

떡버들 잎의 플라보노이드

오미현 · 함인혜 · 정성희 · 황완균*

중앙대학교 약학대학

Flavonoids from *Salix hallaisanensis* Leaves

Mi Hyun Oh, In Hye Ham, Sung Hee Chung, and Wan-Kyun Whang*

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

Abstract – The MeOH extract of the the leaves of *Salix hallaisanensis* (Salicaceae) was partitioned successively with CHCl_3 , 20% MeOH, 40% MeOH and 60% MeOH solution. From the fractions obtained, 9 compounds were isolated, diosmetin-7- O - β -d-glucoside (I), diosmetin-7- O - β -D-glucosyl-(1 \rightarrow 6)- β -d-glucoside (II), diosmetin-7- O - β -d-xylosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucoside (III), quercetin-3- O - β -d-galactoside (hyperoside) (IV), quercetin-3- O - α -l-rhamnosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucoside(rutin) (V), luteolin (VI), luteolin-7- O - β -d-glucoside (VII), kaempferol-3- O - α -l-rhamnosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucoside (VIII), and (+)- catechin (IX).

Key words – *Salix hallaisanensis*, Salicaceae, flavonoid

떡버들 *Salix hallaisanensis* (Salicaceae)은 우리나라 특산으로 탐라유(耽羅柳)라고도 하며 제주도를 비롯한 전국 야생하는 낙엽활엽 관목으로 해발 300~1,700 m에 자생하나 주로 1000 m 이상에서, 수평적으로 전국 각지에 야생한다.¹⁻³⁾ 우리나라에 *Salix*속 식물은 떡버들외에 왕버들 *S. glandulosa* var. *glabra*, 쪽버들 *S. maximowiczii*, 버드나무 *S. koreensis*, 능수버들 *S. pseudo-lasiogyne* 등 30여종이 분포한다.²⁾

본초서에는 *Salix*속 식물의 잎, 가지 및 뿌리등을 유엽(柳葉), 수양지엽(水楊支葉), 수양근 및 유지(柳枝)라 하여 주로 소염, 이뇨, 통증완화, 청열, 이노약으로 사용하였다.^{4,5)}

서양에서는 1828년에는 J. A. Buchner가 버드나무껍질의 물추출물에서 탄닌과 기타불순물을 제거해서 노란물질인 salicin을 얻었고 이어 P. J. Leroux가 salicin을 최초로 결정 형태로 분리하였으며⁶⁾ 1899년 Hoffman에 의해 현재의 대표적인 해열진통제인 aspirin을 의약품으로 개발하게 되었다.

*Salix*속의 성분연구로는 1964년 *S. purpurea*로부터 salicortin을 분리한 이후 1973년에는 *S. matsudana*.f.*tortuosa*의 잎에서 luteolin-7-glucuronide와 chrysoeriol-7-glucuronide를, *S. gilgiana*의 잎에서 luteolin-7-glucoside를 분리보고하였다.⁷⁾ 1979년 Balbaa 등은 *S. safsaf*, *S. tetrasperma* 및 *S. babylonica*에서 salicin, rutin, quercetin, quercitrin, naringenin-7-

glucoside, luteolin-7-glucoside 및 luteolin-5-glucoside 등을 보고하였다. 위의 3가지 *Salix*속 식물중의 총 flavonoid(rutin, luteolin-7-glucoside, quercetin 및 quercitrin)양을 기관별로 계산한 결과 꽃, 잎 및 수피순이었고, salicin 함량은 잎, 樹皮 및 根皮 순으로 많이 분포되어 수피보다 잎에 salicin이 많다고 보고하였다.⁸⁻¹⁰⁾

한편 1987년 Mizuno 등이 내버들 (*S. gilgiana*)의 잎으로부터 luteolin-7-(6"-*trans*-cinnamoyl)glucoside, luteolin-7-(6"-feruloyl)-glucoside, luteolin-7-(6"-acetyl)-glucoside, luteolin-7-(6"-*p*-coumaroyl)-glucoside 등의 luteolin glycoside를 분리보고 하였다.¹¹⁾ 국내에서는 1995년 Whang 등이 내버들 수피에서 (+)-catechin, 1-*O*-*p*-coumaroyl-glucoside, 1-*O*-feruloyl-glucoside 및 *p*-hydroxyacetophenone glucoside 등의 화합물과,¹⁰⁾ 1998년에는 동일한 식물의 잎에서 luteolin-7- O - β -D-glucopyranoside 및 luteolin-7- O - β -D-glucuronopyranoside 등의 플라본배당체를 분리보고한 바 있다.¹¹⁾

이와 같이 *Salix*속에 대한 연구는 주로 유럽 및 일본에서 단일 페놀성 배당체로서 성분연구가 수행되어져 왔으나 우리나라에서는 거의 없고, 특히 떡버들은 우리나라 특산식물 이면서도 건조한 곳에 자라는 식물로, 산중턱 이상의 추운 곳에 자생하므로 다른 *Salix*속과는 다른 성분이 함유되어 있을 가능성이 있어 지리산에서 자생하는 떡버들 잎을 채집, 천연물 약품 화학적 방법으로 그 성분 분리를 시도하여 10종의 flavonoid를 분리하고 화학구조를 밝혀 의약품자원이

*교신저자(E-mail) : whang-wk@cau.ac.kr
(FAX) : 02-820-5611

로서 개발가능성을 평가하고자 진행하였다.

실험 재료 및 방법

재료의 채집 및 확인 - 본 실험에 사용한 재료는 1998년 8월 지리산의 해발 1500~1800 m에 자생하는 떡버들(*Salix hallaisanensis*)의 잎을 채취하여 중앙대학교 약품자원식물학교실에서 감정한 다음 신선한 잎을 시료로 사용하였다.

분석기기 - 분석기기로는 Buchi melting point B-540 (Switzerland), Galaxy FT-IR spectrophotometer (USA), Hewlett Packard 8452A UV spectrophotometer (USA)를 그리고 FAB-MS로는 VG 70-VSEQ (England)를 사용하였고 Varian Gemini 2000 (300 MHz, USA) 및 Bruker AMX-500 (500 MHz, Germany)를 사용하여 ^1H - 및 ^{13}C -NMR을 측정하였다.

엑스의 제조 및 분획 - 떡버들 잎 560 g을 메탄올로 수욕상에서 2시간씩 3회 반복 추출 여과하고, 감압농축하여 엑스 70 g을 얻고 열수 500 ml를 넣어 현탁시키고 클로로포름을 넣고 진탕 반복하여 분획하고 각각을 감압농축하여 클로로포름 분획 건조물 9.2 g과 물 분획 건조물 약 47 g을 얻었다. 다음으로 물분획엑스를 Amberlite XAD-2 column

chromatography을 실시하여 물 분획물, 20% MeOH 분획물 (4.0 g), 40% MeOH 분획물(9.0 g), 60% MeOH 분획물 (1.7 g) 및 메탄올분획물을 각각 얻었다 (Scheme 1).

성분의 분리 및 구조 확인

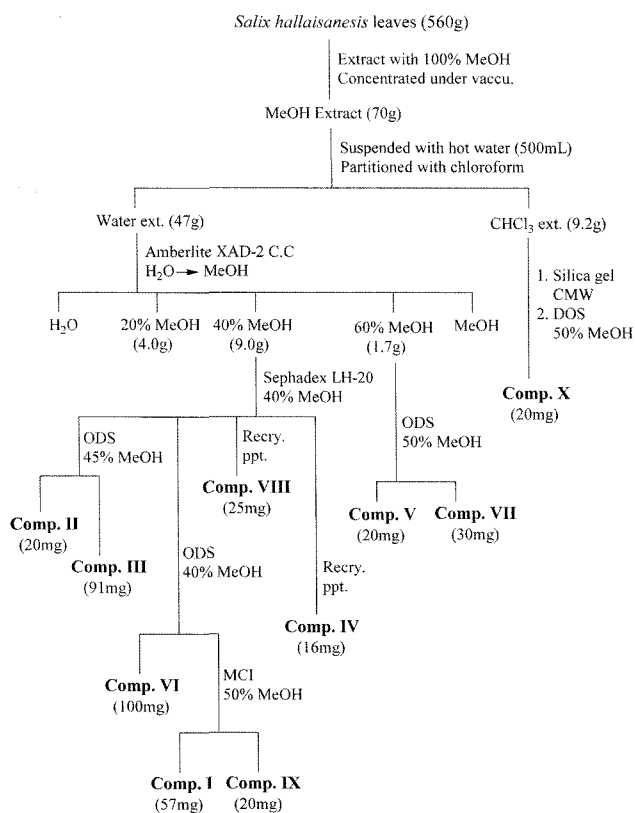
Compound I 및 Compound IX의 분리 - Scheme 1에 서와 같이 40% 메탄올 분획물을 Sephadex LH-20 column chromatography (이동상 : 40% MeOH)를 실시하여 fraction 1~15를 얻고 다시 fraction 3를 ODS gel column chromatography를 실시하여 얻은 subfraction 7을 MCI gel chromatography (이동상 : 50% MeOH)를 로 실시하여 compound I (57 mg)과 compound IX (20 mg)을 분리하였다.

Compound I의 물리화학적 성상 - m.p.: 276~277°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3418 (OH), 1610 (C=O), 1499 (aromatic C=C), 1177 (C-O), 1071 (glycosidic OH) cm^{-1} , UV λ_{max} : 349, 270, 255 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 463 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 301 $[\text{M}-\text{glc}+\text{H}]^+$, ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 6.86 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, s, H-8), 6.47 (1H, s, H-6), 7.48 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.12 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.60 (1H, m, H-6'), 3.88 (3H, s, OCH₃), 5.10 (1H, d, $J=6.6$ Hz, anomeric H), ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ ppm (Table I)

Compound IX의 물리화학적 성상 - m.p.: 229~239°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3296 (OH), 1655 (C=O), 1600, 1497 (C=C), 1071 (glycosidic OH) cm^{-1} , UV λ_{max} : 351, 267 nm, FAB-MS (m/z): 595 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 449 $[\text{M}-\text{rha}+\text{H}]^+$, 287 $[\text{M}-\text{rha}-\text{glc}+\text{H}]^+$, ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 6.22 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.42 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 8.01 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 4.39 (1H, s, anomeric H), 5.35 (1H, d, $J=6.8$ Hz, anomeric H), ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ ppm (Table I)

Compound II와 III의 분리 - 수가용부엑스를 Amberlite XAD-2 column chromatography하여 40% 메탄올엑스를 Sephadex LH-20 column chromatography (이동상 : 40% MeOH)를 실시하여 fraction 1~15를 얻었다. 이중 fraction 2를 45% 메탄올을 이동상으로하여 ODS gel column chromatography를 실시하여 sub-fraction 1~4를 얻었고, fraction 2을 감압농축하여 compound II (20 mg)를, fraction 3을 감압농축하여 compound III (91 mg)를 얻었다.

Compound II의 물리화학적 성상 - m.p.: 253~261°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3412 (OH), 2916 (C-H), 1609 (C=O), 1506 (aromatic C=C), 1260, 1176 (C-O), 1071 (glycosidic OH) cm^{-1} , UV λ_{max} : 359, 256 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 625 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 463 $[\text{M}-\text{glc}+\text{H}]^+$, 301 $[\text{M}-\text{glc}-\text{glc}+\text{H}]^+$, ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 6.86 (2H, s, H-3), 6.91 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.57 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 7.52 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5'), 7.63 (1H,



Scheme 1. Extraction and Isolation of constituents from the leaves of *Salix hallaisanensis*.

Table I. ¹³C-NMR spectra data of compound I~X

Carbon No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
2	163.2	163	163	156.6	156.6	156.8	164.2	164.7	156.8	82.9
3	103.9	103.6	103.8	133.7	133.5	133.5	103	103.3	133.4	68.5
4	182.2	182	182	177.5	177.7	177.6	182	182.2	177.6	28.9
5	161	161.2	161.2	161.2	161.5	161.5	161.7	161.4	161.4	157.5
6	99.6	99.8	99.7	98.8	98.8	98.8	99	99.7	98.9	96.3
7	164	164.2	164.2	164.4	164.4	164.4	164.4	163.2	164.7	158.4
8	94.9	95	94.8	93.7	93.6	93.7	94	94.9	93.9	95.6
9	157.2	157	157	156.5	156.4	156.7	157.6	157.2	157	157.2
10	103.9	103.8	103.8	104.1	104.1	104.1	103.9	105.5	104	100.8
1'	123	122.9	122.9	121.3	121.3	121.3	121.7	121.5	121.1	132.4
2'	113.2	119.2	113.2	115.2	115.4	115.4	113.5	113.7	131.1	115.4
3'	146.9	164.8	146.8	145.1	145	145	146	146	115.3	146
4'	151.5	151.4	151.4	148.7	148.7	148.6	150	150.2	160.1	145.9
5'	112.2	112.3	112.3	116.2	116.3	116.4	116.2	116.2	115.3	115.9
6'	119	119	119	122.2	121.8	121.8	119.2	119.4	131.1	120.9
OCH ₃	55.8	55.8	55.8							
Glc-1	99.9	99.9	100		101	101.3		100	101.5	
2	73.1	73.6	73.2		74.2	74.1		73.3	74.2	
3	76.4	76.8	76.3		76.6	76.5		77.3	76.4	
4	69.5	70.2	69.6		70	70.1		69.6	70.6	
5	77.2	75.5	76.6		77.6	76		76.5	75.8	
6	60.6	68.8	68.5		61	67		60.7	67	
Glc-1		103.6								
2		73.2								
3		77								
4		69.5								
5		76.5								
6		61.2								
Xyl-1			104.1							
2			73.5							
3			75.7							
4			69.4							
5			65.7							
Rha-1						100.8			100.9	
2						70.6			70.4	
3						70.4			70	
4						74.1			71.9	
5						68.3			68.3	
6						17.7				
CH ₃										17.7
Gal-1				101.9						
2				71.3						
3				73.3						
4				68						
5				75.9						
6				60.2						

compound I~X) solvent: [DMSO-d₆]

d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 3.93 (3H, s, OCH₃), 4.26 (1H, d, $J=7.8$ Hz, anomeric H), 5.15 (1H, d, $J=7.0$ Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound III의 물리화학적 성상 – m.p.: 262~264°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3430 (OH), 2920 (C-H), 1613 (C=O), 1498 (aromatic C=C), 1073 (glycosidic-OH)cm⁻¹, UV λ_{max} : 344, 268, 253 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 595 [M+H]⁺, 464 [M-xyI+H]⁺, 301 [M-xyI-glc+H]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 6.80 (2H, d, $J=2.8$ Hz, H-3, 6), 6.47 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 7.44 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2'), 7.13' (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 7.57 (1H, dd, $J=2.3, 8.5$ Hz, H-6'), 3.87 (3H, s, OCH₃), 4.16 (1H, d, $J=7.6$ Hz, anomeric H), 5.03 (1H, d, $J=7.4$ Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound IV의 분리 – 수가용부엑스를 Amberlite XAD-2 column chromatography하여 40% 메탄올엑스를 Sephadex LH-20 column chromatography (이동상 : 40% MeOH)를 실시하여 fraction 1~15를 얻었다. 이 중 fraction 5를 감압농축한 후 메탄올로 재결정하여 compound IV(16 mg)을 얻었다.

Compound IV의 물리화학적 성상 – m.p.: 230~232°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3432 (OH), 1653 (C=O), 1507 (aromatic C=C), 1362, 1204 cm⁻¹, UV λ_{max} : 358, 303, 257, 210 nm(in MeOH), FAB-MS (m/z): 465 [M+H]⁺, 303 [M-gal+H]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 6.21 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.82 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 7.54 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J=2.1, 8.6$ Hz, H-6'), 5.39 (1H, d, $J=7.8$ Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound V 및 Compound VII의 분리 – 수가용부엑스를 Amberlite XAD-2 column chromatography하여 얻은 60% 메탄올엑스를 ODS gel column chromatography하여 fraction 1~13을 얻었고 이 중 fraction 5를 감압농축하여 compound V(20 mg)를 fraction 7을 농축하여 compound VII(30 mg)을 얻었다.

Compound V의 물리화학적 성상 – m.p.: 230~232°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3412 (OH), 2916 (C-H), 1609 (C=O), 1506 (aromatic C=C), 1260, 1176 (C-O), 1071 (glycosidic OH) cm⁻¹, UV λ_{max} : 358, 303, 257, 210 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 465[M+H]⁺, 303 [M-glc+H]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 6.20 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.85 (1H, d, $J=9.3$ Hz, H-5'), 7.58 (2H, m, H-2', 6'), 5.47 (1H, d, $J=7.2$ Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound VII의 물리화학적 성상 – m.p.: 328~330°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3441 (OH), 2920 (C-H), 1602 (C=C)cm⁻¹, UV λ_{max} : 350, 267, 254 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 287

[M+H]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 6.46 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.69 (1H, s, H-3), 7.43 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound VI의 분리 – 수가용부엑스를 Amberlite XAD-2 column chromatography하여 얻은 40% 메탄올엑스를 Sephadex LH-20 column chromatography (이동상 : 40% MeOH)를 실시하여 fraction 1~15를 얻었다. 이 중 fraction 3을 ODS gel column chromatography를 실시하여 sub-fraction 1~7을 얻었고, sub-fraction 5를 감압농축하여 compound VI(100 mg)을 얻었다.

Compound VI의 물리화학적 성상 – m.p.: 214~215°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3413 (OH), 2938 (C-H), 1658 (C=O), 1599, 1504 (C=C), 1061 (glycosidic-OH)cm⁻¹, UV λ_{max} : 359, 258 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 611 [M+H]⁺, 465 [M-rha+H]⁺, 303 [M-rha-glc+H]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 6.18 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-8), 6.83 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6'), 4.37 (1H, s, anomeric H), 5.33 (1H, d, $J=6.6$ Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (DMS-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound VIII의 분리 – 수가용부엑스를 Amberlite XAD-2 column chromatography하여 40% 메탄올엑스를 Sephadex LH-20 column chromatography (이동상 : 40% MeOH)를 실시하여 fraction 1~15를 얻었다. 이 중 fraction 5를 감압농축한 후 메탄올로 재결정하여 compound VIII(25 mg)을 얻었다.

Compound VIII의 물리화학적 성상 – m.p.: 254~256°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3430 (OH), 2921 (C-H), 1654 (C=O), 1606, 1072 (glycosidic OH)cm⁻¹, UV λ_{max} : 349, 270, 255 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 447 [M-H], 285 [M-glc-H], ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 6.76 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.91 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.45 (2H, m, H-2', 6'), 5.09 (1H, d, $J=6.9$ Hz, anomeric H), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm (Table I)

Compound X의 분리 – 클로로포름 가용부를 silica gel column chromatography[이동상 : CMW (80:20:2.5)]를 실시하여 sub-fraction 1~9를 얻었고 sub-fraction 7을 다시 ODS gel column chromatography를 실시하여 compound X (20 mg)를 얻었다.

Compound X의 물리화학적 성상 – m.p.: 175~177°C, IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{max}}$: 3282 (OH), 1628 (C=C), 1522, 1471 (aromatic C=C), 820 (aromatic ring)cm⁻¹, UV λ_{max} : 279 nm (in MeOH), FAB-MS (m/z): 291 [M+H]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 4.49 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-2), 3.83 (1H, d, $J=6.3$ Hz, H-3), 2.36 (1H, dd, $J=8.1, 16.1$ Hz, H-4), 2.66 (1H, dd, $J=5.4, 16.1$ Hz, H-4), 5.70 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-

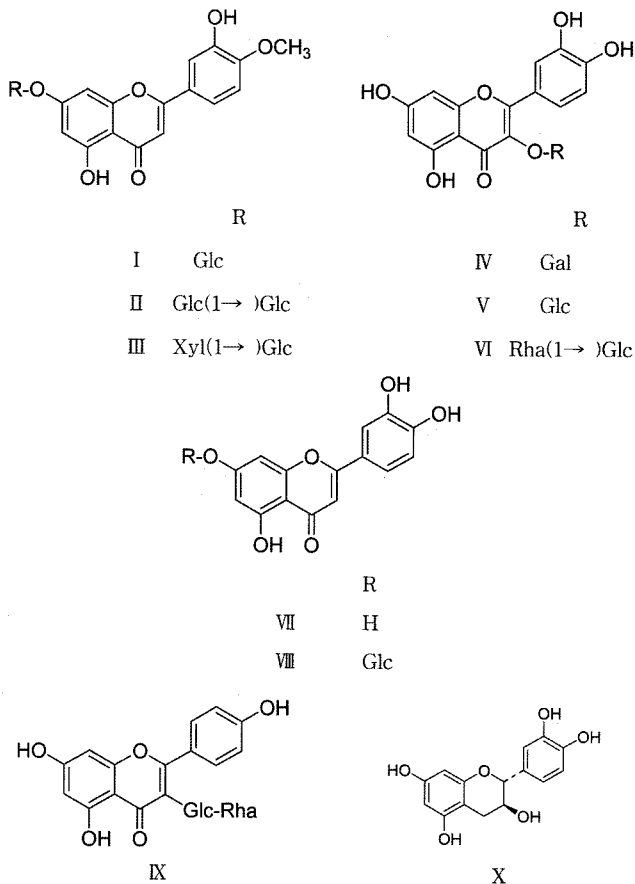


Fig. 1. Structures of compounds I-X.

6), 5.90 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.73 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, H-5'), 6.70 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ ppm (Table I)

결과 및 고찰

Compound I - **Compound I**은 황갈색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3418 (OH), 1610 (C=O), 1499 (aromatic C=C) 및 1177 (C-O) cm^{-1} 등에서, MeOH 용액의 UV spectrum에서 349, 270, 255 nm의 흡수대가 나타나 flavone 유도체로 추정할 수 있었다. FAB-MS(positive) spectrum에서는 m/z 463에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 의 molecular ion peak와 m/z 301에서 1 몰의 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있어 flavone에 1 분자의 hexose를 갖는 물질로 추정할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 3.88 ppm의 singlet을 methoxyl기의 3H로, δ 5.10 ppm에서 $J=6.6$ Hz인 doublet을 anomeric H로, 당이 β 결합체임을 알 수 있었다. 또한 δ 6.86 ppm의 singlet을 H-3으로, δ 6.83 ppm의 singlet을 H-8로, δ 6.47 ppm의 singlet을 H-6으로 동정, δ 7.12 ppm에서 $J=8.4$ Hz인

doublet은 H-5'로 동정, H-6'와 ortho coupling하며 7.60 ppm에서 나타나는 multiplet을 H-6'로, 7.48 ppm에서 $J=2.1$ Hz인 doublet을 H-2'의 signal로, H-6'와 meta coupling하고 있음을 알 수 있었다. 한편, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 55.8 ppm에서 methoxyl기의 carbon을, δ 99.9 ppm에서 anomeric C이 추정되었고, 문헌의 diosmetin과 비교했을 때 C-6이 0.7 ppm, C-8이 1.0 ppm 저자장으로 shift되어 C-7에 당이 결합함을 확인, δ 182.2 ppm에서 C-4의 carbonyl기가, C-4' carbon이 1.5 ppm 저자장으로 shift되어 C-4'에 methoxyl기가 결합되어있음을 확인, δ 73.1 ppm, 76.4 ppm, 69.5 ppm, 77.2 ppm, 60.6 ppm에서 signal을 관찰, 당이 d-glucose임을 확인, compound I은 m.p. 276~277°C인 diosmetin-7-O- β -d-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.^{16,18,19)}

Compound II - **Compound II**은 황갈색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3412 (OH), 2916 (C-H), 1609 (C=O), 1506 (aromatic C=C), 1260, 1176 (C-O), 1071 (glycosidic OH) cm^{-1} 등에서, MeOH 용액의 UV spectrum에서 359, 256 nm의 흡수대가 나타나 flavone 유도체로 추정, FAB-MS(positive) spectrum에서는 m/z 625에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 의 molecular ion peak를, m/z 463 및 301에서 2몰의 hexose가 각각 탈락된 M-hexose의 fragment ion peak를 관찰할 수 있어 flavone에 2 분자의 hexose를 갖는 flavone배당체로 추정, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 3.93 ppm에서 singlet의 methoxyl기의 proton을 δ 4.26, 5.15 ppm에서 각각 $J=7.8, 7.0$ Hz인 2개의 doublet을 anomeric H로 동정하였고 또한, δ 6.57 ppm에서 나타나는 doublet signal은 $J=1.8$ Hz로서 δ 6.20 ppm과 같이 meta coupling함을 알 수 있어 H-8, H-6'으로 추정, δ 6.86 ppm의 singlet signal은 H-3으로 확인, δ 7.21 ppm에서 $J=8.6$ Hz인 doublet signal은 H-5'로 추정되어 H-6'와 ortho coupling을 확인, 7.63 ppm에서 $J=8.4$ Hz인 doublet을 H-6'로, 7.51 ppm에서 $J=1.8$ Hz인 doublet을 H-2'의 signal로 동정, H-6'와 meta coupling함을 확인했다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 55.8 ppm에서 methoxyl기를, δ 99.9 ppm, 103.6 ppm에서 2개의 anomeric C이 관측되었고, C-6과 C-8이 각각 0.8, 1.1 ppm 저자장으로 shift되어 C-7에 당이 결합함을 추정, δ 182.0 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 동정하였으며, C-4'가 δ 151.4 ppm으로 1.4 ppm 저자장으로 shift되어 C-4'에 methoxyl기를 확인, δ 73.6, 76.8, 73.2, 77.0, 69.5, 76.3, 61.2 ppm에서 10개의 signal을 더 관찰할 수 있었고, 이로부터 결합한 당이 2개의 D-glucose임을 확인, proton과 carbon의 long range coupling을 이용하는 HMBC spectrum을 관찰, methoxyl기의 singlet proton이 C-4' signal과 long range coupling을 하고 있어 C-4' 위치에 methoxyl기가 결합되어 있음을 확인, compound II은 분자식 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ 이고, m.p. 313~314°C인 diosmetin-7-O- β -d-glucopyranosyl-(1→6)- β -

D-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.^{16,18,20)}

Compound III – Compound III은 황갈색 분말상 결정으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3430 (OH), 2920 (C-H), 1613 (C=O), 1498 (aromatic C=C), 1073 (glycosidic-OH) cm⁻¹, MeOH 용액의 UV spectrum에서 344, 268, 253 nm의 흡수대가 나타나 flavone 유도체로 추정, FAB-MS (positive) spectrum에서는 *m/z* 595에서 [M+H]⁺의 molecular ion peak를, *m/z* 464, 301에서 각각 hexose 및 pentose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있어 flavone에 1분자의 hexose와 1분자의 pentose를 갖는 물질로 추정, ¹H-NMR spectrum에서는 δ 6.80 ppm에서 *J*=2.8 Hz인 doublet이 H-3, 6으로 δ 6.47 ppm에서 *J*=2.1 Hz인 doublet이 H-8, δ 7.44 ppm에서 *J*=2.3 Hz인 doublet이 H-2'로, δ 7.13 ppm에서 *J*=8.7 Hz인 doublet이 H-5'로, δ 7.57 ppm에서 *J*=2.3, 8.5 Hz인 doublet이 H-6'로 추정, H-5'와 ortho coupling 하고 있음을 확인, δ 3.86 ppm에서의 singlet이 methoxyl기로, δ 4.16, 5.03 ppm에서 각각 *J*=7.6, 7.4 Hz인 doublet이 2개의 anomeric H으로 동정, δ 4.16 ppm에서 *J*=7.6 Hz인 doublet이 안쪽 anomeric H으로, δ 5.03 ppm에서 *J*=7.4 Hz인 doublet이 바깥쪽 anomeric H으로 추정, ¹³C-NMR spectrum에서는 δ 55.8 ppm에서 methoxyl기를, δ 100.0 ppm, 104.1 ppm에서 2개의 anomeric C를 관찰, diosmetin과 비교했을 때 C-6과 C-8이 각각 δ 0.8, 1.1 ppm 저자장으로 shift되어 C-7에 당이 결합함을 확인, δ 182.0 ppm에서 C-4의 carbonyl기가 동정, C-4가 δ 151.4 ppm으로 1.4 ppm 저자장으로 shift되어 C-4'에 methoxyl기가 결합함을 추정, δ 73.2, 76.3, 69.6, 76.6, 68.5, 73.5, 75.7, 69.4, 65.7 ppm에서 signal을 관찰, HMBC를 측정하여 D-xylose의 anomeric proton인 δ 4.16 ppm의 proton이 D-glucose의 C-6의 δ 68.4 ppm과 long range coupling하여 glucose 6번에 xylose가 결합되어 있음을 확인, compound III은 분자식 C₂₇H₃₀O₁₅이고, m.p. 262~264°C인 diosmetin-7-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-d-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.^{15,17,19)}

Compound IV – Compound IV은 미황색 분말상 결정으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3432 (OH), 1653 (C=O), 1507 (C=C), 1362, 1204 cm⁻¹, MeOH 용액의 UV spectrum에서 358, 257 nm에서 흡수대가 나타나 flavonol 유도체로 추정, FAB-MS (positive) spectrum에서는 *m/z* 465에서 [M+H]⁺의 molecular ion peak, *m/z* 303에서 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰, flavonol에 1분자의 hexose가 결합된 화합물로 추정, ¹H-NMR spectrum에서는 δ 6.21 ppm에서 *J*=2.1 Hz인 doublet을 H-6으로, δ 6.41 ppm에서 *J*=1.8 Hz인 doublet을 H-8로, δ 6.82 ppm에서 *J*=8.7 Hz인 doublet을 H-5'로 동정하여 H-6와 ortho coupling 함을 알 수 있었다. 그리고 δ 5.39 ppm에서 *J*=7.8 Hz인 doublet을 anomeric H으로 동정, β 결합체임을 알 수 있었

다. ¹³C-NMR spectrum에서는 quercetin과 비교할 때 C-2이 δ 9.0 ppm, C-4가 δ 1.1 ppm 저자장으로 shift되어 관찰되고, C-3이 δ 2.5 ppm 고자장으로 shift되어 관찰되므로 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 확인할 수 있었다. δ 177.5 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 관찰할 수 있었고, δ 145.1, 148.7 ppm에서 C-3', 4' carbon signal이 관찰되어 C-3', 4' 위치의 proton이 hydroxyl기로 치환되어 있음을 알 수 있었다. δ 101.9 ppm에서 당의 anomeric carbon signal을 확인, δ 71.3 ppm, 73.3 ppm, 68.0 ppm, 75.9 ppm, 60.2 ppm의 signal이 관찰되어 결합한 당이 D-galactose임을 확인, compound IV은 분자식 C₂₁H₂₀O₁₂이고, m.p. 230~232°C인 quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside (hyperoside)로 확인, 동정하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾

Compound V – Compound V은 미황색 분말상 결정으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3432 (OH), 1653 (C=O), 1507 (C=C), 1362, 1204 cm⁻¹, MeOH 용액의 UV spectrum에서 358, 257 nm에서 흡수대가 나타나 flavonol 유도체로 추정할 수 있었다. FAB-MS (positive) spectrum에서는 *m/z* 465에서 [M+H]⁺의 molecular ion peak, *m/z* 303에서 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 각각 관찰, ¹H-NMR spectrum에서는 δ 6.20 및 6.41 ppm에서 *J*=2.1 Hz인 doublet을 H-6, 8로, δ 6.85 ppm에서 *J*=9.3 Hz인 doublet을 H-5'로 동정, H-6'와 ortho coupling함을 알 수 있었다. δ 7.58 ppm에서 2H의 multiplet을 H-2', 6'의 signal로 추정, δ 5.47 ppm에서 *J*=7.2 Hz인 doublet을 anomeric H으로 동정, β 결합체임을 알 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 quercetin과 비교할 때 C-2이 δ 9.9 ppm, C-4가 δ 1.9 ppm 저자장으로 shift되어 관찰되고, C-3이 δ 2.1 ppm 고자장으로 shift되어 관찰되므로 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 확인, δ 177.7 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 관찰할 수 있었고, δ 145.0, 148.7 ppm에서 C-3', 4' carbon signal이 관찰되어 C-3', 4' 위치의 proton이 hydroxyl기로 치환되어 있음을 알 수 있었다. δ 101.0 ppm에서 당의 anomeric carbon signal을 확인, δ 74.2 ppm, 76.6 ppm, 70.0 ppm, 77.6 ppm, 61.0 ppm의 signal이 관찰되어 결합한 당이 D-glucose임을 확인, compound V은 분자식 C₂₁H₂₀O₁₂이고, m.p. 230~232°C인 quercetin-3-O-β-d-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾

Compound VI – Compound VI은 미황색 분말상 결정으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3413 (OH), 2938 (C-H), 1658 (C=O), 1599, 1504 (C=C), 1061 (glycosidic OH) cm⁻¹, MeOH 용액의 UV spectrum에서 359, 258 nm의 흡수대가 나타나 flavonol 유도체로 추정할 수 있었다. FAB-MS (positive) spectrum에서는 *m/z* 611에서 [M+H]⁺의 molecular ion peak를, *m/z* 465 및 303에서 각각 hexose 및 methylpentose가 탈락된 fragment

ion peak를 관찰할 수 있어 flavonol 모핵에 1개의 methyl pentose와 1개의 hexose가 결합된 화합물로 추정할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 6.18 ppm과 6.37 ppm에서 각각 $J=1.2$ Hz, $J=1.2$ Hz의 doublet은 각각 H-6, H-8의 signal로 동정, 서로 meta coupling하는 것을 알 수 있었고, δ 6.83 ppm 및 7.53 ppm에서 각각 $J=8.1$ Hz의 doublet을 H-5', H-6' signal로, δ 7.52 ppm에서 $J=8.1$ Hz의 doublet을 H-2' signal로 추정, 당의 anomeric proton이 δ 4.37 ppm에서 singlet으로 나타나 당이 α 결합체임을 알 수 있고 또 다른 anomeric proton이 δ 5.33 ppm에서 $J=6.6$ Hz의 doublet signal로 나타나 당이 β 결합체임을 추정, 당의 결합위치를 확인하기 위해서 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 quercetin³⁰⁾과 비교했을 때 C-2이 9.9 ppm, C-4가 1.7 ppm 저자장으로 shift되어 관찰되고, C-3이 2.3 ppm 고자장으로 shift되어 C-3에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 확인, δ 177.6 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 추정, δ 145.0 ppm에서 C-3' carbon signal, δ 148.6 ppm에서 C-4'이 동정되어 C-3' 및 C-4' 위치의 proton이 hydroxy기로 치환되어 있음을 알 수 있었다. δ 101.3 ppm에서 anomeric carbon signal을 δ 100.8 ppm에서 rhamnose의 anomeric carbon signal을 확인할 수 있었으며 glucose의 C-6의 δ 67.0 ppm으로 δ 7 ppm 저자장 shift되어 있어 glucose C-6에 rhamnose가 결합되어 있음을 추정, compound VI은 분자식 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 이고, m.p. 214~215°C인 quercetin-3-*O*- α -l-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -d-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.^{14,15)}

Compound VII – Compound VII은 미황색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3441 (OH), 2920 (C-H), 1602 (C=O) cm^{-1} MeOH 용액의 UV spectrum에서 350, 267 및 254 nm의 흡수대가 나타나 flavone 유도체로 추정할 수 있었다. FAB-MS(positive) spectrum에서는 m/z 287에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 의 molecular ion peak를 관찰할 수 있어 flavone의 aglycone으로 추정, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 6.91 ppm에서의 $J=8.1$ Hz인 doublet을 C-5'에 결합한 H signal로, δ 7.43 ppm에서 나타나는 2H의 multiplet을 H-2' 및 6'의 signal로 추정, δ 6.46 ppm에서 $J=1.8$ Hz인 doublet을 H-6 signal로, δ 6.20 ppm에서 $J=1.8$ Hz인 doublet을 H-8 signal로, δ 6.69 ppm에서 singlet을 H-3의 signal로 추정, $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 182.0 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 동정, δ 146.0, 150.0 ppm에서 C-3', C-4'의 signal이 추정되어 C-3'와 C-4' 위치의 proton이 hydroxyl기로 치환되어 있음을 확인, compound VII은 분자식 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 이고, m.p. 328~330°C인 luteolin으로 확인, 동정하였다.¹⁵⁾

Compound VIII – Compound VIII은 미황색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3430 (OH), 2921 (C-H), 1654 (C=O), 1606, 1072 (glycosidic OH) cm^{-1} , MeOH 용액의 UV spectrum에서 349

(0.10), 255 (0.13) nm의 흡수대가 나타나 flavone 유도체로 추정할 수 있었다. FAB-MS(negative) spectrum에서는 m/z 447에서 $[\text{M}-\text{H}]$ 의 molecular ion peak, m/z 285에서 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 6.45 ppm과 6.80 ppm에서의 각각 doublet ($J=1.5$ Hz)을 meta coupling하는 H-6, H-8의 proton signal로 추정, δ 6.91 ppm에서의 $J=8.4$ Hz인 doublet을 C-5'에 결합한 H signal로, δ 7.45 ppm에서 나타나는 2H의 multiplet을 H-2' 및 6'로 동정, δ 5.09 ppm에서 당의 anomeric proton이 $J=6.9$ Hz의 doublet signal로 추정, 당이 β 결합체임을 알 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 δ 73.3 ppm, 77.3 ppm, 69.6 ppm, 76.5 ppm, 60.7 ppm에서 5개의 signal과 δ 100.0 ppm에서 anomeric carbon signal이 추정, 결합한 당을 D-glucose로 확인, compound VII과 비교할 때 δ 163.2 ppm의 signal을 C-7로 동정, 이는 δ 1.5 ppm 고자장으로 shift되었으므로 luteolin의 C-7 위치에 D-glucose가 결합함을 확인, compound VIII은 분자식 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 이고, m.p. 254~256°C인 luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.^{5,15,17)}

Compound IX – Compound IX는 미황색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3296 (OH), 1655 (C=O), 1600, 1497 (C=C), 1071 (glycosidic OH) cm^{-1} , MeOH 용액의 UV spectrum에서 351, 267 nm의 흡수대가 나타나 flavonol 유도체로 추정, FAB-MS(positive) spectrum에서는 m/z 595에서 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 의 molecular ion peak를, m/z 449 및 m/z 287에서 각각 1 mole의 methylpentose 및 1 mole의 hexose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰, flavonol에 1 mole의 methyl pentose와 1 mole의 hexose가 결합한 화합물로 추정, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 6.22 ppm 및 6.42 ppm에서의 $J=1.8$ Hz인 doublet signal은 A ring의 H-6 및 H-8의 signal이 meta coupling, δ 6.90 ppm 및 8.01 ppm에서 관측되는 $J=8.7$ Hz인 2H의 doublet signal은 H-3', 5' 및 H-2', 6'의 signal이 H-4을 대칭으로 각각 ortho coupling, 또한 당의 anomeric H에 기인하는 signal이 δ 5.35 ppm에서 $J=6.8$ Hz인 doublet으로 나타나 당이 β 결합체임을 알 수 있었고, 또한 δ 4.39 ppm에서 나타나는 anomeric proton이 singlet으로 나타남으로서 α 결합체의 당임을 확인, 특히 δ 1.00 ppm에서 $J=6.0$ Hz의 doublet으로 나타나는 것은 rhamnose의 6번 proton으로 또 하나의 당이 α -l-rhamnose임을 추정, kaempferol과 비교할 때 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 C-2이 10.0 ppm과 C-4가 δ 1.7 ppm 저자장으로 shift되었고, C-3이 2.2 ppm 고자장으로 shift되어 C-3에 당이 치환, glycosylation shift가 일어난 것을 확인, δ 177.6 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 관찰, δ 101.5 ppm에서 anomeric carbon signal을 δ 100.9 ppm에서 anomeric carbon signal을 추정, glucose로부터 기인하는 δ 74.2, 76.4, 70.6, 75.8, 67.0 ppm 등 5개의 signal을, rhamnose로부터 기인하는

δ 70.4, 70.0 71.9, 68.3, 17.7 ppm 등에서 5개의 signal을 관찰, kaempferol의 C-3에 glucose와 rhamnose가 결합된 구조임을 확인, compound **IX**는 분자식 $C_{27}H_{30}O_{15}$ 이고, m.p. 235~239°C인 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -d-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.^{14,15)}

Compound X - Compound **X**은 미적색 분말상 결정으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3282 (OH), 1628 (C=C), 1522, 1471 (aromatic C=C), 820 (aromatic ring) cm⁻¹, MeOH 용액의 UV spectrum에서 279 nm의 흡수대가 나타나 flavanol 유도체로 추정, FAB-MS(positive) spectrum에서는 m/z 291에서 $[M+H]^+$ molecular ion peak를 관찰, flavanol의 aglycone으로 추정, ¹H-NMR spectrum에서는 H-5'의 signal이 δ 6.60 ppm에서 $J=1.8, 8.1$ Hz인 double doublet으로 추정되어 H-6'와 ortho coupling하고 있고, H-6'의 signal은 δ 6.70 ppm에서 $J=8.4$ Hz인 doublet으로 동정, 또한 H-2'는 δ 6.73 ppm에서 $J=1.8$ Hz인 doublet으로 추정되어 H-6'와 meta coupling하고 있음을 알 수 있었다. δ 5.70 ppm, 5.90 ppm에서 coupling constant $J=2.1$ Hz로서 H-6'과 H-8'이 서로 meta coupling함을 추정, δ 3.83 ppm에서 $J=6.3$ Hz인 doublet을 H-3'의 signal로, 4.49 ppm에서 $J=7.2$ Hz인 doublet을 H-2'의 signal로 관찰되어 (+)-catechin임을 추정, ¹³C-NMR spectrum에서는 carbon signal이 15개이고, 특히 C-2가 δ 81.2 ppm 저자장으로 이동, C-4가 δ 28.9 ppm, C-3이 δ 68.5 ppm에서, C-3'와 C-4'가 각각 δ 146.0 ppm, δ 145.9 ppm에서 동정, C-3'와 C-4'가 OH기로 치환되어 있음을 확인, compound **X**은 분자식 $C_{15}H_{14}O_6$ 이고, m.p. 175~177°C인 (+)-catechin으로 확인, 동정하였다.^{12,21)}

결 론

우리나라 특산인 떡버들 *Salix hallaisanensis*(Salicaceae)의 잎에서 분리된 10종의 화합물의 이화학적 특성 및 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HMBC, IR, Mass등 기기분석 조건을 종합하여 다음과 같이 확인 동정하였다.

Compound **I**은 diosmetin-7-O- β -d-glucopyranoside, compound **II**는 diosmetin-7-O- β -d-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -d-glucopyranoside, compound **III**은 diosmetin-7-O- β -d-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, compound **IV**는 quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside (hyperoside), compound **V**는 quercetin-3-O- β -d-glucopyranoside, compound **VI**은 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (rutin), compound **VII**은 luteolin, compound **VIII**은 luteolin-7-O- β -d-glucopyranoside, compound **IX**는 kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -d-glucopyranoside, compound **X**는 (+)-catechin으로 확인하였다.

인용문헌

1. 이창복 (1993) 대한식물도감, 향문사, p.258.
2. 정태현 (1972) 한국식물도감 식물편 (목본류), p.367.
3. 이영노 (1996) 원색한국식물도감, (주) 교학사, p.50.
4. S. J. Lee (1966) Korean Folk Medicine, S.N.U. Press, p.36-37.
5. 김창민, 신민교, 안덕균, 이경순 (1997) 완역중약대사전, 도서출판정담, p.2535, p.3162, p.4328, p.4335, p.5984, p.5985.
6. Gilman A. G., Theodore W. R., Alan S. N. and Taylor P. (1980) The pharmacological basis of therapeutics, Macmillan Publishing Co., INC, p. 682.
7. Naokata M. Mino S., Munehisa A. and Susumu K. (1974) Studies on medicinal resources. XXV. The components of Salix plants(Salicaceae) in Japan(2). The components of the leaves of *Salix matsudana* OI.DZ. f. *tortuosa* REHD. and *S. gilgiana* Semen, *Yakugaku Zasshi*, **94**(7): 875-877.
8. 채영복, 김완주, 지옥표, 안미자, 노영주 (1990) 한국유용식물자원연구총람, 한국화학연구소, p. 824-826.
9. Balbaa S. I., Khafagy S. M., Haggag M. Y. and Sahsa N. A. (1979) Phytochemical study of certain Salix species cultivated in Egypt. *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **20**: 153-164.
10. Balbaa S. I., Khafagy S. M., Haggag M. Y. and Sahsa N. A. (1979) Isolation of salicin from *Salix safsaf* F. and a new TLC-colorimetric method for its estimation, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **20**: 165-173.
11. Mizuno M., Kato M., Iinunma M., Tanaka T, Kimura A., Ohashi and H. Sasaki (1987) Acylated luteolin glucosides from *Salix gilgiana*, *Phytochemistry*, **26**: 2418.
12. Whang W. K., Young S. C. and Kim I. H. (1995) Phenolic compounds from the bark of *Salix gilgiana*, *Yakhak Hoiji*, **39**(2): 193-199.
13. Whang W. K., Ko S. K. and Ham I. H. (1998) Flavone glycosides from the leaves of *Salix gilgiana*, *Chung-Ang J. Pharm. Sci.*, **12**: 1-35.
14. Ciolino P., Wang T. T. Y. and Yeh G. C. (1998) Diosmin and diosmetin are agonists of the aryl hydrocarbon receptor that differentially affect cytochrome p450 1A1 activity, *Cancer Research*, **58**: 2754-2760.
15. Konishi T., Wada S. and Kiyosawa S. (1993) Constituents of leaves of *Daphne pseudo-mesereum*, *Yakugaku Zasshi*, **113**: 670-675.
16. Shigematsu N., Kouno I. and Kawano N. (1982), Quercetin 3-(6"-caffeoylgalactoside) from *Hydrocotyle sibthorpioides*, *Phytochemistry*, **21**: 2156-2158.
17. Williams C. A. and Garnock-Jones P. J. (1986) Leaf flavonoids and other phenolic glycosides and the taxonomy and phylogeny of fuchsia sect. skinnera(onagraceae), *Phytochemistry*, **25**: 2547-2549.
18. Markham K. R. (1976) ¹³C-NMR of flavonoids-II. flavonoids other than flavone and flavanol aglycones, *Phy-*

- tochemistry*, **32**: 2607-2612.
19. Eman A. M., Elias R., Moussa A. M., Faure R., Debrauwer L. and Balansard G (1998) Two flavonoid triglycosides from *Buddleja madagascariensis*, *Phytochemistry*, **48**: 739-742.
 20. Greger H. (1978) Comparative phytochemistry and systematics of *Anacyclus*, *Biochemical Systematics and Ecology*, **6**: 11-17.
 21. Irwin A., Pearl A. I. and Darling S. F. (1970) Phenolic extractives of *Salix purpurea* bark, *Phytochemistry*, **9**: 1277-1278.

(2005년 9월 24일 접수)