

음나무 수피의 화학적 성분

홍성수 · 한두일 · 황방연 · 최우희 · 강호상¹ · 이명구 · 이돈구¹ · 이경순 · 노재섭*

충북대학교 약학대학, ¹서울대학교 농업생명과학대학

Chemical Components from the Stem Barks of *Kalopanax septemlobus*

Sung Su Hong, Doo Il Han, Bang Yeon Hwang, Woo Hoi Choi, Ho Sang Kang¹,
Myung Koo Lee, Don Koo Lee¹, Kyong Soon Lee and Jai Seup Ro*

College of Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju 361-763,

¹College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

Abstract – The stem barks of *Kalopanax septemlobus* were extracted with MeOH, and successively partitioned with CH₂Cl₂, EtOAc, BuOH and water. Repeated column chromatographic separation of the CH₂Cl₂ fraction resulted in the isolation of four compounds. Their structures were identified as β -sitosterol (1), oleanolic acid (2), 3,3'-bis(3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran) (3) and (-)-balanophonin (4). This is the first report on the isolation of 3,3'-bis(3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran) (3) and (-)-balanophonin (4) from *Kalopanax* spp.

Key words – *Kalopanax septemlobus*, Araliaceae, -sitosterol, oleanolic acid, 3,3'-bis(3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran), (-)-balanophonin.

음나무 *Kalopanax septemlobus*(Thunberg) Koidz.^{1,2)}는 일명 엄나무라고도 하며 높이가 25 m에 달하는 낙엽 교목으로서 가지에 가시가 많다. 잎은 호생(互生)하고 둥글며 5-9개로 갈라지고 열편(裂片)은 난형(卵形) 또는 타원형(橢圓形)이며 첨두(尖頭)이고 밑부분이 심장형 또는 아심장저(亞心臟底)이며 장상맥(掌狀脈)이 있고 길이와 나비가 각각 10-30 cm로서 표면에 털이 없으며 뒷면 맥액(脈腋)에 밀모(密毛)가 있고 가장자리에 톱니가 있으며 엽병(葉柄)은 길이 10-30 cm이다. 화서(花序)는 새가지 끝에 달리고 털이 없거나 약간 있으며 주축(主軸)이 짧고 길이 8-15 cm의 측지(側枝) 10여 개가 사방으로 퍼진 다음 끝에서 갈라지며 몇 개의 산형화서(傘形花序)가 달린다. 꽃은 양성으로 7-8월에 피고 지름 5 mm이며 황록색이고 포(苞)는 길이 1-2 cm로서 빨리 떨어지며 소화경(小花梗)은 길이 7-10 mm

이고 꽃잎과 수술은 각각 4-5개이다. 자방(子房)은 하위(下位)이며 2개로 갈라진 암술대가 있고 열매는 거의 둥글며 길이 4 mm, 지름 6 mm로서 10월에 흑색으로 익고 1-2개의 종자가 들어있다. 종자는 반월형(半月形)이며 편평하고 길이 4-5 mm, 나비 3 mm이다.³⁾

우리나라에서는 음나무의 건조한 수피를 해동피(海桐皮)라 하며 민간이나 한방에서 거풍습, 활혈, 소종, 진통, 항균, 항진균작용이 있어서 류머티스에 의한 풍습비통, 이질, 치통, 개선, 골절동통 등에 쓰여왔고, 해동피산(海桐皮散), 신선퇴풍단(神仙退風丹) 등에 배합되며, 반관상이고 두께 2 mm이상의 적갈색인 것을 양품으로 사용하여 왔다.^{4,6)} 중국에서는 지추수피(刺楸樹皮), 일본에서는 Harigiri라 하여 거풍습, 기생충구제, 혈액순환촉진, 근육통, 요각통(腰脚痛), 응저, 부스럼, 음을 치료하는데 사용되어져 왔다.^{7,8)}

*Kalopanax*속에 관한 성분연구로는 Park 등⁹⁾은 *Kalopanax pictum* var. *magnificum*의 줄기껍질로부터

*교신저자 : Fax : 043-268-2732

triterpenoid saponin인 hederagenin 3-O- α -L-arabinopyranoside과 hederagenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinopyranoside 및 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 4) β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyl ester을 분리하여 보고하였고, Hahn 등¹⁰⁾은 *Kalopanax pictum* var. *maximowiczii*의 잎으로부터 saponin인 sapindoside A와 saponins-K3, -K10, K12 및 kizutasaponins-K8, -K11을, Lee 등¹¹⁾은 줄기껍질에서 lignan glycoside인 liriodendrin을 분리하여 보고하였다.

*Kalopanax septemlobus*의 성분연구로는 줄기껍질로부터 Andrea 등¹²⁾은 liriodendrin을, Sano 등¹³⁾과 Sun 등¹⁴⁾은 kalopanaxsaponin A, B, G, kalopanaxins A, B, C, D와 pericarpisaponin P₁₃, hederasaponin B, syringin, protocatechuic acid, coniferin, liriodendrin, glucosyringic acid, chlorogenic acid 등을, 이 등¹⁵⁾은 palmitic acid, stearic acid, arachidic acid, heneicosanoic acid, docosanoic acid, tri, tetra, penta, hexa and octacosanoic acid 등의 포화지방산과 불포화 지방산 linoleic acid를, Cho 등¹⁶⁾과 Lee 등¹⁷⁾은 triterpenoidal saponin인 saponin F와 kizutasaponin K12을 보고하였고, 앞으로부터 Shao 등^{18,19)}은 saponin인 kalopanaxsaponin A, B, La, Lb, Lc, JLa, JLb와 kizutasaponin K11, akeboside Stb, eleutheroside K, saponin Pg 등을, 정 등²⁰⁾은 flavonol glycoside인 quercitrin, hyperin 등을 분리 보고하였다. 그리고 뿌리로부터 Shao 등²¹⁾은 kalopanaxsaponin A, B, C, D, E, F와 chikusetsusaponin IV과 같은 triterpenoidal saponin을 분리 보고하였다.²²⁾

생리활성에 관한 연구로는 Park 등²³⁾, Kim 등²⁴⁾, Kim 등²⁵⁾은 kalopanaxsaponin A와 hederagenin이 항당뇨작용과 hypocholesterolemic, hypolipidemic 작용이 있으며, kalopanaxsaponin A와 I가 *Candida albicans* KCTC 1940과 *Cryptococcus neoformans* KCTC 7224의 성장을 억제하는 항진균작용이 있음을 보고하였고, Lee 등²⁶⁾은 benzo [α] pyrene에 대한 항돌연변이 작용이 있어서 항암효과가 있음을 보고하였다. 그리고 Okuyama 등²⁷⁾은 으나무 수피의 EtOAc 분획 중의 1-octadecene-4,6-diyne-3,8,18-triol-3,18-diacetate 가 항암작용이 있어서 Epstein-virus의 작용을 억제하는 효과가 있음을 보고하였고, 이 등¹⁵⁾은 liriodendrin이 간보호활성과 부종억제효과, writhing test 등에서 유

의성 있는 활성이 있음을 보고하였다.

이상과 같이 민간이나 한방에서는 류머티스에 의한 풍습비통, 이질, 치통, 개선, 거담 등에 사용되어져 왔으며, 항진균작용 및 당뇨병 치료제 등으로 응용되어지고 있으나 약리활성 물질의 작용기전에 관한 연구는 많이 보고되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 으나무로부터 새로운 약리활성물질을 분리·동정하고, 나아가 농·산촌 주민의 소득 증대를 위하여 연구를 수행한 결과 수피의 CH₂Cl₂ 분획으로부터 본 식물에서는 처음 보고되는 bisbenzopyran계 성분 1종과 neolignan계 성분 1종을 분리하였기에 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 - 본 연구에 사용한 식물재료는 1998년 강원도 진부에서 자생하는 으나무(*Kalopanax septemlobus* (Thunberg) Koidz.)의 수피를 채집하여 음건하고 세절하여 사용하였다. 기원식물의 표본은 충북대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다.

실험 기기 및 시약 - 용점은 Büchi(Model B-540, Switzerland)사의 용점 측정기를 사용하였으며 보정하지 않았다. UV는 JASCO V500 UV/VIS spectrophotometer (Model LE599, U.K.)를, IR은 FT/IR 300E spectrometer (JASCO)를, EI-MS는 Hewlett-Packard, MS Engine-5989A를, ESI-MS는 Finnigan Co., Navigator mass spectrometer를, ¹H- 및 ¹³C-NMR은 Bruker(Model DPX-300, Germany) 및 Varian Unity-300 spectrometer를 사용하여 측정하였다.

Column chromatography용 담체는 silica gel 60 (70-230 mesh, Merck) 및 Sephadex LH-20(20-100 μ , Pharmacia Fine Chemical Industries Co.)을, TLC plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄ plate(0.2 mm, Merck)를, UV lamp는 Model UVGL-25(UVP, U.S.A.)를 사용하였다.

시약 및 용매는 분석용 특급 또는 1급 시약을 사용하였고, HPLC용 용매는 HPLC grade를 사용하였으며, HPLC는 TOSOH HPLC system, CCPP-M Solvent Delivery Pump, UV8010 UV-VIS Absorbance Detector, SIC Chromatocorder, TX-8010를 사용하였다.

성분의 분리정제 - 음건하여 세절한 으나무의 수피 6.0 kg을 MeOH(8 L)로 실온에서 3회 반복 추출한 후 여과, 농축하여 MeOH 엑스 930 g을 얻었다. 이

MeOH 엑스를 물에 현탁시킨 후 CH_2Cl_2 , EtOAc 및 BuOH로 분획하였다. CH_2Cl_2 층을 농축하여 81 g의 엑스를 얻고 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{MeOH}$ gradient를 이동상으로 silica gel column chromatography를 실시하여 8개 (KP1-KP8)의 분획을 얻었다. 다시 KP5(10 g)을 n-hexane \rightarrow acetone gradient를 이동상으로 silica gel column chromatography를 반복 실시하여 9개(KP5-1-KP5-9)의 분획을 얻었다. KP5-5 분획으로부터 재결정을 통하여 무색 침상결정의 compound **1**(38 mg)을 얻고, KP5-6 분획을 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ acetone gradient로 silica gel column chromatography를 실시하여 무색 침상결정의 compound **2**(20 mg)를 얻었다. 계속하여 KP5-7 분획을 MeOH을 이동상으로 sephadex LH-20 column chromatography하여 7개의 분획(KP5-7-1-KP5-7-7)을 얻었다. 이 중 KP5-7-5에 대하여 25% CH_3CN 을 이동상으로 J' sphere ODS-H80 column(150×10 mm I.D., 4 μM , 80Å)으로 semi-prep. HPLC를 실시하여 미황색의 oil상인 compound **3**(15.2 mg) 및 compound **4**(4.6 mg)를 순수분리 정제 하였다.

Compound 1 – White needle crystal; mp: 135-137°C; EI-MS (*m/z*): 414 [M]⁺, 381 [M-CH₃-H₂O]⁺, 329 [M-C₆H₁₃]⁺, 303 [M-C₇H₁₁O]⁺, 273 [M-C₁₀H₂₁ (side chain)]⁺, 255 [M-sc-H₂O]⁺, 213 [M-sc-C₃H₆-H₂O]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.68 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 3.53 (1H, m, H-3), 5.37 (1H, bd, *J*=4.7 Hz, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 37.2 (C-1), 31.8 (C-2), 71.7 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.6 (C-7), 31.7 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 19.1[#] (C-19), 36.1 (C-20), 18.7[#] (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8[#] (C-26), 19.0[#] (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29).

([#]These assignments may be interchanged).

Compound 2 – White needle crystal; mp: 300-303°C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3400 (OH), 1680 (COOH), 825 (trisubstituted double bond) cm^{-1} ; ESI-MS (*m/z*): 455 [M-H]⁺, 441 [M-CH₃]⁺, 423 [M-(CH₃+H₂O)]⁺, 410 [M-(COOH+H)]⁺, 248 [a], 233 [a-CH₃], 207 [b], 203 [a-COOH], 189, 175, 133; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.75 (6H, s, 2xCH₃), 0.90 (9H, s, 3xCH₃), 0.98 (3H, s, CH₃), 1.13 (3H, s, CH₃), 2.83 (1H, dd, *J*=3.8, 13.6 Hz, H-18), 3.23 (1H, t, *J*=8.2 Hz, H-3), 5.28 (1H, br s, H-12); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 38.4 (C-1), 27.3 (C-2), 77.3 (C-3),

39.2 (C-4), 55.3 (C-5), 17.8 (C-6), 33.1 (C-7), 39.2 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 23.4 (C-11), 122.8 (C-12), 144.6 (C-13), 41.9 (C-14), 27.9 (C-15), 22.9 (C-16), 46.3 (C-17), 41.3 (C-18), 46.2 (C-19), 30.7 (C-20), 34.1 (C-21), 33.8 (C-22), 29.0 (C-23), 16.1 (C-24), 15.1 (C-25), 17.4 (C-26), 25.1 (C-27), 183.1 (C-28), 32.9 (C-29), 23.6 (C-30).

Compound 3 – pale yellow oil; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +125°(CHCl₃, *c*=0.2); UV, λ_{max} (MeOH) nm: 192, 225, 282; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3350(OH), 1605, 1510, 1470 (aromatic) cm^{-1} ; ESI-MS, *m/z* 357 [M-H]⁺; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ : 4.25 (2H, dd, *J*=9.0, 6.9Hz, H-2a, 2a'), 3.88 (2H, dd, *J*=9.0, 3.6Hz, H-2e, 2e'), 3.10 (2H, m, H-3, 3'), 4.74 (2H, d, *J*=4.5Hz, H-4, 4'), 6.90 (2H, d, *J*=1.7Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, *J*=8.2, 1.7Hz, H-7, 7'), 6.89 (2H, d, *J*=8.2Hz, H-8, 8'), 3.90 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ : 71.66 (C-2, 2'), 54.16 (C-3, 3'), 85.86 (C-4, 4'), 114.26 (C-5, 5'), 146.69 (C-6, 6'), 118.94 (C-7, 7'), 108.60 (C-8, 8'), 145.23 (C-9, 9'), 132.91 (C-10, 10'), 55.95 (-OCH₃).

Compound 4 – pale yellow oil; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -120°(CHCl₃, *c*=0.2); UV, λ_{max} (MeOH) nm: 258, 285; IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3560 (OH), 1670, 1620, 1595 cm^{-1} ; ESI-MS, *m/z* 355 [M-H]⁺; ¹H-NMR, (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.65 (1H, d, *J*=7.8 Hz H-9), 7.42 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-7), 7.14 (1H, br s, H-5), 7.05 (1H, br s, H-3), 6.90 (3H, s, H-3', 5', 6'), 6.61 (1H, dd, *J*=15.9, 7.8 Hz, H-8), 5.64 (1H, d, *J*=5.7Hz, H-7), 3.94 (2H, m, H-9'), 3.94 (3H, s, 2-OMe), 3.88 (3H, s, 2'-OMe), 3.68 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 152.9 (C-1, 7), 144.8 (C-2), 112.3 (C-3), 128.2 (C-4), 118.1 (C-5), 129.1 (C-6), 126.5 (C-8), 193.5 (C-9), 146.0 (C-1'), 146.7 (C-2'), 108.7 (C-3'), 132.2 (C-4'), 119.4 (C-5'), 114.5 (C-6'), 89.0 (C-7'), 53.0 (C-8'), 63.9 (C-9'), 56.1 (2-OMe), 56.0 (2'-OMe).

결과 및 고찰

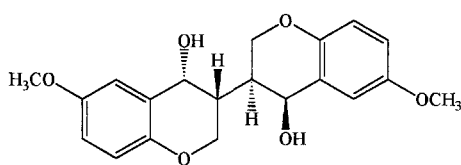
Compound 1은 백색침상결정으로 Liebermann-Burchard 반응에 양성을 나타내었고, EI-MS, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectrum을 검토하고 여러 물리화학적 성상을 문헌과 비교하여 compound **1**은 5-stigmasten-3 β -ol인 β -sitosterol^{28,29}로 동정하였다.

Compound 2는 백색침상결정으로 Liebermann-Burchard 반응에 양성이며 IR, ESI-MS, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectrum을 검토하여 compound **2**는 3-hydroxyolean-12-ene-28-oic acid인 oleanolic acid^{30,31}

로 추정하고 문헌과 비교하여 구조를 동정하였다.

Compound 3은 미황색 oil상으로 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 aromatic field에서 meta coupling하고 있는 $\delta 6.90(2\text{H}, \text{d}, J=1.7\text{Hz})$, ortho, meta coupling 하고 있는 $\delta 6.82(2\text{H}, \text{dd}, J=8.2, 1.7\text{Hz})$, ortho coupling 하고 있는 $\delta 6.89(2\text{H}, \text{d}, J=8.2\text{Hz})$ 의 coupling pattern으로부터 1,3,4-치환 benzene에서 기인하는 proton signal을 관찰할 수 있었으며, aliphatic field에서는 $\delta 4.74(2\text{H}, \text{d}, J=4.5\text{Hz})$ 에서 oxymethine proton signal 및 $\delta 3.90(6\text{H}, \text{s})$ 에서 methoxy기에서 기인하는 signal을 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 및 DEPT spectrum에서는 각각 1개씩의 methyl, methylene과 2개의 methine, 3개의 sp^2 methine 및 3개의 sp^2 quaternary carbon을 관찰할 수 있었다. 그러나, ESI-MS spectrum에서는 m/z 357에서 $[\text{M-H}]^+$ peak를 나타내어 본 화합물은 분자량 358로서 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 의 분자식을 갖는 dimer일 것으로 추정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 $\delta 4.74(2\text{H}, \text{d}, J=4.5\text{Hz})$ 에서 나타나는 H-4의 coupling constant(4.5Hz)로서 H-4는 equatorial로, $\delta 4.25(2\text{H}, \text{dd}, J=9.0, 6.9\text{Hz})$ 에서 나타나는 H-2의 coupling constant(6.9Hz)로서 H-3은 axial로 bisbenzopyran 화합물로 구조를 결정할 수 있었다.

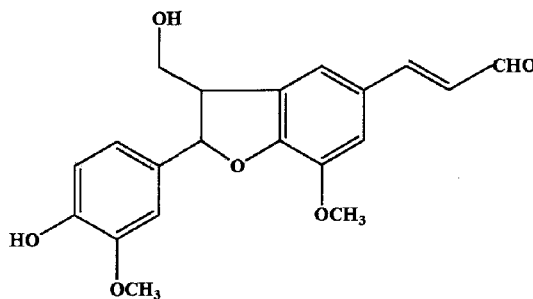
따라서, 본 화합물은 각종 물리화학적 성상 및 문헌을 검토하여 3,3'-bis(3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran)^{32,33}으로 구조를 동정하였다.



Compound 3

Compound 4는 미황색 oil상으로 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 $\delta 9.65(1\text{H}, \text{d}, J=7.8\text{Hz})$ 에서 aldehyde proton signal과 $\delta 6.61(1\text{H}, \text{dd}, J=15.9, 7.8\text{Hz})$ 에서 aldehyde proton과 coupling 하고 있는 olefinic proton signal 및 $\delta 7.42(1\text{H}, \text{d}, J=15.9\text{Hz})$ 에서 vicinal coupling하고 있는 proton signal이 관찰되었다. 또한, $\delta 6.90(3\text{H}, \text{s})$, $7.05(1\text{H}, \text{br s})$, $7.14(1\text{H}, \text{br s})$ 에서 5개의 aromatic signal을 관찰할 수 있었고, aliphatic field에서는 $\delta 5.64(1\text{H}, \text{d}, J=5.7\text{Hz})$ 에서 oxymethine proton signal 및 $\delta 3.88, 3.94(\text{each } 3\text{H}, \text{s})$ 에서 2개의 methoxy기에서 기인하는 signal을 확인할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$

및 DEPT spectrum에서는 2개의 methoxy, 1개의 methylene과 9개의 methine 및 1개의 aldehyde carbon을 관찰할 수 있었다. ESI-MS spectrum에서는 m/z 355에서 $[\text{M-H}]^+$ peak를 나타내어 본 화합물은 분자량 356으로서 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 의 분자식을 갖는 neolignan계열의 (-)-balanophonin^{34,35}으로 추정하고, 각종 물리화학적 성상 및 문헌을 검토하여 구조를 동정하였다.



Compound 4

결 론

음나무의 수피를 80% MeOH로 추출하여 얻은 엑스를 CH_2Cl_2 , EtOAc 및 BuOH로 용매분획하고, CH_2Cl_2 의 분획을 Sephadex LH-20과 silicagel column chromatography 및 preparative HPLC를 반복 실시하여 4종의 화합물을 순수단리 하였다. 이들 화합물에 대한 각종 물리화학적 성상, 표준과의 비교시험, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, IR 등의 spectral data를 검토한 결과 다음과 같이 구조를 동정하였다.

Compound 1은 β -sitosterol, compound 2는 oleanolic acid, compound 3은 bisbenzopyran계 성분인 3,3'-bis(3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran), 그리고 compound 4는 neolignan계 성분인 (-)-balanophonin으로 확인 동정하였으며, 3,3'-bis(3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran)과 balanophonin의 두 성분은 Kalopanax속으로부터는 처음 분리 보고되는 화합물이다.

사 사

본 연구는 1998년도 산림청 임업특정 공동연구개발사업(농·산촌 주민의 소득증대를 위한 음나무의 약효물질 개발과 효율적 재배방안 연구)의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. 이영노 (1997) 원색한국식물도감, p. 541. 교학사, 서울.
2. 이창복 (1993) 대한식물도감, p. 572. 향문사, 서울.
3. 정보섭, 신민교 (1990) 도해향약(생약)대사전, p. 437. 영림사, 서울.
4. 김재길 (1984) 원색천연약물대사전(상), p. 266. 남산당.
5. 지형준, 이상인 (1988) 대한약전의 한약(생약)규격집, p. 407. 한국메디칼인텍스사, 서울.
6. 이경순, 문영희 (1975) 표준 본초학, p. 419. 진명출판사, 서울.
7. 이경순, 김창민, 신민교, 안덕균 (1998) 원역중약대사전, p. 4666. 도서출판 정담, 서울.
8. 北村四郎, 村田 (平成元年) 原色日本植物圖鑑 木本編 [I], p. 188. Hoikusha.
9. Park, M.J. and Hahn, D.R. (1991) Saponins from Stem Bark of *Kalopanax pictum* var. *magnificum*(I), *Arch. Pharm. Res.* 14(1): 7-11.
10. Hahn, D.R., Oinaka, T., Kasai, R. and Tanaka, O. (1989) Saponins from leaves of *Kalopanax pictum* var. *maximowiczii*, a Korean Medicinal Plant. *Chem. Pharm. Bull.* 37(8): 2234-2235.
11. Lee, M.W., Hwang, W.K. and Hahn, D.R. (1989) Phytochemical studies on constituents of the bark of *Kalopanax pictum* var. *maximowiczii*. *Chung-Ang J. Pharm. Sci.* 3: 13-19.
12. Porzel, A., Sung, T.V., Schmidt, J., Lischewski, M. and Adam, G. (1992) Studies on the chemical constituents of *Kalopanax septemlobus*. *Planta Med.* 58: 481-482.
13. Sano, K., Sanada, S., Ida, Y. and Shoji, J. (1991) Studies on the constituents of the bark of *Kalopanax pictum* Nakai. *Chem. Pharm. Bull.* 39(4): 865-870.
14. Sun, W.J., Zhang, D.K., Sha, Z.F., Zhang, H.L. and Zhang, X.L. (1990) Studies on the saponin constituents of *Kalopanax septemlobus* (Thunb.) Koidz. *Yao Hsueh Hsueh Pao* 25(1): 29-34.
15. 이 은, 최부영, 박희준, 차배천, 조순현 (1995) 해동피의 화학성분 및 생리활성. *생약학회지* 26(2): 122-129.
16. Cho, S.H. and Hahn, D.R., (1991) Triterpenoidal saponins from the bark of *Kalopanax pictum* var. *typicum*. *Arch. Pharm. Res.* 14(1): 19-24.
17. Lee, M.W. and Hahn, D.R. (1991) Triterpenoidal saponins from the leaves of *Kalopanax pictum* var. *chinense*. *Arch. Pharm. Res.* 14(2): 124-129.
18. Shao, C.J., Kasai, R., K., Ohtani, K., Xu, J.D. and Tanaka, O. (1989) Saponins from leaves of *Kalopanax septemlobus* (Thunb.) Koidz.: Structures of kalopanaxsaponins La, Lb and Lc. *Chem. Pharm. Bull.* 37(12): 3251-3254.
19. Shao, C.J., Kasai, R., Ohtani, K., Tanaka, O. and Kohda, H. (1990) Saponins from leaves of *Kalopanax pictum* (Thunb.) Nakai, Hanigiri: Structures of kalopanaxsaponins JLa and JLb. *Chem. Pharm. Bull.* 38(4): 1087-1089.
20. Jung, K.Y., Son, K.H. and Do, J.C. (1992) Flavonol glycosides from the leaves of *Kalopanax pictum*. 23(4): 280-282.
21. Shao, C.J., Kasai, R., Xu, J. Da. and Tanaka, O. (1989) Saponins from roots of *Kalopanax septemlobus* (Thunb.) Koidz., Ciqiu: Structures of kalopanaxsaponins C, D, E and F. *Chem. Pharm. Bull.* 37(2): 311-314.
22. Kimura, T., But, P. P. H., Guo, J. X., Sung, C. K. (1996) International Collation of Traditional and Folk Medicine. 1(North Asia Part 1), p. 112.
23. Park, H.J., Kim, D.H., Choi, J.W., Park, J.H. and Han, Y.N. (1998) A potent antidiabetic agent from *Kalopanax pictum*. *Arch. Pharm. Res.* 21(1): 24-29.
24. Kim, D.W., Bang, K.H., Rhee, Y.H., Lee, K.T. and Park, H.J. (1998) Growth inhibitory activities of kalopanaxsaponin A and I against human pathogenic fungi. *Arch. Pharm. Res.* 21(6): 688-691.
25. Kim, K.H., Yu, K.W., Bae, E.A., Park, H.J. and Choi, J.W. (1998) Metabolism of kalopanaxsaponin B and H by human intestinal bacteria and antidiabetic activity of their metabolites. *Biol. Pharm. Bull.* 21(4): 360-365.
26. Lee, H. and Lin, J.Y. (1988) Antimutagenic activity of extracts from anticancer drug in chinese medicine. *Mutat. Res.* 204(2): 229-234.
27. Okuyama, T., Hayashi, T., Baba, M., Kishi, N., Matsumaru, Y., Okada, Y., Tokuda, H. and Nishino, H. (1998) Studies on cancer chemoprevention by traditional folk medicine XVIII. Antitumor promoting activity of araliaceous plants. *Nat. Med.* 52(4): 314-321.
28. 도재철, 손건호, 강삼식 (1988) 명석딸기뿌리의 성분 에 관한 연구(I). *생약학회지* 19(3): 170-173.
29. 김범해, 김창민 (1995) 꽃참사리 줄기의 성분연구. *생약학회지* 26(1): 13-17.
30. Yun, H. S. and Cho, J.H. (1991) Isolation and Structure Elucidation of Triterpenoidal Constituents from the Leaves of *Rhododendron Brachycarpum*. 22(1): 18-21.
31. 도재철, 채주영, 손건호 (1991) 헛사리 전초의 성분 연구(I). *생약학회지* 22(3): 162-165.
32. Hong, R., Feng, J., Hoen, R. and Lin, G. (2001) Synthesis of (±)-3,3'-bis(4-hydroxy-2H-benzopyran): a literature correction. *Tetrahedron* 57: 8685-8689.
33. Saleem, R., Faizi, S., Deeba, F., Siddiqui, B.S. and Qazi, M.H. (1997) A new bisbenzopyran from *Aloe barbadensis* roots. *Planta Med.* 63: 454-456.
34. Sy, L.K. and Brown, G.D. (1999) Coniferaldehyde derivatives from tissue culture of *Artemisia annua* and *Tanacetum parthenium*. *Phytochemistry* 50: 781-785.
35. Haruna, M., Koube, T., Ito, K. and Murata, H. (1982) Balanophonin, A new neo-lignan from *Balanophora japonica*. *Chem. Pharm. Bull.* 30(4): 1525-1527.