 3-O- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid를, 줄기에서 betulinic acid를 각각 분리 보고하였고 1992년 Dong-Liang Cheng³⁵⁾은 3,11-di-oxo-19 α -hydroxyurs-12-en-28-oic acid 28-O- β -D-glucopyranosyl pomolic acid를 분리 보고 하였다.

또한 1993년 Zhong-Jian Jia³⁶⁾는 *S. alpina* 뿌리에서 rosmutin-3-O- β -glucoside, 2-oxo-pomolic acid β -D-glucopyranosyl ester, alpinic acid, 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxy-12-en-28-oic acid β -D-galactopyranosyl ester, alpinoside등 triterpene 구조를 가진 5개의 신물질을 비롯하여 18개의 성분을 분리 보고하였다. 한편, 오이풀속은 풍부한 tannin의 자원으로셔도 알려져 있는데 tannin에 관한 연구는 1937년에 *S. officinalis* 뿌리에 19%의 tannin이 함유되어 있음이 보고되었고³⁷⁾ 이어 이것을 피혁산업에 이용한다는 것³⁸⁾과 원생동물 살충작용이 있음³⁹⁾이 알려진 이후 활발한 연구가 진행되어 1982년 Nonaka⁴⁰⁾은 *S. officinalis* 뿌리에서 lactone 구조를 가진 새로운 phenolic acid를 분리하여 그 구조가 gallic acid trimer로서 valoneic acid dilactone의 구조 이성체임을 밝히고 sanguisorbic acid로 명명하였으며 2종의 ellagitannin을 분리하여 그 구조가 1,6-digalloyl-2,3-(hexahydroxypolyphenyl)-glucose와 1-galloyl-2,4-(hexahydroxydiphenyl)-3,6-sanguisorboyl glucose임을 밝혀 각각 sanguins H-1, sanguins H-2로 명명하고 2개의 glucose residue를 가진 dimeric ellagitannin(2,3-hexahydroxydiphenyl glucose)과 sanguins H-2가 축합된 물질을 분리하여 sanguins H-3로 보고하였으며 또한 sanguin H-6⁴¹⁾도 분리하였다. 또한 1983년 Tanaka⁴²⁾은 *S. officinalis* 뿌리에서 새로운 구조의 galloyl flavonol 유도체인 7-O-galloyl-(+)-catechin, 3-O-galloylprocyanidine B-3를 분리보고하였는데 이는 지금까지 분리된 C-3 galloyl flavonol 유도체 뿐만 아니라 C-7 galloyl flavonol 유도체도 존재함을 알수 있게 하였으며 또한 6개의 methyl glucoside gallate 및 gallic acid glucoside gallate⁴³⁾를 분리 보고하였다.

또 1984년 Nonaka⁴⁴⁾은 branched-chain sugar

인 D-hamamelose가 결합된 hamameli tannin을 분리 보고하였는데 hamamelose는 지금까지 자연계에서 tannin과의 결합형태로만 발견되며 1985년 Tanaka⁴⁵⁾ 등이 *S. officinalis* 뿌리에서 sanguins H-4.5,7,8,9, 10,11등을 분리 보고하였다.

또한 1984년에 Kosuge등⁴⁶⁾이 *S. officinalis* 뿌리의 H₂O-MeOH 분획으로부터 마우스를 이용하여 지혈효과를 검색한 결과 지혈작용을 갖는 성분의 본체가 3,3', 4-tri-O-methyl ellagic acid 임을 처음으로 규명하고 그 구조를 밝혔다.

또한 1990년 Ishimaru등⁴⁷⁾은 *S. officinalis* 뿌리를 조적배양하여 gallic acid를 비롯한 11개의 phenolic acid를 분리함으로써 본 종에서 지금까지 분리 보고된 대부분의 성분이 *in vitro*에서도 생산될 수 있음을 확인하였다.

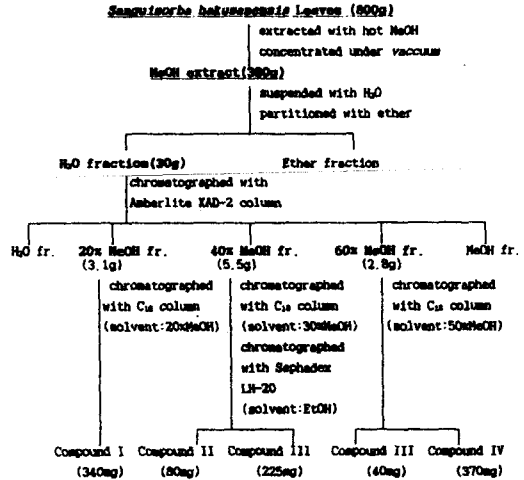
그러나 오이풀속 식물로부터 다양한 종류의 saponin과 tannin이 분리된데 비해 flavonoid는 1979년 Kaneta 등⁴⁸⁾이 *S. officinalis* 뿌리에 rutin이 함유되어 있음을 보고했을 뿐 그 이후에는 보고된 바가 없다.

이상과 같이 오이풀속 식물에 대한 연구는 *S. officinalis*를 중심으로 진행되어왔으며 산오이풀은 한국 산 오이풀속 식물중 비교적 자원이 풍부한데 비해 연구가 되어있지 않다. 따라서 저자는 지금까지의 오이풀속 식물에 대한 연구가 약용부위인 지하부에만 치중되어 있어 지상부와 지하부의 성분의 분포와 아울러 의약자원으로서의 개발가능성을 평가하고자 지상부에 대한 연구를 실시하였다.

실험방법

실험재료 및 기기 - 산오이풀 *S. hakusanensis*은 1993년 8월에 지리산에서 채집하여 식물분류학적 감정을 거친 후 지상부를 세절 음건하여 사용하였고 사용한 분석기기는 Jasco DIP-370 (Polarimeter), Magna-IR 750 Nicolet Co. (I.R.), 240-XA Control Equipment(Elemental analyzer), Cary-1 Varian Co. (UV/VIS Spectrophotometer), Bruker AM-200, Bruker AMX-500(¹H-NMR, ¹³C-NMR), GC-MS/MS-DS, TSQ 700 (EI-MS) 및 VG 70-VSEQ (FAB-Mass)등을 사용하였다.

추출 및 분리 - 음건한 재료 800 g에 MeOH 12 l를 넣어 수욕상에서 3회 반복 추출한 후 감압농축하여 압



Scheme I— The extraction and isolation of Compound I, II, III and IV from *sanguisorba hakusanensis* Leaves.

갈색의 MeOH 엑스 380 g을 얻었다.

여기에 증류수 2 l를 넣고 진탕혼화하여 냉시 여과한 후 여액을 ether 3 l로 3회 반복추출하고 모액을 농축하여 H₂O 엑스 30 g을 얻었으며 이것을 다공성 비이온성 교환수지인 Amberlite XAD-2로 column chromatography(φ3 cm×120 cm, solvent : H₂O→20% MeOH→40%MeOH→60%MeOH→MeOH)하여 20%, 40%, 60%MeOH 분획으로부터 각각 엑스 3.1 g, 5.5 g, 2.8 g을 얻었다.(Scheme I)

Compound I의 분리 - MeOH 엑스를 Scheme I과 같이 처리하여 얻은 20% MeOH 분획 3.1 g을 ODS-gel column chromatography(2 cm×120 cm solvent : 20% MeOH)하여 FeCl₃에 청색으로 정색되는 물질을 얻고 이를 H₂O로 재결정하여 담황색의 무정형 분말 Compound I (340 mg)을 얻었다.

Compound I : mp : 261~263°
 Anal. Calcd. for C₂₀H₂₀O₁₄ : C, 46.97% H, 4.53%
 Found : C, 47.00% H, 4.60%
 [α]_D²⁶ = -19.4° (c=0.48 in acetone)
 IR(ν_{max}^{KBr} cm⁻¹) : 3410(OH), 2950(CH), 1712(C=O), 1621, 1459(C=C)

FAB-Mass(negative, m/z) : 483[M-H]⁻, 331[M-(galloyl+H)]⁻, 169[M-(galloyl+glc+H)]⁻, ¹H-NMR(DMSO-d₆, δppm) : 7.23(1H, d, J=1.5 Hz, H-2), 7.14(1H, d, J=1.5 Hz, H-6), 6.99(2H, s, gal-

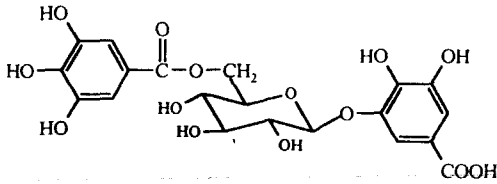
Table I—¹³C-NMR Spectral Data of Compound I-IV

Carbon No.	C-I	C-IA	C-II	C-III	C-II, IIIA	C-IV
C- 1	119.6	120.6				47.6
C- 2	112.3	109.0	156.5	156.5	147.4	69.0
C- 3	145.8	145.9	133.8	134.0	136.3	78.4
C- 4	140.0	138.5	177.8	177.7	176.4	43.7
C- 5	145.8	145.9	161.5	161.3	161.3	48.0
C- 6	109.8	109.3	99.0	98.7	98.7	18.8
C- 7			164.5	164.4	164.4	33.1
C- 8			93.8	93.7	93.9	40.6
C- 9			156.6	156.7	156.7	48.0
C-10			104.2	103.6	103.6	38.5
C-11						24.3
C-12						128.5
C-13						139.4
C-14						42.2
C-15						29.2
C-16						26.2
C-17						48.6
C-18						54.5
C-19						72.2
C-20						42.2
C-21						26.8
C-22						37.8
C-23						66.7
C-24						14.4
C-25						17.6
C-26						17.6
C-27						24.8
C-28						177.
C-29						27.1
C-30						16.7
COOH	167.0	168.0				
C- 1'	121.5		121.4	121.1	122.5	
C- 2'	110.0		115.5	115.8	115.6	
C- 3'	146.8		145.1	145.2	145.6	
C- 4'	138.8		48.8	148.8	145.6	
C- 5'	146.3		116.3	115.8	148.3	
C- 6'	110.0		122.3	122.3	116.2	
COOH	167.4				120.5	
Glc-1	102.8					
2	73.6					
3	75.7					
4	69.5					
5	74.2					
6	63.2		102.2			
Gal-1			71.5			
2			73.5			
3			68.2			
4			76.1			
5			60.5	101.6		
6				71.6		
Ara-1				70.9		
2				66.2		
3				64.5		
4						
5						

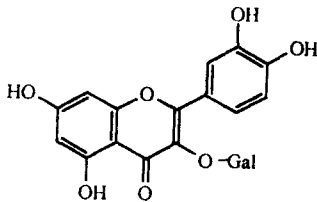
C-I, II, III : DMSO-d₆ C-IV : pyridine-d₅, C-IA, C-IIA, C-IIIA : aglycone of Compound I-III

loyl H-2.6), 4.82(1H, d, J=7.5 Hz, Glc anomeric H-1'), 4.36(1H, dd, J=1.6, 11.6 Hz, glc H-6'), 4.33 (1H, dd, J=3.6, 11.6 Hz, glc H-6')

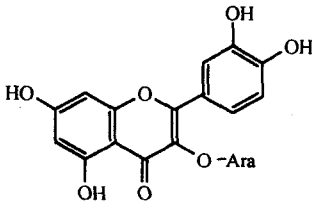
¹³C-NMR(DMSO-d₆, δppm) : Table I



Compound I



Compound II



Compound III

Compound I의 산 가수분해 - Compound I 30 mg을 취하여 60% dioxane 5 ml와 c-HCl 5 ml를 가해 80° 수욕상에서 2시간동안 반응시켰다. 반응액에 빙수를 가한 후 Ethyl acetate로 3회 분획하여 감압농축한 후, Sephadex LH-20으로 column chromatography (eluent : 10% MeOH)하여 무색 aglycone 결정을 얻었고, 모액은 Mixed Bed Resin TMD-8(Sigma)로 중화시킨 후 표품과 같이 TLC하여 glucose임을 확인하였으며 일부는 건조시켜 표품과 같이 TMS화하여 G·C로 당이 glucose임을 확인하였다.

Compound I의 aglycone - m.p. : 260~265°

IR(ν_{\max}^{KBr} cm^{-1}) : 3368(OH), 1705(C=O), 1621(C=C), 1270, 1039(C-O)

EI-Mass(m/z) : 170(M^+), 153(M^+-OH), 125(M^+-COOH)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm) : 6.94(2H, s, H-2,6), 8.83(1H, s, 4-OH), 9.19(2H, s, 3,5-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm) : Table I

Compound II, III의 단리 - MeOH 엑스를 Scheme I과 같이 처리하여 얻은 40% MeOH 분획 5.5

g을 얻은 다음 TLC에서 2개의 spot를 확인하고 ODS-gel column ($\phi 3 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$, solvent : 30% MeOH)과 Sephadex LH-20 column($\phi 3 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$, solvent : EtOH)을 이용 chromatography하여 FeCl_3 및 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 에 양성인 화합물 2개를 단리하였고 EtOH로 재결정하여 황색의 Compound II(80 mg)와 Compound III(225 mg)을 얻었다.

Compound II : mp : 229~239°

Anal. Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$: C, 54.30% H, 4.34%

Found : C, 54.32% H, 4.37%

$[\alpha]_D^{25} = -74.0^\circ$ (c=0.48 in pyridine)

IR(ν_{\max}^{KBr} cm^{-1}) : 3438(OH), 1656(α, β unsaturated C=O), 1508, 1459(aromatic C=C), 1087, 1031(glycosidic C-O)

EI-Mass(m/z) : 464(M^+), 302(M-gal) $^+$, 273($302-\text{HCO}$) $^+$, 153, 137

UV(λ_{\max} nm) :

MeOH	: 360, 258
MeOH+NaOMe	: 410, 327, 262
MeOH+ AlCl_3	: 400, 273
MeOH+ AlCl_3+HCl	: 379, 265
MeOH+NaOAc	: 420, 270
MeOH+NaOAc+ H_3BO_3	: 380, 260

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm) : 12.64(1H, 5-OH), 7.68(1H, dd, J=1.9, 8.5 Hz, H-6'), 7.56(1H, d, J=1.9 Hz, H-2'), 6.82(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 6.41(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.21(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.83(1H, d, J=7.6 Hz, gal anomeric H-")

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm) : Table I

Compound III : mp : 181~183°

Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$: C, 54.30% H, 4.34%

Found : C, 54.32% H, 4.37%

$[\alpha]_D^{25} = -45.6^\circ$ (c=1 in MeOH)

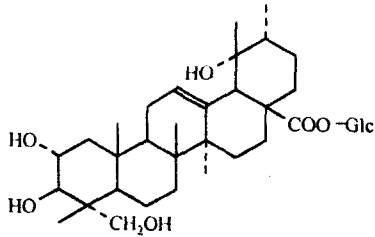
IR(ν_{\max}^{KBr} cm^{-1}) : 3424(OH), 1670(α, β unsaturated C=O), 1614, 1515(aromatic C=C),

1073(glycosidic C-O)

FAB-Mass(m/z) : 433(M-H) $^+$, 301(M-(ara+H)) $^+$

UV(λ_{\max} nm) :

MeOH	: 360, 258
MeOH+NaOMe	: 410, 327, 262
MeOH+ AlCl_3	: 400, 273



Compound IV

MeOH+AlCl₃+HCl : 379, 265

MeOH+NaOAc : 365, 270

MeOH+NaOAc+H₃BO₃ : 380, 260

¹H-NMR(DMSO-d₆, δppm): 12.66(1H, 5-OH), 7.67(1H, dd, J=1.8, 8.3 Hz, H-6'), 7.52(1H, d, J=2.4 Hz, H-2'), 6.85(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 6.42(1H, d, J=1.6 Hz, H-8), 6.21(1H, d, J=1.6 Hz, H-6), 5.28(1H, d, J=5.1 Hz, ara anomeric H-")

¹³C-NMR(DMSO-d₆, δppm) : Table I

Compound II, III의 산가수분해 - Compound II 30 mg과 Compound III 40 mg을 각각 취하여 60% dioxane 5 ml와 c-HCl 5 ml를 가해 80° 수욕상에서 2시간동안 반응시켰다. 반응액을 Mixed Bed Resin TMD-8(H⁺-OH⁻ form, Sigma Co.) column에 통과시켜 중화시킨 후 CHCl₃로 추출하여 CHCl₃층을 감압농축한 후 농축잔사를 Sephadex LH-20으로 column chromatography하여 황색결정인 aglycone을 각 15 mg, 25 mg 얻었다. 또한 CHCl₃처리 후 모액은 표품과 같이 TLC하여 glucose임을 확인하였으며 일부는 건조시켜 표품과 같이 TMS화하여 G·C로 당이 각각 galactose 및 arabinose임을 확인하였다.

Compound II, III의 aglycone -

IR(ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹): 3400(OH), 1680(α,β unsaturated C=O), 1600, 1515(aromatic C=C)

EI-Mass(m/z): 302(M⁺), 273(M-HCO)⁺

¹H-NMR(DMSO-d₆, δppm) : 7.67(1H, d, J=2.2 Hz, H-2'), 7.53(1H, dd, J=2.0, 8.5 Hz, H-6'), 6.89(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 6.41(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J=2.0 Hz, H-6)

¹³C-NMR(DMSO-d₆, δppm) : Table I

Compound IV의 단리 - MeOH 엑스를 Scheme 1과 같이 처리하여 얻은 60% MeOH 분획 2.8 g을 얻은 다음 TLC에서 2개의 spot를 확인하고 ODS-gel

column chromatography(ϕ 2 cm×120 cm solvent : 50% MeOH)하여 FeCl₃ 및 Mg+HCl 에 양성을 나타내는 물질과 TLC상에서 d-H₂SO₄로 발색시킬 때 보라색으로 나타나는 물질을 각각 얻었고 이를 EtOH과 MeOH로 재결정하여 황색결정 Compound III(40 mg)와 무색침상결정 Compound IV(370 mg)를 얻었다.

Compound IV : mp : 230~231°

Anal. Calcd. for C₃₆H₅₈O₁₁ : C, 60.73% H, 8.91%

Found : C, 60.47% H, 8.63%

[α]_D²⁶ = +11.2° (c=1.01 in MeOH)

IR(ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹): 3417(OH), 2933(CH), 1740(ester), 1649(C=C), 1466, 1396(CH₃), 1087(glycosidic C-O)

FAB-Mass(negative, m/z): 665 [M-H]⁻, 503[M-(glc+H)]⁻, 457[M-(glc+COOH+H)]⁻

¹H-NMR(pyridine-d₅, δppm) : 6.23(1H, d, J=7.6 Hz, glc anomeric H), 5.49(1H, brs, 12-olefinic H), 4.24(1H, m, 2 β -H), 4.17(1H, d, J=9.9 Hz, 3 α -H), 3.04(1H, dt, J=1.7, 4.4, 13.4 Hz, 16 α -H), 2.91(1H, brs, 18 β -H), 1.59, 1.36, 1.22, 1.13, 1.07(each 3H, s, angular CH₃), 1.05(3H, d, J=6.7 Hz, 30-CH₃)

¹³C-NMR(pyridine-d₅, δppm) : Table I

결과 및 고찰

Compound I - Compound I은 mp 261~263°인 담황색의 무정형 분말로 FeCl₃에 청색을 나타내며 IR spectrum은 3410 cm⁻¹에서 강한 OH의 흡수 band와 2950 cm⁻¹에서 C-H, 1712 cm⁻¹에서 C=O, 1621, 1459 cm⁻¹에서 C=C의 강한 흡수대를 나타내어 phenolic 물질로 추정하였으며 이 물질을 산가수분해하면 glucose 및 gallic acid를 확인할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum은 aromatic region에서 2H에 해당하는 1개의 singlet 및 J=1.5 Hz인 meta coupling 하고 있는 2개의 doublet가 관찰되고 aliphatic region인 δ 4.82 ppm에서 glucose의 anomeric proton이 J=7.6 Hz의 doublet로 나타나고 δ 4.36 및 4.33 ppm에서 glucose의 H-6 oxymethylene proton이 각각 double doublet으로 나타나며 3.51 ppm에서 다수의 methine proton이 관찰되므로 Compound I은 1 mole의 glucose에 2 mole의 gallic acid

가 결합되어 있는 물질로 추정할 수 있었다. 이와 같은 추정은 이 화합물의 negative FAB-mass spectrum의 해석에 의하여 증명할 수 있었다. 즉 $[M-H]^-$ ion이 m/z 483에서 나타나고 여기에서 galloyl moiety가 떨어진 ion peak가 m/z 331에서 관찰되며 여기에서 glucose가 탈락되어 생성된 ion peak가 m/z 169에서 나타남을 볼 수 있었다.

또한 IR spectrum에서 ester 및 COOH에서 기인된 흡수 band가 각각 나타나는 것으로 보아 1 mole의 gallic acid는 glucose와 ester 결합되어 있으며 나머지 1 mole은 glucose와 glycosidic bond를 이루고 있음을 추정할 수 있었다.

이와 같은 사실은 1H -NMR에서 glucose의 H-6 methylene proton이 δ 4.36 및 4.33 ppm으로 저자장이동되어 나타나는 것으로서 gallic acid는 glucose의 6번 OH와 결합되어 있음을 알 수 있으며 glucose의 1번 OH와 gallic acid의 3번 OH는 glycoside 결합하고 있음을 추정할 수 있었다. 즉 gallic acid의 H-2 및 H-6 proton의 chemical shift 값이 서로 다른 위치에서 나타나고 있으므로 당과의 glycoside 결합은 gallic acid의 4번 OH에 결합되지 않고 3번 OH와 결합되어 있음을 알 수 있었다.

이와 같은 사실은 이 화합물의 ^{13}C -NMR spectrum에서도 증명할 수 있었다. 즉 glucose의 anomeric carbon 및 6번 carbon의 chemical shift 값이 각각 δ 102.8 및 63.2 ppm에서 나타나는 것으로서 이와 같은 값은 gallic acid 3-O-glucoside의 6번에 또 하나의 gallic acid가 결합되어 있음을 의미하고 있다.

그리고 DEPT 135° spectrum상에서 9개의 SP^2 carbon signal을 확인할 수 있었고 120 ppm~180 ppm 사이의 -COOH, -COO-, galloyl C-1, C-3, C-5, C-4와 aglycone의 C-1, C-3, C-5, C-4의 signal이 관측되지 않아 더욱 확실하게 확인이 되었다.

또한 glucose와 2 mole의 gallic acid의 결합위치를 결정하기 위하여 1H - 1H COSY 및 ^{13}C - 1H COSY spectrum을 측정 proton 및 carbon을 귀속시켜 보면 glucose의 C-2번과 coupling하고 있는 C-1번의 carbon 및 proton과 glucose C-6의 carbon과 proton이 저자장 shift하는 것으로 보아 gallic acid 2분자가 hexose C-1 및 C-6에 결합되어 있음을 알 수 있었고 특히 meta coupling하는 2개의 proton이 관측되는 것으로 보아 1분자의 gallic acid는 3-OH에 결합되어 있음

을 확인할 수 있었고 1분자는 ester결합함을 알 수 있었다.

또한 산가수분해하여 얻어진 aglycone의 IR spectrum에서 3368 cm^{-1} 의 OH, 1705 cm^{-1} 의 C=O, 1270 cm^{-1} 에서 C-O에 의한 흡수대를 나타내었으며 EI-Mass spectrum에서는 m/z 170에서 molecular ion, 153 및 125에서 OH 및 COOH가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있어 aglycone을 gallic acid로 추정하였으며 1H -NMR spectrum에서는 δ 6.94 ppm에서 H-2,6에서 유래하는 2H분의 singlet을 관찰하였으며, ^{13}C -NMR spectrum에서는 δ 145.9(2C), 138.4, 200.9, 109.3(2C) ppm의 6개의 carbon signal과 COOH의 carbon signal이 δ 168.0 ppm에서 관찰하였다. 따라서 aglycone은 mp $260\sim 265^\circ$ 인 $C_7H_6O_5$ 의 gallic acid⁴⁰⁻⁴³로 Compound I은 mp $261\sim 263^\circ$, $C_{20}H_{20}O_{14}$ 인 gallic acid 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside^{44, 45}로 동정하였다.

Compound II - Compound II는 mp $229\sim 239^\circ$ 의 황색결정으로 Mg+HCl 반응에서 양성이며 IR spectrum에서 3438 cm^{-1} 에서 OH, 1656 cm^{-1} 에서 OH, α , β -unsaturated C=O, 1508, 1459 cm^{-1} 에서 aromatic C=C, 1087, 1031 cm^{-1} 에서 glycosidic C-O 기인하는 강한 흡수대를 나타내고 있어 flavonoid glycoside로 추정하였다.

UV spectrum^{51, 52}에서는 band I이 360 nm에서 흡수대를 나타내므로 3-hydroxy substituted flavonol 유도체로 추정할 수 있었고 shift 시약으로 NaOMe를 가했을 때 band I이 50 nm bathochromic shift 하고 intensity가 증가하므로 C-4' 위치에 OH가, 327 nm에서 새로운 흡수대가 생기므로 C-7에 OH가 존재함을 추정하였으며 NaOAc를 가했을 때 band II가 258 nm에서 270 nm로 shift하는 것으로 보아 C-7의 OH는 free의 OH임을 추정하였다. 또한 $AlCl_3$ 에 의해 band I이 40 nm 장파장 shift하였으므로 C-5 OH가 존재하고 C-6는 oxygenation되지 않은 것으로 추측하였고, NaOAc+ H_3BO_3 를 가했을 때 band I이 20 nm 장파장 shift 하므로 -OH가 ortho-dihydroxy position으로 존재하고 있음을 알았다. 이러한 결과로 quercetin type의 glycoside로 추정하였으며, 당은 산가수분해 하여 표품과 TLC 및 GC로 비교한 결과 galactose임을 확인하였다.

EI-Mass에서 m/z 464에서 molecular ion peak가

관측되었고 hexose가 탈락된 m/z 302의 fragment ion peak와 retro-Diels Alder fragmentation⁴⁸⁾에 의한 m/z 153, 137 fragment ion peak가 관측되는 것으로 보아 quercetin 모핵에 hexose가 결합되었음을 알 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 δ 7.68 ppm의 dd($J=1.9, 8.5$ Hz)를 H-6 로, δ 7.56 ppm의 d($J=1.9$ Hz)를 H-2 로, δ 6.82 ppm의 d($J=8.5$ Hz)을 H-5로 추정하였으며, 또한 δ 6.41 ppm 및 6.21 ppm은 doublet, $J=2.0$ Hz로서 H-8, H-6이 *meta*-coupling 하고 있음을 알 수 있었으며 δ 5.38 ppm에서 galactose anomeric proton이 $J=7.6$ Hz의 doublet signal로 나타남으로서 당이 β 체임⁵²⁾을 알 수 있었고 ¹³C-NMR spectrum^{53, 54)} 및 DEPT 135° spectrum에서도 C-3가 133.8 ppm에서 나타나므로 C-3가 치환되어 있음을 알 수 있으며 177.8 ppm에서 carbonyl기에 의한 signal임을 확인하였다. 이상의 결과로 quercetin에 galactose가 결합되어 있는 물질로 추정하였고 산기수분해하여 얻어진 aglycone의 분석한 결과 IR spectrum에서 3300 cm^{-1} 의 OH, 1655의 C=O, 1610, 1550, 1505의 C=C 흡수대를 나타내었고, EI-Mass spectrum에서 m/z 302의 molecular ion peak를 관찰할 수 있었다.

또한 ¹H-NMR spectrum에서 δ 7.57, 7.41 및 6.92 ppm에서 B-ring의 6', 2' 및 5'의 proton signal을 δ 6.40 ppm에서 H-6의 proton signal을 관찰할 수 있었다.

따라서 aglycone은 mp 292~293°인 C₁₅H₁₀O₇의 quercetin^{51, 53, 55)}이고 Compound II는 mp 229~239°의 C₂₁H₂₀O₁₂인 quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside⁵⁴⁾ 즉 hyperoside로 동정하였다.

Compound III - Compound III는 mp 181~183°의 황색결정으로 Mg+HCl 반응에 양성이며 IR spectrum에서 3424 cm^{-1} 에서 OH, 1670 cm^{-1} 에서 α, β -unsaturated C=O, 1614, 1515 cm^{-1} 에서 aromatic C=C, 1073 cm^{-1} 에서 glycosidic C-O에 기인하는 강한 흡수대를 나타내고 있어 flavonoid glycoside로 추정하였다.

UV spectrum^{51, 52)}에서는 band I이 360 nm에서 흡수대를 나타내므로 3-hydroxy substituted flavonol 유도체로 추정할 수 있었고 shift 시약인 NaOMe를 가했을 때 band I이 50 nm bathochromic shift 하고 intensity가 증가하므로 C-4' 위치에 OH가, 327 nm에서

새로운 흡수대가 생기므로 C-7에 OH가 존재함을 추정하였으며 NaOAc를 가했을 때 band II가 258 nm에서 270 nm로 shift하는 것으로 보아 C-7의 OH는 free의 OH임을 추정하였다. 또한 AlCl₃에 의해 band I이 40 nm 장파장 shift하였으므로 C-5 OH가 존재하는 것으로 추측하였고, NaOAc+H₃BO₃를 가했을 때 band I이 20 nm 장파장 shift 하므로 -OH가 *ortho*-dihydroxy position으로 존재하고 있음을 알았다. 이러한 결과로 quercetin type의 glycoside로 추정하였다.

Negative FAB-Mass에서 m/z 433에서 [M-H]⁻의 ion peak가 관측되었으며, m/z 301에서 pentose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 δ 7.67 ppm의 dd($J=1.8, 8.3$ Hz)를 H-6 로, 7.52 ppm의 d($J=2.4$ Hz)를 H-2 로, 6.85 ppm의 d($J=8.5$ Hz)을 H-5로 assignment 하였으며, 또한 δ 6.42, 6.21 ppm의 doublet signal은 $J=1.6$ Hz로서 H-8, H-6이 *meta*-coupling하고 있음을 알 수 있었으며 δ 5.28 ppm에서 arabinose anomeric proton이 $J=5.1$ Hz의 doublet signal로 나타남으로서 당이 체임⁵²⁾을 알 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum^{53, 54)} 및 DEPT 135° spectrum에서도 C-3가 133.9 ppm에서 나타나므로 C-3가 치환되어 있음을 알 수 있으며 177.7 ppm에서 carbonyl기에 의한 signal을 확인하였다.

이상의 결과로 quercetin에 arabinose가 결합된 물질로 추정하고 산기수분해하여 얻어진 aglycone을 각종 기기분석을 통하여 비교한 결과 Compound II의 aglycone인 quercetin^{51, 53, 55)}과 동일함을 확인하였고 아울러 당부를 표품과 같이 TLC 및 GC를 실시하여 당은 arabinose임을 확인하였다. 따라서 Compound III는 mp 181~183°, C₂₀H₁₈O₁₁, 인 quercetin-3-O- α -L-arabinopyranoside⁵⁴⁾ 즉 avicularin으로 동정하였다.

Compound IV - Compound IV는 mp 230~231°의 무색침상 결정으로 Liebermann-Buchard 반응 및 Molisch 반응에서 양성이며 IR spectrum은 3417 cm^{-1} 에서 강한 OH의 흡수대와 1740 cm^{-1} 에서 ester로 추정되는 흡수대 그리고 1649 cm^{-1} 에서 double bond 및 1087 cm^{-1} 에서 glycosidic C-O에 기인되는 강한 흡수대가 나타나는 것으로 보아 saponin계 화합물로 추정되었다. 이 화합물의 ¹H-NMR spectrum을 보면 δ

1.07, 1.13, 1.22, 1.36 및 1.59 ppm에서 5개의 angular methyl기의 singlet signal들이 나타나며 1.05 ppm에서 $J=6.7$ Hz의 methyl double signal이 나타나는 것으로 보아 ursane계 saponin으로 추정되었다.

또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 및 DEPT 135° spectrum에서 7개의 quaternary carbon, 9개의 methylene carbon을 확인할 수 있었으며, urs-12-en계의 골격 중 C-12 및 13에 기인하는 signal이 각각 $\delta 128.26$ 및 139.19 ppm에서 나타나 ursane계 saponin임을 확인할 수 있었다. 또한 $\delta 176.86$ ppm에서 ester carbonyl carbon이 나타나고 60~100 ppm 사이에서 acylation된 glucose에 기인된 signal외에 하나의 oxymethylene carbon의 signal이 $\delta 66.46$ ppm에서 하나의 oxygenated quaternary carbon signal이 72.52 ppm, 2개의 oxygenated methine carbon signal이 $\delta 68.81$ 및 78.84 ppm에서 각각 나타나는 것으로 보아 이 화합물은 tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid의 C-28에 glucose가 ester 결합된 화합물로 추정되었다. 이와 같은 추정은 이 화합물의 negative FAB-mass spectrum을 보면 $[\text{M-H}]^-$ ion이 m/z 665에서 나타나며 162가 탈락된 ion이 m/z 503에서 base peak로 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.

한편 4개의 OH기 중 하나의 OH기는 A-ring의 C-4 위치(C-23 또는 24)에, quaternary carbon에 결합된 OH는 C-19 위치에 결합된 것으로 생각되었다. 즉 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 19α -hydroxy ursolic acid 유도체에서 특징적으로 나타나는 H-18 proton이 2.91 ppm에서 singlet로 나타나며 또한 H-16 proton이 δ 3.04 ppm에서 double triplet($J=1.7, 4.4, 13.4$ Hz)로 나타나는 것으로 증명할 수 있었다. 또 가장 high field에서 나타나는 $\delta 14.22$ ppm은 C-24 methyl signal에 기인한 signal이기 때문에 C-4에 결합된 CH_2OH 기는 C-23 위치에 있음을 알 수 있었다. 또한 생합성적인 측면과 C-5의 chemical shift가 $\delta 48.50$ ppm에서 나타나는 것으로 보아 C-3 β 위치에 하나의 OH기가 결합되어 있고 나머지 하나의 OH기는 C-2 α 위치에 결합되어 있는 것으로 추정되었으며 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 H-3 proton에 기인된 signal이 4.17 ppm에서 $J=9.9$ Hz의 doublet로 나타나고 H-2 signal은 $\delta 4.24$ ppm에서 multiplet으로 나타나므로 C-2 및 C-3에 결합된 methine proton들은 서로 axial-axial coupling을 하고 있으며 이것은 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum data에 의해서

도 증명할 수 있었다.

이상의 기기분석결과와 문헌치^{33, 57-60}를 비교하여 Compound IV를 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$ 인 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha, 23$ -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid 28-O- β -D-glucopyranoyl ester 즉 Nigaichigoside F1으로 확인 동정하였다.

결 론

우리나라에 자생하며 한방에서 중요한 수렴, 지혈제로 사용되고 있는 지유(地榆)의 기원식물의 하나인 산오이풀의 잎을 음건하여 MeOH로 추출한 후 그 엑스를 H_2O 에 현탁시켜 ether로 탈지한 후 Amberlite XAD-2, ODS-gel, Sephadex LH-20으로 column chromatography 하여 20% MeOH 분획에서 Compound I, 40% MeOH 분획에서 Compound II 및 III, 60% MeOH 분획에서 Compound III와 IV를 분리하였다.

이들 4종의 화합물의 이화학적 특성 및 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY, IR, Mass 등 기기분석 소견을 종합하여 다음과 같이 확인 동정하였다.

Compound I은 mp 261~263, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ 의 tannin으로서 gallic acid 3-O- β -D-(6'-O-galloyl)-glucopyranoside, Compound II는 mp 229~2390, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 의 flavonol배당체로서 quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside이며, Compound III는 mp 181~183, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ 의 flavonol 배당체로서 quercetin-3-O- α -L-arabinopyranoside, Compound IV는 mp 230~231 $^\circ$, $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$ 의 saponin배당체로서 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha, 23$ -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid 28-O- β -D-glucopyranoside로 각각 확인 동정하였다.

감사의 말씀

본 연구에 소요된 경비의 일부는 신의약품개발연구센터의 연구비로 충당된 것으로 감사드립니다.

문 헌

- 1) 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑, 新志社, p330 (1956).
- 2) 陸昌洙: 韓國藥品植物資源圖鑑, 進明出版社, p191

- (1981).
- 3) 牧野富太郎: 牧野 新日本植物圖鑑, 北隆館, p279 (1988).
 - 4) 李昌福: 大韓植物圖鑑, 郷文社, p446 (1989).
 - 5) Core, E. L. : Plant Taxonomy, p330 (1955).
 - 6) Melchior, H. : A Engler's Syllabus Der Pflazen-familien, p209 (1964).
 - 7) Palibin, J. : Conspectus Florae, Act. Hort. Petrop. XVII, p83 (1896).
 - 8) Nakai, T. : Flora Koreana I, p203 (1909).
 - 9) Nakai, T. : Notulae ad Plantas Asiae Orientalis (I), Bot. Mag. Tokyo XLVII, p249 (1933).
 - 10) Kitagawa, M. : Contributio ad Cognitionem Florae Manshuricae VIII, p135 (1936).
 - 11) Nakai, T. : Notulae ad Plantas Asiae Orientalis (II), J. Jap. Botany XIII, p476 (1937).
 - 12) 李正蘭: 한국산 오이풀속의 분류학적 연구, 고려대학교 대학원 생물학과 석사학위 논문 (1990).
 - 13) 陸昌洙: 漢藥의 藥理 成分 臨床應用, 癸丑文化社, p 596 (1982).
 - 14) 陸昌洙: 漢藥學 II, 光明醫學社, p282 (1992).
 - 15) 全國漢醫科大學 本草學教授 共編著: 本草學, 永林社, p392 (1994).
 - 16) 木村康一: 新注校定 國譯 本草綱目, 春陽堂書店, p 195 (1979).
 - 17) 許俊 原著, 金永勳 監修: 國譯 東醫寶鑑, 南山堂, p 1198 (1981).
 - 18) 中藥大辭典, 上海科學技術出版社 小學館編 第3卷, p 1767-1769 (1985).
 - 19) Okuda, T., Yoshida, T. : Inhibitory effects of crude drugs on proteases-tannins and related polyphenols-Wakanyaku shimpojumu **15**, 111 (1982).
 - 20) Azovtsev, G. R. and Zykov, A. A. : Ser. Biol. Nauk. **3**, 41 (1985)
 - 21) Sunstar, Inc. : Jpn. Kokai Tokyo Koho, 80, 120, 509 (1979).
 - 22) Sunstar, Inc., Okuda, T. : Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 50, 38, 208 (1982).
 - 23) Sunstar, Inc., Okuda, T. : Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 50, 38, 209 (1982)
 - 24) 阿部 滋弘, 小竹 無二雄: 配糖體の化學的 研究(第7報) -われもここの 配糖體 に 就きて- 理研報 **12**, 694 (1933).
 - 25) 松川: ザングイゾルビゲニンニ 就ての 知見, 藥學雜誌 **54**, 965 (1934)
 - 26) Kondo, Y. and Takemoto, T. : 地榆の 成分研究(第1報)-sanguisorbigeninについて-, 藥學雜誌 **84**, 367 (1963).
 - 27) Wada, H., Nakata, H. and Hirata, Y. : Structure of Sanguisorbigenin, A Triterpene obtained from *Sanguisorba officinalis* L., 藥學雜誌 **84**, 477 (1964).
 - 28) Kostir, J. V. and Horak, F. : Chem. Listy **47**, 283 (1953).
 - 29) Pourrat, H. and Men, J. L. : Ann. Pharm. frang **13**, 169 (1955).
 - 30) 楠本 正一等: ワレモコウの 配糖體, 日本化學雜誌 **89**, 1118 (1968).
 - 31) Inamori, Y., Tanaka, T., Takemoto, T. : The 19th Annual Meeting of the Kinki Branch of the Pharmaceutical Society of Japan, Abstract Papers **10**, 30 (1969).
 - 32) Itiro, Y., Tamio, S. and Akio, O. : Soil Bacterial Hydrolysis leading to Genuin Aglycone. The Structures of Glycosides and Genuin Aglycone of *Sanguisorbae Radix*, Chem. Pharm. Bull. **19**, 1700 (1971).
 - 33) Gesa, R. and Gottfried, R. : Triterpenoids from *Sarcopoterium spinosum* and *Sanguisorba minor*. *Planta Med.* **57**, 506 (1991).
 - 34) Gesa, R. and Milos, B. : Triterpenoids from Plants of the *Sanguisorbae*. *Phytochemistry* **31**, 3909 (1992).
 - 35) Cheng, D. L. and Cao, X. P. : Pomolic acid Derivatives from the Root of *Sanguisorba officinalis*. *Phytochemistry* **31**, 1317 (1992).
 - 36) Jia, Z. J., Liu, X. Q. and Liu, Z. M. : Triterpenoids from *Sanguisorba alpina*. *Phytochemistry* **32**, 155 (1993).
 - 37) Hollub, J. : Magyar Timar **1**, 60 (1937).
 - 38) Hollub, J. : Magyar Mernok-Epiteszegyle Kozlonye **77**, 97 (1943).
 - 39) Kresanek, J. : Acta Fac. Pharm. Brunet Bratislav **2**, 101 (1959).
 - 40) Nonaka, G., Tanaka, T. and Nishioka, I. : Tannins and Related Compounds. Part 3. A New Phenolic Acid, Sanguisorbic Acid Dilactone and Three New Ellagitannins, Sanguins H-1, H-2, and H-3, from *Sanguisorba officinalis*. *J. Chem. Soc.*

- Perkin Trans.* **14**, 1067 (1982).
- 41) Nonaka, G., Tanaka, T. Nita, M and Nishioka, I. : A Dimeric Hydrolyzable Tannin, Sanguin H-6 from *Sanguisorba officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 2255 (1982).
 - 42) Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. : 7-O-Galloyl-(+)-Catechin and 3-O-Galloyl-procyanidin B-3 from *Sanguisorba officinalis*. *Phytochemistry* **22**, 2575 (1983).
 - 43) Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. : Tannins and Related Compounds. XVI. Isolation and Characterization of Six Methyl Glucoside Gallates and a Gallic Acid Glucoside Gallate from *Sanguisorba officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 117 (1984).
 - 44) Nonaka, G., Ishimaru, K. and Tanaka, T. : Tannins and Related Compounds. XVII. Galloylhamameloses from *Castanea crenata* L. and *Sanguisorba officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 483 (1984).
 - 45) Tanaka, T., Nonaka, G. and Nishioka, I. : Tannins and Related Compounds. Part 28. Revision of the Structures of Sanguins H-6, H-2, and H-3, and Isolation and Characterization of Sanguin H-11, a Novel Tetrameric Hydrolyzable Tannin, and Seven Related Tannins from *Sanguisorba officinalis*. *J. Chem. Research(S)* 176 (1985).
 - 46) Kosuge, T., Ishida, H. and Yokota, M. : Studies on antihemorrhagic Substances in Herbs Classified as Hemostatics in Chinese Medicine. III. On the Antihemorrhagic Principle in *Sanguisorba officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 4478 (1984).
 - 47) Ishimaru, K., Hirose, M., Takahashi, K. and Shimomura, K. : Tannin Production in Root Culture of *Sanguisorba officinalis*. *Phytochemistry* **29**, 3827 (1990).
 - 48) Kaneta, M., Hikichi, H. and Sugiyama, N. : Identification of Flavones in Nineteen Rosaceae Species. *Agric. Biol. Chem.* **43**, 657 (1979).
 - 49) Oh, I. S. and Kim, I. H. : Pharmaco-constituents of *Crataegus pinnatifida* var. *psilosa* Leaves(I). *Yakhak Hoeji* **37**, 476 (1993).
 - 50) Ham, I. H., Oh, I. S., Whang, W. K. and Kim, I. H. : Pharmaco-constituents of Korean Cultivated Rhubarb Leaves. *Yakhak Hoeji* **38**, 469 (1993).
 - 51) Markham, K. R. : Techniques of flavonoid identification. Academic press, p36 (1982).
 - 52) Mabry, J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. : The systematic identification of flavonoids. springer-verlag, p35 (1970).
 - 53) Harborne, J. B. and Mabry, T. J. : The flavonoids -Advances in Research-. chapman and hall, p37 (1982).
 - 54) Agrawal, P. K. : Carbon-13 NMR of flavonoids. Elsevier, p292 (1989).
 - 55) Cho, E. H. and Kim, I. H. : Studies on the pharmaco-constituents of *Hydrocotyle japonica*. *Yakhak Hoeji* **35**, 427 (1991).
 - 56) Nonaka, G. I. and Nishioka, I. : Tannins and related compounds X. Rhubarb(2)-Isolation and structures of a glycerol gallate, gallic acid glucoside gallates, galloylglucoses and isolindleyin. *Chem. Pharm. Bull.* **31**, 1652 (1983).
 - 57) Houghton, P. J., and Lian, L. M. : Triterpenoids from *Desfontainia spinosa*. *Phytochemistry* **25**, 1939 (1986).
 - 58) Gopalsamy, N., Vargas, D., Gueho, J., Ricaud, C. and Hostettmann, K. : Saponins from leaves of *Aphloia theiformis*. *Phytochemistry* **27**, 3593 (1988).
 - 59) Shigenaga, S., Kouno, I. and Kawano, N. : Triterpenoids and glycosides from *Geum japonicum*. *Phytochemistry* **24**, 115 (1985).
 - 60) Gao, F., Chen, F. H., and Tanaka, T. : 19 α -hydroxyursane-type triterpene glucosyl esters from the roots of *Rubus suavissimus*. *Chem. Pharm. Bull.* **33** 37 (1985).