

목련(*Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg.)의 추출성분*¹

- 각 부위의 리그난 -

김 윤 근²

Extractives of *Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg.*¹

- Lignans from the each tissue -

Yun-Geun Kim^{*2}

ABSTRACT

Xylem, bark and flower buds of *Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg. were extracted with ethanol. And then the ethanol extracts were fractionated with diethyl ether.

The lignans structure of the diethyl ether fractions were determined by spectroscopic methods.

The results are summarized as follows :

1. Three compounds, aschantin(X-I), yangambin(X-II), (-)syringaresinol(X-III), tetrahydrofurofuranoid lignans were isolated from the xylem.
2. Five compounds were isolated from the bark. These are all tetrahydrofurofuranoid lignans, aschantin(B-I), yangambin(B-II), medioresinol(B-III), (+)syringaresinol(B-IV), and tetrahydrofuranoid, kobusinol B(B-V).
3. Three tetrahydrofurofuranoid lignans, kobusin(F-I), aschantin(F-II), yangambin(F-III) were isolated from the flower buds.
4. Isolated lignans from the each tissue were two types of tetrahydrofurofuran type and tetrahydrofuran type.
5. The tetrahydrofurofuranoid lignans were five compounds such as kobusin, aschantin, yangambin, medioresinol, and syringaresinol, while the tetrahydrofuranoid lignans was kobusinol B.
6. Most of these lignans were substituted with the methylenedioxy or methoxyl groups.

Keywords : *magnolia*, lignan, tetrahydrofurofuranoid, tetrahydrofuranoid

*¹ 접수 1998년 1월 1일 Received Jan. 1, 1998.

*² 임업연구원 Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

1. 서 론

수목의 추출성분은 수종간 또는 동일수종의 부위에 따라 성분조성과 함유량이 다르고, 그 종류가 매우 다양하며, 이들의 성분은 여러 기능을 가지며 생물활성을 갖는 것이 많고, 또한 잠재량이 풍부하고 재생산 가능한 특징을 가지고 있다.

최근, 식물 추출성분의 생리, 약리 및 생물활성 등이 주목되고 있는데, 그 중 후박나무(*Magnolia obovata* Thunberg) 수피(厚朴)의 magnonol 및 honokiol은 항산화작용 뿐 만아니라, 혈압강하, 말초신경작용, 항충치작용, 근육이완작용 등이 알려져 있다.

목련속 중 수목의 추출성분에 대해서도 다음과 같이 연구성과가 보고 되어 있다. 태산목(*M. graciflora* Linn.)의 잎에서는 sesquiterpene류가(El-Ferly *et al.*, 1979), 백목련(*M. denudata* Desr.)의 잎에서는 neolignan의 denudatin A 및 B가(Iida *et al.*, 1982) *M. stellata* Maxim.의 잎에서는 magnostellin A 및 B, eudesmin, sesamin, kobusin, (+)-piperitol 이(Iida *et al.*, 1981), *M. soulangeana* Soul.의 꽃봉오리에서는 saulangnin이(Briggs *et al.*, 1968), *M. fargesii* Cheng.의 꽃봉오리에서 magnolin, fargesin, phillygenin, (+)pinoresinol등이 있고, 이들은 거의가 리그난 및 네오리그난들이다. 또, *M. kobus* DC.의 종자로부터는 *d*-limonene, *p*-cymene, *l*-camphor, *d*-nerolidol 등의 테르펜 및 방향족 탄화수소가, 잎에서는 sasamin, kobusin, lilioresinol, epieudesmin, phillygenin의 리그난이 단리된 바 있다(Iida *et al.*, 1982). *M. kobus* DC.의 꽃봉오리는 辛夷로서 발산 해독제로 비염에 사용되고 있고, 후박나무의 수피는 厚朴으로서 이뇨, 거담에 쓰여지며, 중국산의 *M. officinalis* Rehd. & Wils. 및 그 변종인 var. *biloba* Rehd. & Wils.의 수피에서 생산되고 있다.

M. kobus DC. var. *borealis*는 *M. kobus* DC.의 북방형의 변종이라 불리고, 일본 本州북부와 북해도에 널리 자생하고 있다. *M. kobus* DC. var. *borealis*는 *M. kobus* DC. 보다 수간의 직경이 크고, 수고가 높은 대형으로서 혼효림에서도 잘 자라는 수종이다. 잎과 꽃은 *M. kobus* DC.보다 약간 대형이고 백색의 꽃을 피운다. 목련과 수목의 각 부위는 옛부터 한약으로서 이용되고 있고, 그들의 함유성분과

그 생리, 약리작용에 대해서는 약간씩 밝혀져 오고 있다. *M. kobus* DC.의 잎에서 많은 리그난이 단리되었지만, *M. kobus* DC. var. *borealis*에 대해서는 충분히 밝혀져 있지 않다. 또한 *M. kobus* DC.의 꽃봉오리는 辛夷로서 이용되고 있고, *M. kobus* DC. var. *borealis* 꽃봉오리도 辛夷라 불리고 있지만, 어떤 성분이 함유되어 있는지는 아직 분명하지 않다.

본 연구에 있어서는 전보(金동, 1996)에 이어 *M. kobus* DC. var. *borealis*의 목부, 수피, 꽃봉오리에 어떤성분이 함유되어 있는지 검색하고, 각 부위의 성분과 비교하였다. 리그난을 대상으로 검색한 결과, 목부에서 3종, 수피에서 5종, 꽃봉오리에서 3종의 리그난을 단리 하였으며 그들의 성상과 화학적 구조를 밝히는 바 이다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시목

본 연구에 제공된 목질부, 수피 및 꽃봉오리는 1994년 6월에 북해도립업시험장에서 채취 하였다.

2.2 추출 및 분별

목질부와 수피는 40~60 mesh의 것을 사용하였으며, 꽃봉오리는 개화전의 것을 채취하였다. 이들은 95% 에탄올에서 72시간 3회 추출하였고, 각 부위의 에탄올 추출물은 석유에테르, 디에틸에테르, 초산에틸로 순차연속 추출을 행하여 분별하였다.

2.3 기기분석

단리된 화합물의 선광도는 JASCO Digital Polarimeter DIP-360형 및 자외선(UV)스펙트라는 Hitachi Spectrometer U-3200형, 적외선(IR)스펙트라는 Bio-Rad의 FTS-7형, ¹H-및 ¹³C-핵자기공명(NMR)은 Bruker AM-500 및 질량(MS)스펙트라는 EI-MS : Shimadzu GC MS-QP 1000 및 JEOL-DX 300, Field Desorption-MS : JEOL-OISG-2를 사용하여 분석을 행하였다.

2.4 각 성분의 단리

2.4.1 목부

디에틸에테르 가용부(목부 : 28.84 g)를 대상으로 칼럼크로마토그래피의 방법으로 분획을 하였다. 용출

목련(*Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg.)의 추출성분

용매로서 클로로포름/메탄올(100/1~0/100)을 사용하여 실리카겔 칼럼(6.0×100 cm)을 통과시켜, 300 ml 씩 분취하고, 30개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 박층크로마토그래피(TLC)에서 전개용매 : toluene / ethyl formate / formic acid = 5/4/1, 발색제 : 50% H₂SO₄를 사용하여 검색한 후, 3개의 분획물(F-1~F-3)로 모았다. 전술의 F-1~F-2를(1.6 g) 벤젠/아세톤(40/1~0/1)의 용매를 사용하여 6개의 분획물(F-1-1~F-1-6)을 얻었다.

2.4.1.1 화합물 X-I

F-1-3 분획물에서 석출된 결정을 모아, 여과·정제하여 화합물(122.1 mg) X-I을 얻었다.

EI-MS m/z : 400(M⁺), 122, 135, 149(base ion), 161, 169, 181, 195, 207, 224, 369. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 3.07(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.84(3H, *s*, OMe), 3.87(6H, *s*, OMe×2), 3.90(2H, *m*, H_A-9, H_A-9'), 4.27(2H, *m*, H_B-9, H_B-9'), 4.73(2H, *m*, H-7, H-7'), 5.95(2H, *s*, -OCH₂O-), 6.57(2H, *s*, H-1', H-2', H-6'), 6.77~6.85(3H, *m*, H-2, H-5, H-6).

2.4.1.2 화합물 X-II

F-1-4 분획물에서 석출된 결정을 모아, 여과·정제하여 화합물(101.6 mg) X-II를 얻었다.

EI-MS m/z : 446(M⁺), 125, 169, 181(base ion), 182, 195, 207, 208, 224, 235, 249. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 3.10(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.84(6H, *s*, OMe×2), 3.88(12H, *s*, OMe×4), 3.93(2H, *dd*, $J_1=3.41$ Hz, $J_2=9.22$ Hz, H_A-9', H_A-9), 4.31(2H, *dd*, $J_1=6.79$ Hz, $J_2=9.00$ Hz, H_B-9, H_B-9'), 4.75(2H, *d*, $J=4.13$ Hz, H-7, H-7'), 6.57(4H, *s*, H-2, 6, 2', 6').

2.4.1.3 화합물 X-III

F-1-6 에서 석출된 결정(화합물 X-III)을 벤젠과 아세톤으로 여과·분리 정제하여, 판상의 결정으로 화합물 X-III(76.8 mg)을 얻었다.

$[\alpha]_D^{25}$ -20.7° (c=0.30 in MeOH). m.p. : 174~175°C. $UV\lambda_{max}^{MeOH}$ nm(log ε) : 271.8(2.41), 238.2(3.16). $UV\lambda_{max}^{MeOH+0.1NNaOH}$ (log ε) : 282.0(2.84), 260.0(3.09), 245.4(3.06), 256.3(2.84)(shoul.).

$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm⁻¹ : 3436, 3089, 2940, 2868, 1610, 1518, 1454, 1377, 1318, 1246, 1156, 1061, 1040.

EI-MS m/z : 418(M⁺), 122, 139, 155, 161, 167, 181(base ion), 182, 193, 210, 387. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 3.10(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.90(*s*, OMe×4), 4.28(2H, *m*, H-9, H-9'), 4.72(2H, *d*, $J=4.0$ Hz, H-7, H-7'), 5.50(2H, *s*, OH), 6.58(4H, *s*, H-2, 6, 2', 6').

2.4.2 수피

수피의 디에틸에테르 가용부(수피 : 142.8 g)를 대상으로 칼럼크로마토그래피의 방법으로 분획을 하였다. 용출용매 *n*-헥산/아세톤(8/1~0/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 500 ml씩 분취하고, 42개의 분획물을 얻었다. 이들의 각 분획물은 TLC에서 검색하여 7개의 분획물(F-1~F-7)로 모았다.

2.4.2.1 화합물 B-I

F-4의 분획물(93.62 g)에서 벤젠/초산에틸(20/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 100 ml씩 분취하고, 75개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 TLC에서 검색하여 3개의 분획물(F-4-1~F-4-3)로 모았다. F-4-2에서 *n*-헥산(4/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼으로 분획하고 클로로포름/헥산(4/1)으로 정제하여 무정형물질 B-I(6.61 g)을 얻었다.

$[\alpha]_D^{25}+51.9^\circ$ (c=1.43 in CHCl₃). $UV\lambda_{max}^{MeOH}$ nm(log ε) : 284.0(3.13), 291.0(shoul.)(3.08).

$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm⁻¹ : 1588, 1505, 1463, 1327, 1125, 1036, 929. EI-MS m/z : 400(M⁺), 135, 149(base ion), 161, 181, 195, 207. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 3.08(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.84(3H, *s*, OMe), 3.87(6H, *s*, OMe×2), 3.89(2H, *m*, H_A-9, H_A-9'), 4.27(2H, *m*, H_B-9, H_B-9'), 4.73(2H, *d*, $J = 4.8$ Hz, H-7, H-7'), 4.74(1H, *d*, $J = 4.7$ Hz, H-7, H-7'), 5.96(2H, *s*, -OCH₂O-), 6.57(2H, *s*, H-1', H-2', H-6'), 6.82(3H, *m*, H-2, H-5, H-6).

2.4.2.2 화합물 B-II

F-5의 분획물(93.62 g)에서 벤젠/초산에틸(20/1~10/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 500 ml 씩 분취하고, 80개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 TLC로 검색하여 4개의 분획물(F-5-1~F-5-6)로 모았다. F-5-3의 농축과정에서 조절정물이 석출되어 메탄올로 재결정시켜, 판상의 결정인 화합물 B-II(16.75 g)를 얻었다.

$[\alpha]_D^{25}+44.8^\circ$ (c=1.14 in CHCl₃). m.p. : 118°C.

$UV\lambda$ $\frac{MeOH}{max}$ nm(log ϵ) : 271.0(258), 281.0(should.).
 $IR\nu$ $\frac{KBr}{max}$ cm^{-1} : 1587, 1511, 1464, 1422, 1372, 1327, 1238, 1187, 1129, 1056, 996, 832, 812.
 EI-MS m/z : 446(M⁺), 169, 181(base ion), 195, 207, 224. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 3.11(2H, m, H-8, H-8'), 3.84(6H, s, OMe \times 2), 3.88(12H, s, OMe \times 4), 3.94(2H, dd, $J_1=3.2$ Hz, $J_2=9.2$ Hz, H_A-9', H_A-9), 4.31(2H, dd, $J_1=6.7$ Hz, $J_2=9.0$ Hz, H_B-9, H_B-9'), 4.75(2H, d, $J=4.0$ Hz, H-7, H-7'), 6.58(4H, s, arom.).

2.4.2.3 화합물 B-III

F-6-3 분획물(441 mg)의 일부(43.6 mg)를 취하여 시클로hex산/초산에틸(1/2)의 전개용매를 사용하여, 분취용 TLC에서 화합물 B-III(22.5 mg)을 단리하였다.

$UV\lambda$ $\frac{MeOH}{max}$ nm(log ϵ) : 282.6(3.21). $UV\lambda$ $\frac{MeOH+0.1NNaOH}{max}$ (log ϵ) : 360.0(2.57), 283.0(3.30). EI-MS m/z : 388(M⁺), 137, 151(base ion), 167, 181, 193. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 3.10(2H, m, H-8, H-8'), 3.88(2H, s, overlapped with OMe, H_A-9, H_A-9'), 3.90(6H, s, OMe \times 2), 3.91(6H, s, OMe), 4.26(2H, m, H_B-9, H_B-9'), 4.72(1H, d, $J=4.8$ Hz, H-7), 4.75(1H, d, $J=4.6$ Hz, H-7'), 5.52(1H, s, OH), 6.59(2H, s, arom.), 6.86(3H, m, arom.).

2.4.2.4 화합물 B-IV

F-6의 분획물(7.43g)은 벤젠/초산에틸(3/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 300 ml씩 분취하고, 32개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 TLC로 검색하여 5개의 분획물(F-6-1~F-6-5)로 모았다. F-6-3에서 클로로포름을 사용하여 실리카겔 칼럼(4.8 \times 42.2 cm)으로 분획하였고 전술의 F-6-3-2는 농축과정에서 결정으로 석출되었다. 메탄올로 재결정시켜 판상의 결정인 화합물 B-IV(619 mg)를 얻었다.

$[\alpha]_D^{25} +4.45^\circ$ (c=0.99 in CHCl₃). $UV\lambda$ $\frac{MeOH}{max}$ nm(log ϵ) : 272.6(2.77), 282.0(2.64). $UV\lambda$ $\frac{MeOH+0.1NNaOH}{max}$ (log ϵ) : 291.4(should.)(3.25), 264.3(3.57). $IR\nu$ $\frac{KBr}{max}$ cm^{-1} : 3433, 1610, 1520, 1454, 1376, 1317, 1245, 1152, 1061. EI-MS m/z : 418(M⁺), 155, 161, 167, 181(base ion), 182, 193, 210. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, diacetate) : δ 2.34(6H, s, ph-OAc \times 2), 3.10(2H, m, H-8, H-8'), 3.83(12H, s, OMe \times 4),

3.95(2H, dd, $J_1 = 3.3$ Hz, $J_2 = 9.2$ Hz, H_A-9, H_A-9'), 4.31(2H, dd, $J_1 = 6.7$ Hz, $J_2 = 9.1$ Hz, H_B-9, H_B-9'), 4.77(2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, H-7'), 6.00(4H, s, arom.).

2.4.2.5 화합물 B-V

F-7의 분획물(17.35 g)을 클로로포름을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 200 ml씩 분취하고 40개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 TLC로 검색하여 5개의 분획물(F-7-1~F-7-5)로 모았다. F-7-5는 시클로hex산/초산에틸(1/2~1/3)로 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 300 ml씩 분취하고, 28개의 분획물을 얻어 4개의 분획물(F-7-5-1~F-7-5-4)로 모았다. F-7-5-3(2.92 g)의 일부(50.5 mg)를 취하여 초산에틸의 전개용매를 사용하여 화합물 B-V(27.7 mg)를 얻었다.

$UV\lambda$ $\frac{MeOH}{max}$ nm(log ϵ) : 279.4(3.06), 230.8(3.52).
 $IR\nu$ $\frac{KBr}{max}$ cm^{-1} : 3424, 1605, 1515, 1462, 1419, 1261, 1138, 1025, 856, 812. EI-MS m/z : 404(M⁺), 139, 151, 165, 167(base ion), 177, 189, 207, 220, 238, 266, 355, 386.

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : δ 2.17(1H, m, H-8), 2.62(1H, q, H-8'), 3.41(2H, d, $J=5.8$ Hz, CH₂OH, H-9), 3.86(12H, m, OMe \times 4), 4.03(1H, dd, $J_1=7.7$ Hz, $J_2=9.0$ Hz, H_A-9'), 4.22(1H, dd, $J_1=5.0$ Hz, $J_2=9.2$ Hz, H_B-9'), 4.51(1H, d, $J=7.9$ Hz, H-7), 4.67(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-7'), 6.83(6H, m, arom.).

2.4.3 꽃봉오리

꽃봉오리의 디에틸에테르 가용부(9.72 g)를 칼럼크로마토그래피의 방법으로 분획을 하였다. 용출용매로서 벤젠/초산에틸(7/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 500 ml씩 분취하고, 14개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 TLC로 검색하여 4개의 분획물(F-1~F-4)로 모았다. 전술의 F-3을 벤젠/아세톤(8/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 200 ml씩 분취하고 280개의 분획물을 얻었다. 이들의 각 분획물은 TLC에서 검색하여 3개의 분획물(F-3-1~F-3-4)로 모았다.

2.4.3.1 화합물 F-1

F-3-3(200 mg)은 시클로hex산/초산에틸(3.5/1)을 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켜, 30 ml씩 분취하고 160개의 분획물을 얻었다. 각 분획물은 TLC에

목련(*Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg.)의 추출성분

서 검색하여 4개의 분획물(F-3-3-1~F-3-3-4)로 모았다. F-3-3-1은 용매제거후 여과하여 화합물 F-I (20 mg)을 얻었다.

EI-MS m/z : 370(M^+), 122, 135, 149(base ion), 151, 165, 177, 189, 203, 219, 339. 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) : δ 3.08(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.87(3H, *s*, OMe), 3.88(2H, *m*, overlapped with OMe, H_A -9, H_A -9'), 3.89(3H, *s*, OMe), 4.24(2H, *m*, H_B -9, H_B -9'), 4.73(2H, *t*, $J_1=5.06$ Hz, $J_2=5.38$ Hz, H-7, H-7'), 5.94(2H, *s*, $-OCH_2O-$), 6.76~6.90(6H, *m*, arom.).

2.4.3.2 화합물 F-II

F-3-3-2의 분획물에서 용매제거후 여과에서 화합물 F-II (105 mg)를 얻었다.

EI-MS m/z : 400(M^+), 122, 135, 149(base ion), 161, 169, 181, 195, 207, 224, 249, 369. 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) : δ 3.08(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.83(3H, *s*, OMe), 3.87(6H, *s*, OMe), 3.90(2H, *m*, H_A -9, H_A -9'), 4.27(2H, *m*, H_B -9, H_B -9'), 4.74(2H, *t*, $J_1=4.61$ Hz, $J_2=4.82$ Hz, H-7, H-7'), 5.95(2H, *s*, $-OCH_2O-$), 6.57(2H, *s*, arom.), 6.77~6.85(3H, *m*, arom.).

2.4.3.3 화합물 F-III

F-4의 분획물에서 용매를 제거한 후 결정으로서 화합물 F-III (339.4 mg)을 얻었다.

$IR \nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 1654, 1588, 1501, 1413, 1326, 1235, 1125, 1005. EI-MS m/z : 446(M^+), 125, 138, 151, 169, 181(base ion), 195, 207, 224, 249, 416. 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) : δ 3.11(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.84(6H, *s*, OMe \times 2), 3.88(12H, *s*, OMe \times 4), 3.93(2H, *dd*, $J_1=3.43$ Hz, $J_2=9.35$ Hz, H_A -9, H_A -9'), 4.31(2H, *dd*, $J_1=6.79$ Hz, $J_2=9.06$ Hz, H_B -9, H_B -9'), 4.75(2H, *d*, $J=4.09$ Hz, H-7, H-7'), 6.58(4H, *s*, arom.).

3. 결과 및 고찰

목련(*M. kobus* D.C. var. *borealis*)의 각 부위(목부, 수피, 꽃봉오리)에서 단리된 리그난의 화학적 성질과 구조에 대하여 검토 하였다(표1, 그림1).

3.1 목부

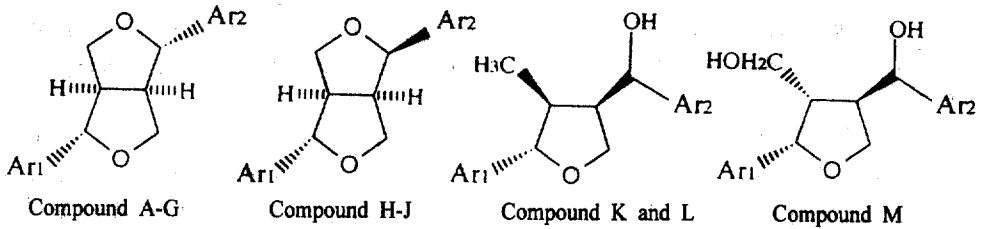
3.1.1 화합물 X-I (aschantin)의 성상

화합물 X-I은 무정형 물질로서 얻어졌고, UV 및 IR 스펙트럼의 거동에서 유리의 수산기가 확인되지 않았다. EI-MS 스펙트럼에서 분자이온피크 및 베이시온피크를 m/z 400, m/z 149에 보였다. 특징적인 이온피크는 m/z 181, m/z 195이며, 각각 3,4,5-trimethoxybenzyl 및 3,4,5-trimethoxybenzoyl 양이

Table 1. Isolated lignans from the each tissue in *M. kobus* D.C. var. *borealis* Sarg

Lignans	Leaves	Xylem	Bark	Flower buds
Kobusin	L-I ●			F-I ●
Aschantin	L-II ●	X-I ●	B-I ●	F-II ●
Eudesmin	L-III ●			
Magnolin	L-IV ●			
Yangambin	L-V ●	X-II ●	B-II ●	F-III ●
Medioresinol	L-VI ●		B-III ●	
Syringaresinol		X-III ●	B-IV ●	
Fargesin	L-VII ●			
Phillygenin	L-VIII ●			
Epimagnolin	L-IX ●			
Kobusinol A	L-X ●			
Tetrahydrofuran Kobusinol B	L-XI ●		B-V ●	
Magnostellin A	L-XII ●			

김 윤 근



Compound A, Kobusin	Ar ₁ : Piperonyl, Ar ₂ : Veratryl
Compound B, Aschantin	Ar ₁ : Piperonyl, Ar ₂ : 3,4,5-trimethoxyphenyl
Compound C, Eudesmin	Ar ₁ = Ar ₂ : Veratryl
Compound D, Magnolin	Ar ₁ : Veratryl, Ar ₂ : 3,4,5-trimethoxyphenyl
Compound E, Yangambin	Ar ₁ = Ar ₂ : 3,4,5-trimethoxyphenyl
Compound F, Medioresinol	Ar ₁ : Guaiacyl, Ar ₂ : Syringyl
Compound G, Syringaresinol	Ar ₁ = Ar ₂ : Syringyl
Compound H, Fargesin	Ar ₁ : Piperonyl, Ar ₂ : Veratryl
Compound I, Phillygenin	Ar ₁ : Guaiacyl, Ar ₂ : Veratryl
Compound J, Epimagnolin	Ar ₁ : Veratryl, Ar ₂ : 3,4,5-trimethoxyphenyl
Compound K, Kobusinol A	Ar ₁ : Guaiacyl, Ar ₂ : Veratryl
Compound L, Magnostellin A	Ar ₁ = Ar ₂ : Veratryl
Compound M, Kobusinol B	Ar ₁ = Ar ₂ : Veratryl

Veratryl : 3,4-dimethoxyphenyl Syringyl : 4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl
 Piperonyl : 3,4-methylenedioxyphenyl Guaiacyl : 4-hydroxy-3-methoxyphenyl

Fig. 1. Isolated lignans from *M. kobus* DC. var. *borealis* Sarg.

은 유래의 fragment에 상당하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에 있어서 특징적인 케미컬시프트는 5.96ppm의 단일선(2H)이었고, methylenedioxy기 유래의 methylene 프로톤으로 귀속되었다. 또 3.07ppm의 다중선(2H), 3.90ppm의 다중선, 4.27ppm의 다중선(2H)의 각각의 2H분의 시그날은 H-8, H-8', H_A-9, H_A-9' 및 H_B-9, H_B-9'의 methylene 프로톤에 귀속되었다. 또 4.73ppm의 2H분의 시그날은 benzyl위 프로톤(H-7, H-7')에 유래하였다. 이들의 시그날은 화합물 X-II의 aryl기가 *diequatorial* 배치의 tetrahydrofuran 즉 3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane형의 화합물인 것을 시사하였다. 3.84ppm의 3H분의 단일선과 3.87ppm의 6H분의 단일선은 합계 3개의 메톡실기의 존재를 의미하였다. 또 6.57ppm의 2H분의 단일선 및 6.77~6.85ppm의 3H분의 다중선은 각각 1, 3, 4, 5-치환패턴 및 1, 3, 4-치환패턴의 방향족 프로톤에 귀속되었다. 이상의 결과 화합물 X-II는 그림1과 같

이(+)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane이라 동정 하였다.

이 화합물은 *M. kobus* DC. var. *borealis*의 잎 및 *Artemisia absinthium* L. 뿌리에서 단리한 aschantin의(Greger *et al.*, 1980) 성상과 잘 일치하였다.

3.1.2 화합물 X-II (yangambin)의 성상

화합물 X-II는 판상결정으로 얻어졌으며, UV 및 IR 스펙트럼의 거동에서 유리 수산기의 존재가 확인되지 않았다. EI-MS 스펙트럼에서 분자이온피크 및 베이스이온피크는 m/z 446, m/z 181에 나타났다. m/z 181 및 m/z 195의 fragment 이온피크는 3,4,5-trimethoxybenzyl 양이온 및 3, 4, 5-trimethoxybenzoyl 양이온에 귀속되었다. ¹H-NMR 스펙트럼에 있어서 3.84ppm의 단일선은 2개의 메톡실

목련(*Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg.)의 추출성분

기, 3.88ppm의 단일선은 4개의 메톡실기에 상당하였다. 저자장의 6.57ppm의 단일선은 방향족 프로톤에 귀속되었다. 3.10ppm의 다중선은 methine 프로톤(H-8, H-8')에, 4.75ppm의 이중선(2H, $J = 4.13\text{Hz}$)은 benzyl위 프로톤(H-7, H-7')유래의 시그날이었다. 3.93ppm의 중복이중선, 4.31ppm의 중복이중선은 구조중의 methine 프로톤(H_A-9, H_B-9, H_A-9', H_B-9')에 귀속되었다. 이들의 결과는 X-I 과 같이 tetrahydrofurfuran 환 구조의 존재를 시사 하였다. 또 H-7, H-7' 위에 각각의 아틸기를 결합하고, 그 결합정수에서 *diequatorial* 배향을 취하고 있는 것으로 생각된다. 따라서 화합물 X-II는 그림 1과 같이 (+)-2,6-bis-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane으로 동정 하였다. 이 화합물의 성상은 지금까지 *M. kobus* DC. var. *borealis*의 잎, *M. fargesii* Cheng.의 꽃봉오리(Kami kada *et al.*, 1975), *Macropiper excelsum* Miq.의 잎(Briggs *et al.*, 1968)과 *Artemisia absinthium* L.의 뿌리(Greger *et al.*, 1980)에서 단리된 yangambin (=lilioresinol-B-demethyl ether)의 성상과 잘 일치 하였다.

3.1.3 화합물 X-III ((-)-syringaresinol)의 성상

화합물 X-III은 UV 및 IR 스펙트럼에서 페놀성 수산기의 존재를 시사 하였다. 화합물 X-III의 EI-MS 스펙트럼에서 분자이온 피크는 m/z 418을 갖고, 베이스이온피크 m/z 181은 syringoyl기에 유래 하였다. m/z 167의 이온피크는 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl기로 구조중 syringyl기의 존재를 시사 하였다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 5.50 ppm의 시그날은 수산기 유래의 2H 프로톤에 상당하였다. 3.90 ppm의 단일선은 12H 프로톤에 적산되어 4개의 메톡실기에 귀속 되었다. 저자장의 6.58 ppm(4H)의 단일선은 2개의 syringyl기의 프로톤에 유래하였다. 3.10 ppm의 다중선은 H-8, H-8'프로톤에, 4.28 ppm(2H)의 다중선은 H-9, H-9'에 귀속 되었다. 4.72 ppm(2H)의 2중선($J=4.0\text{Hz}$)은 H-7, H-7'의 benzyl위 프로톤에 귀속되었다. 이들 지방족 프로톤의 시프트 및 결합정수는 앞에서 단리한 yangambin 과 유사 하여 tetrahydrofurfuran 구조를 가지는 것으로 추측이 된다. C-7, C-7'위에 결합한 2개의 syringyl기는 H-7, H-7' 프로톤의 결합정수에서 *equatorial-equatorial*의 배향을 취하고 있었다. $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 스펙트럼의 결과에서 methine 프로톤

H-8은 H-8', H-7 및 H-9에 또 H-8'프로톤은 H-8, H-7', H-9'에 상관하고 있는 것이 밝혀졌다. 따라서 화합물 X-III을 그림 1과 같이 2,6-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane 으로 동정 하였다. 이 구조는 기지의 (+)-syringaresinol과 잘 일치 하였으나 화합물 X-III의 선광도는 $[\alpha]_D^{20} -20.7'$ 이었다. (+)-syringaresinol 은 $[\alpha]_D^{20} +73.9'$ 인 반면(Lee *et al.*, 1993), 화합물 X-III은 $[\alpha]_D^{20} -20.7'$ 로 낮았다. 합성(±)-syringaresinol의 분할에 관해 상세한 연구가 행해져 양자 혼합의 비율을 계산으로 구하는 방법이 제안 되었다(Anjaneyulu *et al.*, 1981). 이 방법에서 화합물 X-III의 비율비를 구해보면, 70.6이 나오고, 70.6%의 (-)-syringaresinol에 상당 하였다. 따라서 화합물 X-III은 (-)-syringaresinol 과 (+)-syringaresinol 의 약 7 : 3 의 혼합물로 추정되었다. 천연에서 단리된 (-)체의 보고는 그다지 없으며, 지금까지 *Guazuma tomentosa* Kunth의 심재에서 단리되어 있는 정도이다(Terazawa *et al.*, 1971).

3.2 수피

3.2.1 화합물 B-I (aschantin)의 성상

화합물 B-I은 무정형물질로 얻어졌으며, UV, IR, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 결과, *M. kobus* DC. var. *borealis*의 잎과 목부에서 단리된 aschantin의 성상과 잘 일치 하였다. 따라서 그림 1과 같이 2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane으로 동정 하였다.

3.2.2 화합물 B-II (yangambin)의 성상

화합물 B-II는 결정으로 얻어졌으며, UV 및 IR 스펙트럼의 거동에서 유리 수산기의 존재가 확인되지 않았다. 화합물 B-II의 EI-MS, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 *M. kobus* D.C. var. *borealis*의 잎과 목부에서 단리한 리그난의 yangambin과 잘 일치하였고, 그림 1과 같이 2,6-bis-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane으로 동정 하였다.

3.2.3 화합물 B-III (mediioresinol)의 성상

화합물 B-III은 UV스펙트럼에서 알칼리첨가에 의한 심색이동을 보여 페놀성 수산기의 존재를 시사 하였다. EI-MS 스펙트럼에서 분자이온피크 및 베

속이온피크는 m/z 388, m/z 181에 나타났다. m/z 151 및 m/z 137의 fragment 이온피크는 4-hydroxy-3-methoxybenzoyl기 및 4-hydroxy-3-methoxybenzyl기에 유래하였고, m/z 181, m/z 167의 각 이온피크는 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl기 및 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzyl 양이온에 상당하였다. 따라서 화합물 B-III은 구조중에 각각 syringyl골격 및 guaiacyl골격의 존재를 시사하였으며, ¹H-NMR 스펙트럼의 결과에서 tetrahydrofuran 구조를 시사하였다. 3.10ppm(2H)의 다중선, 4.26ppm(2H)의 다중선 및 3.88ppm의 메톡실기프로톤과 중복하고 있는 시그널에서 산출되는 2H분의 프로톤은 tetrahydrofuran환의 methine, methylene 프로톤에 귀속되었다. 4.72ppm(1H)의 이중선(J=4.8 Hz) 및 4.75ppm(1H)의 이중선(J=4.6 Hz)은 각각 benzyl 프로톤 H-7, H-7'에 귀속되었다. 두개의 시그널의 적은 케미컬시프트의 차이는 다른 치환에 의한 것으로 생각된다. 이와같은 특이함은 앞에서 단리한 magnolin의 경우에도 관찰되었다. 또 이들의 시그널의 결합정수에서 벤질위에 결합하는 아릴기는 공히 equatorial 배치를 하고 있는 것으로 생각된다. magnolin의 C-7'위에서 epimer인 epimagnolin은 아릴기가 axial 배향이고 결합정수도 달랐다. 3.90ppm의 6H분의 단일선과 3.91ppm의 3H분의 단일선은 합계 3개의 메톡실기에 귀속되었고, 또 3.88ppm의 시그널에는 12H분이 겹쳐지만, 이중 6H는 메톡실기였다. 5.52ppm의 1H분의 단일선 및 5.68ppm의 1H분의 단일선은 중수(D₂O) 치환에 의해서 소실되는 것으로 수산기에 유래하는 것으로 생각된다. 또 6.59ppm의 2H분의 단일선 및 6.86ppm의 다중선은 각각 1, 3, 4, 5치환 방향핵 및 1, 3, 4치환방향핵의 프로톤에 귀속되었다. 이상으로부터 화합물 B-III은 그림 1과 같이 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-6-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane 으로 동정하였다. 이 화합물은 *M. kobus* D.C. var. *borealis*의 잎 및 *Hediotis lawsoniae*의 잎, *Dirca occidentalis* A.의 꽃과 가지에서 단리한 medioresinol의 성상과 잘 일치 하였다.

3.2.4 화합물 B-IV((+)syringaresinol)의 성상

화합물 B-III은 화합물 X-I의 각 스펙트럼의 성상과 잘 일치 하였으며, (+)-syringaresinol 로서 그림 1과 같이 2,6-bis-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-

dioxabicyclo[3,3,0]octane 으로 동정 하였다. 보통의 (+)-syringaresinol [α]_D는 +73.9° 이었으나(Sasaya et al., 1980), 화합물 B-III은 [α]_D는 4.45° 로서 매우 작았다. (±)syringaresinol의 혼합물에 관해서 용점 또는 선광도의 변화를 상설한 中坪등(1981)의 연구를 기초로하면, 화합물 B-III의 선광도의 수치에서 (+)syringaresinol / (-)syringaresinol 의 혼합비는 약 54.3 / 45.7로 추정되어 라세미체에 가까운 혼합물로 생각이 되었다.

3.2.5 화합물 B-V (kobusinol B)의 성상

화합물 B-V는 IR의 거동에서 3424cm⁻¹의 흡수대에서 수산기의 존재가 확인 되었고, UV스펙트럼의 중성용매에서 심색이동을 보이지 않아 IR 스펙트럼의 흡수대는 알콜성의 수산기에 의한 것으로 시사되었다. EI-MS 스펙트럼에서 분자이온피크 및 베이시이온피크를 m/z 404, m/z 167에 나타내었다. 다른 특징적인 이온 피크는 m/z 151 및 m/z 165이었고, 각각 3,4-dimethoxybenzyl 및 3,4-dimethoxybenzoyl기에 상당하였다. 이것은 구조중에 veratryl 기의 존재를 시사하였다. 화합물 B-V는 ¹H-NMR 스펙트럼 중 3.86ppm의 다중선은 12H에 적산되어 4개의 메톡실기에 상당하였다. 6.83ppm의 다중선은 1,3,4 치환 방향핵 유래의 프로톤에 귀속되었다. 2.17ppm(1H), 2.62ppm(1H)의 다중선, 4.03ppm(1H) 및 4.22ppm(1H)의 중복이중선의 aliphatic유래의 프로톤은 tetrahydrofuran환상의 프로톤에 귀속되었고, 각각 H-8, H-8' 및 H_A-9', H_B-9'에 상당하였다. 또 4.51ppm(1H) 및 4.67ppm(1H)의 각 이중선은 tetrahydrofuran환의 C-2 및 벤질위프로톤에 귀속되었다. 또 3.41ppm(2H)의 이중선은 C-9의 hydroxymethyl기의 methylene 프로톤에 상당하였다. 이상의 결과, B-V는 2개의 veratryl기를 결합하는 tetrahydrofuran형의 리그난으로 생각되었고, 그림 1과 같이 tetrahydro- α^4 , 2-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-3,4-furandimethanol로 동정 하였다. 이 화합물은 *M. kobus* D.C. var. *borealis*의 잎에서 단리한 kobusinol B의 성상과 잘 일치 하였다.

3.3 꽃봉오리

3.3.1 화합물 F-I (kobusin)의 성상

화합물 F-I은 무정형물질로서 얻어졌다. EI-MS 스펙트럼에서 분자이온피크가 m/z 370이었고, 베이

스이온피크 m/z 149는 3, 4-methylenedioxybenzoyl 양이온에 유래하였고, 이것은 ¹H-NMR 스펙트럼중 methylenedioxy기의 methylene프로톤 유래의 5.94 ppm의 단일선의 존재에 의해서도 지지되었다. 한편, m/z 151, m/z 165의 이온피크의 존재는 화합물 F-I의 구조중 veratryl기의 존재를 시사하였고, 이것은 구조중 ¹H-NMR 스펙트럼에서 3.88 ppm, 3.89 ppm의 methoxyl기 프로톤의 시그날에 의해서 인정되었다. ¹³C-NMR 스펙트럼의 55.94 ppm 및 101.09 ppm의 시그날에 의해서도 methoxyl기 및 methylenedioxy가 지지되었다. ¹H-NMR의 3.08 ppm의 다중선은 C-8 및 C-8'상의 methine 프로톤에 유래하였고, 4.73 ppm의 3중선 C-7 및 C-7'상의 각 프로톤에 귀속되었다. 한편, 3.88 ppm, 4.25 ppm의 각 다중선은 H-9, H-9' 프로톤에 상당하였다. 이들의 거동은 tetrahydrofuran환의 구조 즉, 3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane 구조를 시사하였다. 또 C-7 및 C-7'상의 benzylic 프로톤의 거동은 2개의 aryl기가 diequatorial 배향을 설명하였다. UV, IR, MS, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼의 결과, 화합물 F-I을 그림 1과 같이 (+)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane이라 동정 하였다. 그것의 절대배치는 1(R), 2(S), 5(R), 6(S)이었다. 이 화합물은 *M. kobus* DC.의 잎과 가지, *M. stellata* Maxim.의 잎에서 단리된 tetrahydrofuran형 리그난의 kobusin (Iida et al., 1982)의 모든 성질과 잘 일치 하였다.

3.3.2 화합물 F-II (aschantin)의 성상

화합물 F-II는 무정형물로서 얻어졌고, MS, ¹H-NMR 및 스펙트럼의 결과, 화합물 F-II는 그림 1과 같이 2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-6-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane이라 동정 하였다. 이 화합물은 잎, 목부, 수피에서 단리한 aschantin의 성상과 일치 하였다.

3.3.3 화합물 F-III (yangambin)의 성상

화합물 F-III는 결정물로서 얻어졌으며, 페놀성 수산기의 존재는 IR스펙트럼에서 확인 되지 않았고, MS 및 ¹H-NMR의 스펙트럼으로 부터 그림 1과 같이 2,6-bis-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane으로 동정 하였다. 이 화합물은 *M. kobus* DC. var. *borealis*의 잎, 목부 및 수피에서 단리된 yangambin과 일치 하였다.

M. kobus DC. var. *borealis*의 각 부위에서 단리된 리그난은 tetrahydrofuranoid와 tetrahydrofuranoid 2가지 type의 특징을 보여 주었으며, methylenedioxy기 및 methoxyl기로 치환된 리그난이 많았다.

중국산 辛夷(*M. fargesii* Cheng.의 꽃봉오리)도 methylenedioxy기 및 methoxyl기로 치환된 리그난이 많은데, 한약으로서 辛夷의 약리효과와 상세한 기작은 충분히 이해되어 있지 않다. *M. fargesii* Cheng.의 꽃봉오리에서 단리한 magnolin, yangambin을 쥐에 투여한 후, 생성된 metabolite의 연구가 행해진 결과, 투여 2일 후, 뇨에서 magnolin, yangambin의 demethyl유도체가 단리 되었다 (Kamikado et al., 1975). 이것은 생체내에서 탈메틸이 일어난것을 시사하고 있는 것이다. 이와같은 metabolite가 약리효과를 나타내는지는 상세한 설명이 없지만 *M. kobus* DC. var. *borealis* 꽃봉오리도 *M. fargesii* Cheng.의 꽃봉오리와 같이, 많은 리그난을 함유하고 있고, *M. fargesii* Cheng.의 꽃봉오리가 辛夷로서 이용되고 있는것을 생각해 보면, *M. kobus* DC. var. *borealis*의 꽃봉오리도 辛夷로서 이용 가능하다고 생각된다.

4. 결 론

목련(*M. kobus* DC. var. *borealis*) 각 부위(목부, 수피, 꽃봉오리)의 에탄올 추출물을 순차연속추출하여 분별한후, 디에틸에테르 가용부를 대상으로 리그난을 검색한 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 목부에서 단리된 성분은 tetrahydrofuranoid의 aschantin(X-I), yangambin(X-II) 및 (-)syringaresinol(X-III) 이었다.

2. 수피에서 4종의 tetrahydrofuranoid인 aschantin(B-I), yangambin(B-II), medioresinol(B-III), 그리고 (+)syringaresinol(B-IV) 및 tetrahydrofuranoid인 kobusinol B(B-V)의 계 5종의 리그난을 단리 하였다.

3. 꽃봉오리에서는 tetrahydrofuranoid 리그난인 kobusin(F-I), aschantin(F-II) 및 yangambin(F-III)을 단리 하였다.

4. 이상 목련의 3부위에서 단리한 리그난은 tetrahydrofuranoid와 tetrahydrofuranoid의 두 종류였다.

5. Tetrahydrofurofuranoid 리그난으로 5종의 kobusin, aschantin, yangambin, medioresinol 및 syringaresinol을 단리 하였다. 한편, tetrahydrofuran형 리그난으로 1개의 리그난 kobusinol B(B-V)를 단리 하였다.

6. 이들의 리그난은 methylenedioxy기 또는 methoxyl기에 의해 고도로 치환된 구조의 특징을 갖고 있었다.

사 사

본 연구를 수행하는데 많은 협조와 도움을 아끼지 않으신 북해도대학의 笹谷宜志교수님, 佐野嘉拓교수님, 浦木康光박사님, 小澤修二박사님께 深深한 感謝를 드립니다.

참 고 문 헌

1. El-Ferally, P.S., et al. 1979. Isolation and characterization of peroxykostenolide(verlotorin) and peroxyparthenolide from *Magnolia grandiflora*. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of costunolide and related compounds. *J. Org. Chem* 44 : 3952-3955.
2. Iida, T., K. Ichino and K. Ito. 1982. Neolignans from *Magnolia denudata*. *Phytochemistry* 21(12) : 2939-2941.
3. Iida, T., Y. Nora and K. Ito. 1981. Magnostellin A and B, Novel lignans from *Magnolia stellata*. *ibid.* 22(1) : 211-213.
4. Briggs, L. H., R. C. Cambie, R. A. F. Couch. 1968. *J. Chem. Soc.(C)*. 3043-3045.
5. Iida, T., M. Nokano and K. Ito. 1982. Hydroperoxysesquiterpene and lignan constituents of *Magnolia kobus*. *Phytochemistry* 21(3) : 673-675.
6. 金 允 根, 小澤修二, 佐野嘉拓, 笹谷宜志. 1996. キタコブシ *Magnolia kobus* D.C. var. *borealis*의 抽出成分(第1報). -葉の 리그난-. 北海道大學 農學部 演習林研究報告 第53卷 第1號 1-22.
7. Greger, H., Hofer. 1980. New unsymmetrically substituted tetrahydrofurofuran lignans from *Artemisia absinthium*. *Tetrahedron* 36 : 3551-3558.
8. Kamikado, T., Ching-Fun Chang, S. Murakosbi. 1975. Isolation and structure elucidation of growth inhibition on silkworm larvae from *Magnolia kobus* DC. *Agr. Biol. Chem.* 39 : 833-836.
9. Lee, H.-J., N. Watanabe, T. Sasaya and S. Ozawa. 1993. Extractives of short-rotation hard wood species I. Phenolics of the wood of *Salix sachalinensis* Fr. Schm. *Mokuzai Gakkaishi* 39 : 1409-1414.
10. Anjaneyulu, A. S. R., V. S. Murty. 1981. *Indiana Chem.*, 20B : 85-87.
11. Terazawa, M. and T. Sasaya. 1971. Extractives of yachidamo *Fraxinus mandshurica* Rupr. var. *japonica* Maxim. III. Extractives of wood ; phenolic compounds in sapwood. *Mokuzai Gakkaishi* 17(4) : 167-173.
12. Sasaya, T., T. Takehara and T. Kobayashi. 1980. Extractives of todomatsu *Abies sachalinensis* Masters II. Lignans in the compression and opposite woods from leaning stem. *Mokuzai Gakkaishi* 26(11) : 759-764.