

당잔대(*Adenophora stricta*) 뿌리의 성분연구

노태웅 · 윤기동*
가톨릭대학교 약학대학

Phytochemical Study of *Adenophora stricta* Roots

Taewoong Rho and Kee Dong Yoon*

College of Pharmacy, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

Abstract – *Adenophora stricta* Miq. (Campanulaceae) is an annual herb, which has been used as a traditional medicine in Korea, Japan and China to treat bronchial asthma, tonsillitis, and hypertension. In this study, 12 compounds were isolated from the roots of *A. stricta* and isolates were identified to be methyl adenophorate (1), decursidin (2), L-tryptophan (3), D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid (4), vanillic acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside (5), syringic acid 4-*O*- β -D-glucopyranoside (6), vanillin (7), vanillic acid (8), *p*-hydroxybenzaldehyde (9), *p*-hydroxybenzoic acid (10), *p*-hydroxyacetophenone (11) and linoleic acid (12). Decursidin (2) and D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid (4) is firstly reported from *A. stricta* in current study.

Keywords – *Adenophora stricta*, Campanulaceae, Decursidin, D-1,2,3,4-Tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid

당잔대(*Adenophora stricta* Miq.)는 초롱꽃과(Campanulaceae)에 속하는 다년생 초본으로 이의 건조된 뿌리는 잔대(*Adenophora triphylla* var. *japonica* Hara)와 함께 사삼(沙蔘, *Adenophora Radix*)이라 불리며, 대한민국약전외한약(생약)규격집(The Korean Herbal Pharmacopoeia, KHP)에 등재되어 있다. 중국에서는 남사삼(南沙蔘)으로 불리며, 한약재로서는 주로 진해(鎮咳), 거담(祛痰), 강장약으로서 천해(喘咳, 숨을 헐떡이며 기침을 함), 폐위(肺痿, 폐엽이 마르고 시들어 발생하는 병증) 및 소변불리(小便不利, 오줌이 잘 나오지 아니함)에 사용되었다.¹⁾ 당잔대(*A. stricta*)로 부터 보고된 성분으로는 트리테르페노이드(triterpenoid)인 lupenone, 24-methylene cycloartanol, sessilifolic acid, sessilifolic acid 3-*O*-isovalerate와 스테로이드(steroid)인 β -sitosterol, β -sitosteryl glucoside, β -sitosteryl palmitate, β -sitosteryl pentadecanoate, ikshusterol 등이 보고되었다.²⁾ 잔대(*A. triphylla*)에서는 트리테르페노이드인 methyl adenophorate,³⁾ lupenone,³⁻⁵⁾ lupeol,⁴⁾ taraxerol,⁴⁾ triphyllol³⁾과 스테로이드인 β -sitosterol,^{3,5)} β -sitosteryl glucoside³⁾가 주로 보고되었으며, 이외에 알칼로이드(alkaloid)인 polyhydroxylated pyrrolidine 및 piperidine

alkaloids 성분 또한 보고되었다.⁶⁾ 기존문헌에서는 품질관리를 위한 지표성분으로서 β -sitosterol과 lupenone이 제시된 바 있으며^{5,7)} 사삼과 외관상 유사한 더덕과 구분하기 위한 지표성분으로는 지방산인 (6*R*,7*R*)-*E,E*-tetradeca-4,12-diene-8,10-diyne-1,6,7-triol이 제시되었다.⁸⁾ 그러나 사삼의 성분분석에 대한 연구는 대부분 잔대(*A. triphylla*)를 이용하여 진행되었으며, 당잔대(*A. stricta*)를 이용한 연구는 극히 드물었다. 이에 본 연구에서는 당잔대(*A. stricta*)의 품질관리를 위한 기본 연구로 기존에 보고되지 않은 새로운 성분을 탐구하고자 하였으며, 이에 분리 및 구조규명 된 12종의 화합물에 대해 보고하고자 한다(Fig. 1).

재료 및 방법

실험재료 – 실험에 사용한 사삼(*Adenophora stricta*)의 원산지는 중국이며 절단 생약 성상으로 Human herb(대구, 대한민국)로부터 구매하였다. 가톨릭대학교 윤기동 교수가 감정하여 실험에 사용하였으며, 확장표본은 가톨릭대학교 약학대학 생약표본실에 보관하였다(CU-Ad-St-180802).

기기 및 시약 – 분석용 HPLC는 Waters사(Milford, MA, USA)의 2695 separation module와 996 photodiode array detector을 사용하였고, 분취용 HPLC는 Gilson사(Middleton,

*교신저자(E-mail): kdyoon@catholic.ac.kr
(Tel): +82-2-2164-4091

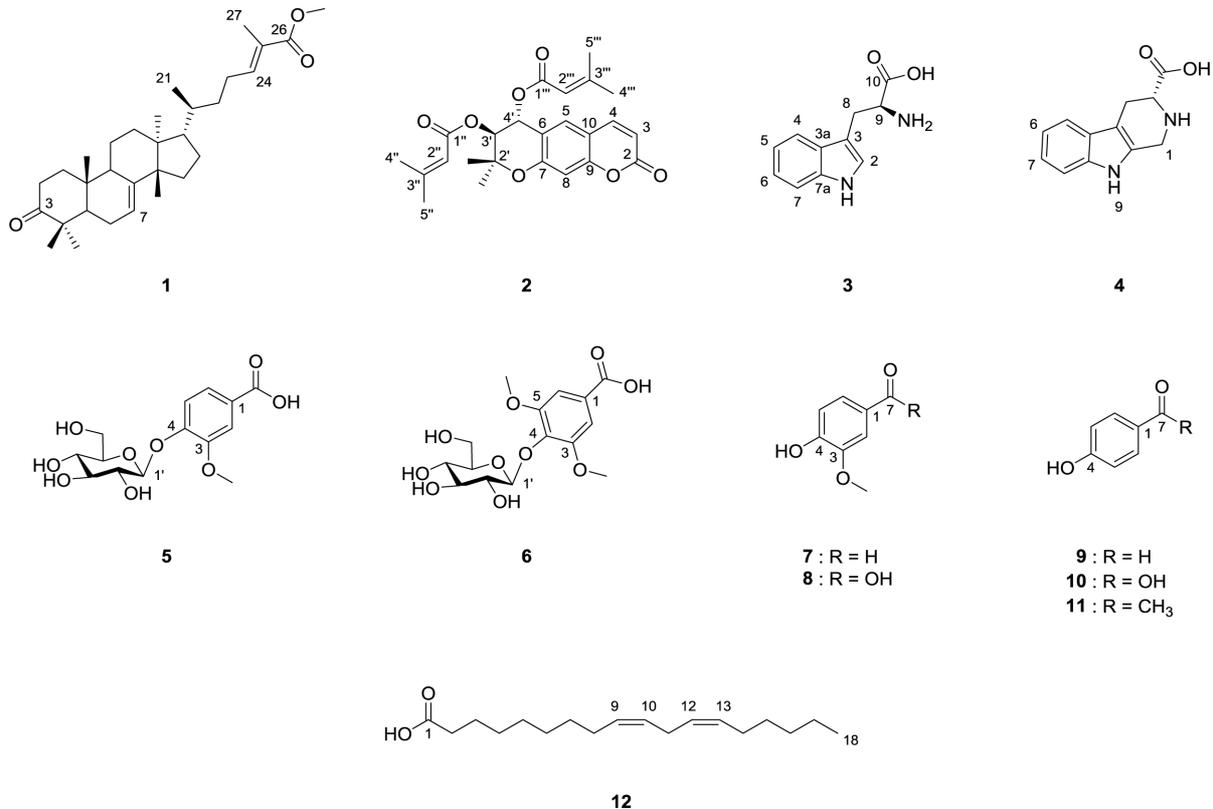


Fig. 1. Chemical structures of compounds 1–12 from *Adenophora stricta* roots.

WI, USA)의 321 pump와 155 UV/VIS detector을 사용하였다. 질량분석기는 6530 Q-TOF-ESI-MS spectrometer(Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, NMR 스펙트럼은 AVANCE 500 spectrometer(Bruker, Karlsruhe, Germany)를 사용하여 측정하였다. 선광도는 P-2000 polarimeter(Jasco, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 탈이온수는 Milli-Q water purification system(Merck Millipore, Billerica, MA, USA)을 사용하여 제조하였다. 사용된 HPLC 컬럼으로는 분석용으로 Luna C18(4.6×250 mm I.D., 5 μm; Phenomenex, Torrance, CA, USA)를, 분취용으로는 Luna C18(2)(21.2×250 mm I.D., 5 μm; Phenomenex, Torrance, CA, USA)을 사용하였다. 컬럼크로마토그래피에 사용된 충전제는 Silica gel 60(40–63 μm, 230–400 mesh; Merck, Kenilworth, NJ, USA), ZEOprep 90 C18(40–63 μm; ZEOCHEM, Uetikon, Switzerland) 및 Sephadex LH-20(GE healthcare, Uppsala, Sweden)이다. 컬럼크로마토그래피 및 HPLC 분석에 사용한 용매는 대정화급(시흥시, 대한민국)에서 구입하여 사용하였다.

추출 및 분리 – 건조된 사삼 1.5 kg을 분쇄기로 곱게 갈아 분말형태로 만든 후, 메탄올로 초음파 추출하고 감압농축하여 162.81 g의 메탄올추출물을 확보하였다. 이를 탈이온수에 현탁하여 극성에 따라 에틸아세테이트, 부탄올을 가

하여 순차적으로 분획하였고, 그 결과 에틸아세테이트 가용물 13.48 g, 부탄올 가용물 14.64 g 및 물 가용물 123.75 g을 확보하였다. 에틸아세테이트 가용물을 실리카겔이 충전된 중압 액체 크로마토그래피(medium pressure liquid chromatography, MPLC)를 통하여 hexan, hexan-에틸아세테이트(20:1→1:1, v/v) 혼합액, 디클로로메탄-메탄올(20:1→1:1, v/v) 혼합액, 메탄올 순으로 충분히 용출시켜 열두 개의 소분획(E1–E12)으로 나누었다. 그 후 소분획 E2을 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 통하여 hexan-에틸아세테이트(40:1→30:1, v/v) 혼합액으로 용출시켜 네 개의 소분획(E2.1–E2.4)으로 나누었다. 화합물 **12**(26.5 mg)와 **1**(25.2 mg)은 E2.3로부터 RP-HPLC[용출용매: 메탄올-물(80:20→100:0, v/v) 혼합액, 유속: 5.0 mL/min]를 이용하여 분리하였다. 소분획 E4은 C18 레진이 충전된 컬럼을 통하여 아세토니트릴-물(15:85→90:10, v/v) 혼합액으로 용출시켜 다섯 개의 소분획(E4.1–E4.5)으로 나누었으며, 화합물 **10**(3.1 mg)과 **8**(5.3 mg)은 E4.1로부터 RP-HPLC[용출용매: 아세토니트릴-물(15:85→30:70, v/v) 혼합액, 유속: 5.0 mL/min]를 이용하여 분리하였다. E4.2는 RP-HPLC, NMR 및 MS를 통해 화합물 **7**, **9**, **11**의 혼합물(2.7 mg)로 확인하였지만 부족한 양으로 인해 추가적인 정제는 하지 못하고 이 분획의 ¹H-NMR을 측정하여 화합물 **7**, **9**, **11**의 대표 peak의 면적비율을 계산하였으며 그 결과

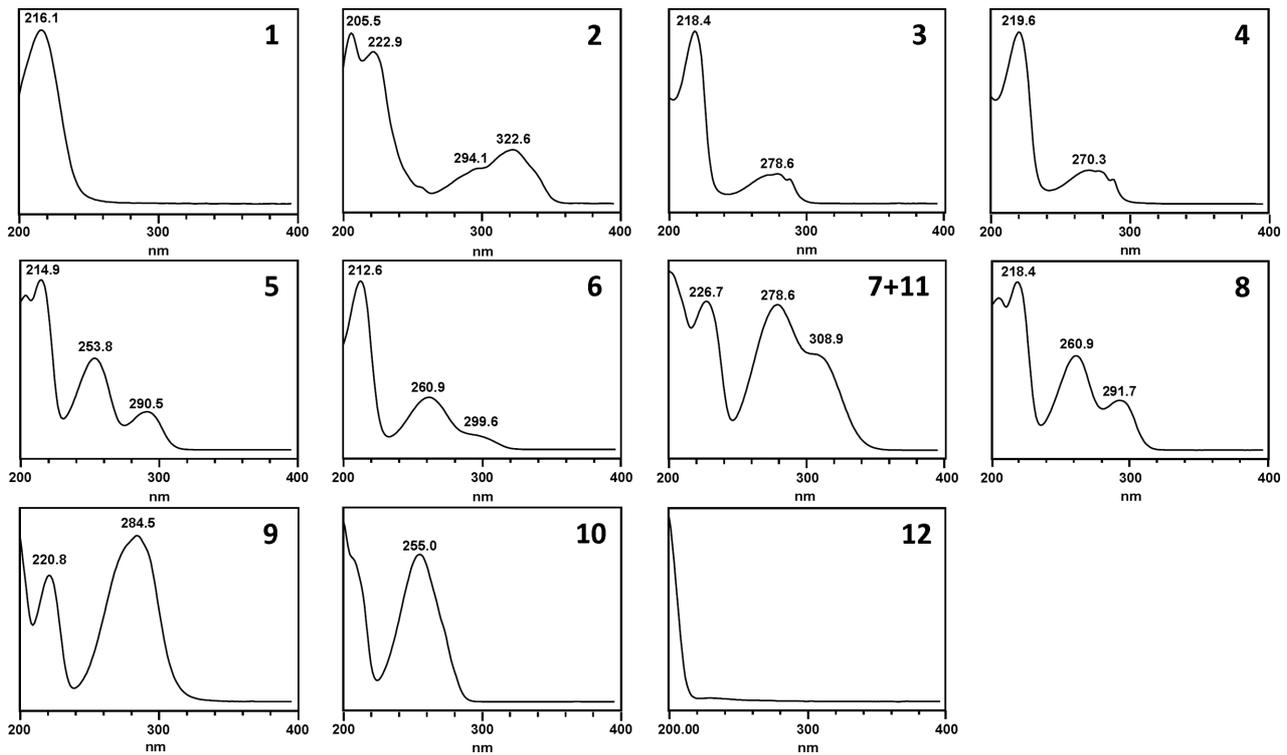


Fig. 2. UV Spectra of compounds 1–12 from *Adenophora stricta* roots.

7, 9, 11이 각각 6:2:3의 비율로 혼합되어 있음을 확인하였다(Supporting Information S1). 분석용 컬럼에서는 화합물 7의 피크와 9, 11 혼합물의 피크가 구별되어 이에 대한 UV 스펙트럼을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 화합물 2(4.6 mg)는 E4.4로부터 RP-HPLC[용출용매: 아세토니트릴-물(60:40, v/v) 혼합액, 유속: 5.0 mL/min]를 이용하여 분리하였다. 부탄올 가용물은 RP-MPLC를 통하여 아세토니트릴-물(5:95→80:20, v/v) 혼합액 및 메탄올로 충분히 용출시켜 다섯 개의 소분획(B1–B5)으로 나누었다. 소분획 B1은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 디클로로메탄-메탄올(5:1→1:1, v/v) 혼합액 및 메탄올로 용출시켜 네 개의 소분획(B1.1–B1.4)으로 나누었으며, B1.2는 RP-MPLC를 이용하여 아세토니트릴-물(5:95→30:70, v/v) 혼합액으로 세 개의 소분획(B1.2.1–B1.2.3)으로 나누었다. 화합물 5(14.4 mg)와 6(4.7 mg)은 B1.2.2로부터 RP-HPLC[용출용매: 아세토니트릴-물(5:95→30:70, v/v) 혼합액, 유속: 5.0 mL/min]를 이용하여 분리하였다. 화합물 3(9.1 mg)은 B1.3로부터 RP-HPLC[용출용매: 아세토니트릴-물(10:90, v/v) 혼합액, 유속: 5.0 mL/min]를 이용하여 분리하였다. 소분획 B2는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 디클로로메탄-메탄올(20:1→1:1, v/v) 혼합액 및 메탄올로 용출시켜 세 개의 소분획(B2.1–B.3)으로 나누었으며, 화합물 4(8.2 mg)는 B2.2로부터 RP-HPLC[용출용매: 아세토니트릴-물(15:85, v/v) 혼합액, 유속: 5.0 mL/min]를 이용하여 분리하였다.

Methyl adenophorate (1): colorless plates; $C_{31}H_{48}O_3$; ESI-Q-TOF-MS: m/z 469.3680 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 6.74 (1H, tq, $J = 7.4, 1.5$ Hz, H-24), 5.28 (1H, q, $J = 3.4$ Hz, H-7), 3.71 (3H, s, 26- OCH_3), 1.81 (3H, d, $J = 1.5$ Hz, 27- CH_3), 1.09 (3H, s, 28- CH_3), 1.02 (3H, s, 29- CH_3), 0.98 (6H, s, 19, 30- CH_3), 0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 21- CH_3), 0.78 (3H, s, 18- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 217.19 (C-3), 169.00 (C-26), 146.07 (C-8), 143.37 (C-24), 127.36 (C-25), 118.09 (C-7), 53.11 (C-17), 52.52 (C-5), 51.89 (26- OCH_3), 51.38 (C-14), 48.66 (C-9), 48.09 (C-4), 43.74 (C-13), 38.73 (C-1), 36.23 (C-22), 35.22 (C-2), 35.14 (C-10), 34.95 (C-20), 34.23 (C-15), 33.85 (C-12), 28.40 (C-16), 27.62 (C-30), 25.95 (C-11), 24.74 (C-29), 24.57 (C-6), 22.18 (C-28), 21.81 (C-18), 18.48 (C-23), 18.41 (C-21), 13.00 (C-27), 12.54 (C-19).

Decursidin (2): colorless needles; $C_{24}H_{26}O_7$; ESI-Q-TOF-MS: m/z 449.1574 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.57 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.36 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-5), 6.78 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 6.02 (1H, dd, $J = 5.7, 0.8$ Hz, H-4'), 5.67 (1H, q, $J = 1.3$ Hz, H-2'''), 5.66 (1H, q, $J = 1.3$ Hz, H-2''), 5.24 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-3'), 2.20 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, 4'''- CH_3), 2.13 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, 4''- CH_3), 1.90 (3H, d, $J = 1.3$

Hz, 5"-CH₃), 1.87 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, 5"-CH₃), 1.44 (3H, s, C-2'-CH₃), 1.36 (3H, s, C-2'-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 166.16 (C-1"), 165.18 (C-1"), 161.18 (C-2), 159.64 (C-3"), 159.5 (C-3"), 156.48 (C-7), 155.52 (C-9), 143.46 (C-4), 129.55 (C-5), 117.43 (C-6), 115.36 (C-2"), 115.21 (C-2"), 113.9 (C-3), 113.49 (C-10), 105.09 (C-8), 78.17 (C-2'), 71.42 (C-3'), 66.34 (C-4'), 27.81 (C-5"), 27.74 (C-5"), 25.16 (C-2'-CH₃), 22.84 (C-2'-CH₃), 20.75 (C-4"), 20.66 (C-4").

L-Tryptophan (**3**): pale yellow powder; C₁₁H₁₂N₂O₂; ESI-Q-TOF-MS: m/z 205.0967 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ 11.06 (1H, brs, NH-1), 7.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.22 (1H, brs, H-2), 7.09 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-6), 7.00 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5), 4.06 (1H, m, H-9), 3.28 (1H, dd, $J = 15.2$, 5.1 Hz, H-8a), 3.21 (1H, dd, $J = 15.2$, 6.8 Hz, H-8b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ 124.85 (C-2), 107.04 (C-3), 170.94 (C-10), 136.3 (C-7a), 127.06 (C-3a), 121.15 (C-6), 118.58 (C-5), 118.25 (C-4), 111.5 (C-7), 52.92 (C-9), 26.29 (C-8).

D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid (**4**): pale yellow powder; C₁₂H₁₂N₂O₂; ESI-Q-TOF-MS: m/z 217.0977 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ 11.08 (1H, s, NH-9), 7.47 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 7.10 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 7.01 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-6), 4.36 (2H, brs, 1-CH₂), 4.25 (1H, brs, H-3), 3.26 (1H, m, H-4α), 2.97 (1H, m, H-4β); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ 170.39 (COOH), 136.28 (C-8a), 126.64 (C-9a), 125.88 (C-4b), 121.67 (C-7), 119.02 (C-6), 117.91 (C-5), 111.36 (C-8), 105.27 (C-4a), 54.85 (C-3), 40.39 (C-1), 22.28 (C-4).

Vanillic acid 4-*O*-β-D-glucopyranoside (**5**): colorless needles; C₁₄H₁₈O₉; ESI-Q-TOF-MS: m/z 353.0849 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.64 (1H, dd, $J = 8.4$, 1.9 Hz, H-6), 7.61 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.21 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 5.03 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (1H, dd, $J = 12.1$, 2.1 Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 12.1$, 5.5 Hz, H-6'b), 3.54 (1H, dd, $J = 9.2$, 7.5 Hz, H-2'), 3.48 (1H, m, H-3'), 3.46 (1H, m, H-4'), 3.41 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 169.71 (1-COOH), 152.16 (C-4), 150.53 (C-3), 126.32 (C-1), 124.92 (C-6), 116.61 (C-5), 114.61 (C-2), 102.15 (C-1'), 78.46 (C-5'), 78.02 (C-3'), 74.93 (C-2'), 71.42 (C-4'), 62.61 (C-6'), 56.84 (3-OCH₃).

Syringic acid 4-*O*-β-D-glucopyranoside (**6**): white powder; C₁₅H₂₀O₁₀; ESI-Q-TOF-MS: m/z 383.0951 [M+Na]⁺; ¹H-

NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.36 (2H, s, H-2, 6), 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.89 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0$, 2.4 Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0$, 5.3 Hz, H-6'b), 3.50 (1H, dd, $J = 9.4$, 7.5 Hz, H-2'), 3.42 (2H, m, H-3', 4'), 3.28 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 169.88 (1-COOH), 154.25 (C-3, 5), 140.21 (C-4), 128.15 (C-1), 108.87 (C-2, 6), 104.72 (C-1'), 78.61 (C-5'), 78.03 (C-3'), 75.89 (C-2'), 71.53 (C-4'), 62.72 (C-6'), 57.19 (3,5-OCH₃).

Vanillin (**7**): white powder; C₈H₈O₃; ESI-Q-TOF-MS: m/z 153.0550 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 9.75 (1H, s, H-7), 7.45 (1H, brs, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 7.9$, 1.9 Hz, H-6), 6.95 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 193.03 (C-7), 154.87 (C-4), 149.88 (C-3), 130.81 (C-1), 128.04 (C-6), 116.48 (C-5), 111.51 (C-2), 56.57 (3-OCH₃).

Vanillic acid (**8**): amorphous white powder; C₈H₈O₄; ESI-Q-TOF-MS: m/z 169.0494 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.58 (2H, o, H-2, 6), 6.86 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃) (o: peak overlapped); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 169.59 (1-COOH), 152.66 (C-4), 148.68 (C-3), 125.32 (C-6), 122.72 (C-1), 115.85 (C-5), 113.88 (C-2), 56.4 (3-OCH₃).

p-Hydroxybenzaldehyde (**9**): white needles; C₇H₆O₂; ESI-Q-TOF-MS: m/z 123.0445 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 9.77 (1H, s, H-7), 7.78 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 192.97 (C-7), 165.32 (C-4), 133.57 (C-2, 6), 130.39 (C-1), 116.48 (C-3, 5).

p-Hydroxybenzoic acid (**10**): white powder; C₇H₆O₃; ESI-Q-TOF-MS: m/z 137.0244 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.87 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 168.75 (1-COOH), 163.26 (C-4), 133.16 (C-2, 6), 123.74 (C-1), 116.06 (C-3, 5).

p-Hydroxyacetophenone (**11**): white needles; C₈H₈O₂; ESI-Q-TOF-MS: m/z 135.0446 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 2.53 (3H, s, 7-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 199.85 (C-7), 164.28 (C-4), 132.26 (C-2, 6), 130.6 (C-1), 116.36 (C-3, 5), 26.4 (7-CH₃).

Linoleic acid (**12**): colorless oil; C₁₈H₃₂O₂; ESI-Q-TOF-MS: m/z 279.2321 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 5.33 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.75 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, 11-CH₂), 2.33 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, 2-CH₂), 2.03 (4H, q, J

= 6.8 Hz, 8, 14-CH₂), 1.61 (2H, p, $J = 7.4$ Hz, 3-CH₂), 1.30 (14H, m, 4, 5, 6, 7, 15, 16, 17-CH₂), 0.87 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, 18-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 180.01 (C-1), 130.44 (C-13), 130.25 (C-9), 128.3 (C-10), 128.13 (C-12), 34.21 (C-2), 31.75 (C-16), 29.8 (C-7), 29.57 (C-15), 29.36 (C-4), 29.29 (C-5), 29.25 (C-6), 27.43 (C-8), 27.41 (C-14), 25.86 (C-11), 24.88 (C-3), 22.79 (C-17), 14.28 (C-18).

결과 및 고찰

화합물 1-12의 구조분석 - 화합물 1은 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 469.3680 [M+H]⁺의 수치를 통해 구조식 C₃₁H₄₈O₃로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 2개의 비닐기 [δ_{H} 6.74(1H, ddt, $J = 7.4, 5.9, 1.5$ Hz, H-24), 5.28(1H, q, $J = 3.4$ Hz, H-7)], 7개의 메틸기 [δ_{H} 1.81(3H, s, 27-CH₃), 1.09(3H, s, 28-CH₃), 1.02(3H, s, 29-CH₃), 0.98(6H, s, 19, 30-CH₃), 0.88(3H, d, $J = 6.4$ Hz, 21-CH₃), 0.78(3H, s, 18-CH₃)] 및 메톡시기 [δ_{H} 3.71(3H, s, 26-OCH₃)]에 해당하는 신호를 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서 확인된 탄소 신호는 31개로 앞서 말한 ¹H-NMR 스펙트럼에서 확인한 신호들과 종합해 볼 때, 탄소 30개의 트리테르펜 (triterpene)에 메톡시기가 결합된 구조로 유추하였다. 2개의 이중결합 [δ_{C} 146.07 (C-8), 143.37 (C-24), 127.36 (C-25), 118.09 (C-7)], 케톤 [δ_{C} 217.19 (C-3)] 및 카복실기 [δ_{C} 169 (C-26)]에 해당하는 신호와 MS수치를 통해 트리테르펜관련 참고문헌을 조사한 결과 그 중 methyl adenophorate가 가장 유사하였으며,³⁾ 2D-NMR 스펙트럼을 통해 이중결합, 메틸기 및 메톡시기 주변의 구조를 재확인하여 일치여부를 확인하였다. 또한 C-24위치의 *E/Z*-form의 구분은 methyl adenophorate에 메톡시기가 없는 *E/Z*-masticadienoic acid의 참고문헌을 통해 확인하였는데, 이중결합의 수소와 메틸기 간의 nuclear Overhauser effect로 인해 *E*-form [δ_{H} 6.90(1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-24)/ δ_{C} 11.9(C-27)]과 *Z*-form [δ_{H} 6.09(1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-24)/ δ_{C} 20.5(C-27)]을 비교해 볼 때 H-24 및 C-27의 화학적 이동값(chemical shifts)에서 큰 차이를 보였다.⁹⁾ 따라서 C-24는 *E*-form으로 결정하였으며, 화합물 1을 methyl adenophorate으로 구조를 규명하였다.

화합물 2는 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 449.1574 [M+Na]⁺의 수치를 통해 구조식 C₂₄H₂₆O₇로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 쿠마린(coumarin)의 H-3, 4에서 특징적으로 나타나는 짝지음 상수(coupling constants)가 9.5 Hz인 한 쌍의 doublet [δ_{H} 7.57(1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.22(1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3)]과 두 개의 방향족 수소(aromatic proton)가 singlet [δ_{H} 7.36(1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-5), 6.78(1H, s, H-8)]으로 나타나는 것을 통해 6, 7번 위치가 치환된 쿠마린으

로 유추하였으며, 두 개의 메틸기 [δ_{H} 1.44(3H, s, C-2'-CH₃), 1.36(3H, s, C-2'-CH₃)] 및 두 개의 메틴기 [δ_{H} 6.02(1H, dd, $J = 5.7, 0.8$ Hz, H-4'), 5.24(1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-3')] 신호를 통해 linear pyranocoumarin인 decursidinol을 모핵으로 가지는 화합물로 유추하였다. 또한 동일한 패턴의 한 쌍의 신호 [δ_{H} 5.66(1H, q, $J = 1.3$ Hz, H-2''), 2.13(3H, d, $J = 1.3$ Hz, 4''-CH₃), 1.87(3H, d, $J = 1.3$ Hz, 5''-CH₃); [δ_{H} 5.67(1H, q, $J = 1.3$ Hz, H-2'''), 2.20(3H, d, $J = 1.3$ Hz, 4'''-CH₃), 1.90(3H, d, $J = 1.3$ Hz, 5'''-CH₃)]를 통해 두 개의 동일한 작용기가 decursidinol에 결합된 것으로 예상하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 앞서 말한 decursidinol과 두 개의 senecioidyl기에 해당하는 신호를 확인하였으며, HMBC 스펙트럼에서 두 correlation [δ_{H} 5.24(1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-3')/ δ_{C} 165.18(C-1''); [δ_{H} 6.02(1H, dd, $J = 5.7, 0.8$ Hz, H-4')/ δ_{C} 166.16(C-1'')]을 통해 decursidinol의 3', 4' 위치에 두 senecioidyl기가 결합한 구조임을 확인하였다. 이상의 조건과 일치하는 화합물은 3'S, 4'R의 decursidin과 이성질체인 3'S, 4'S의 4'-*epi*-decursidin로 H-3'과 H-4'간의 짝지음 상수가 각각 $J = 6.0$ Hz, $J = 4.2$ Hz로 차이를 보였다.¹⁰⁾ 화합물 2의 경우 짝지음 상수가 $J = 5.7$ Hz로 decursidin임을 유추할 수 있었다. 또한 기존 문헌의 ¹H-, ¹³C-NMR 수치를 통해 화합물 2를 decursidin으로 구조를 규명하였다.¹¹⁾

화합물 3은 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 205.0967 [M+H]⁺의 수치를 통해 구조식 C₁₁H₁₂N₂O₂로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 δ_{H} 11.06(1H, brs, NH-1), 7.57(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.37(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.22(1H, brs, H-2), 7.09(1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-6), 7.00(1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5)의 특징적인 신호를 통해 인돌(indole)구조를 유추하였으며, 또한 메틸렌기 [δ_{H} 3.28(1H, dd, $J = 15.2, 5.1$ Hz, H-8a), 3.21(1H, dd, $J = 15.2, 6.8$ Hz, H-8b)], 메틴기 [δ_{H} 4.06 (1H, m, H-9)]에 해당하는 신호를 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 인돌에 해당하는 신호와 메틸렌기 [δ_{C} 26.29(C-8)] 메틴기 [δ_{C} 52.92(C-9)] 및 카복실기 [δ_{C} 170.94(C-10)]의 신호를 확인하였다. 또한 ¹H-¹H COSY, HSQC 및 HMBC 스펙트럼을 통해 인돌의 C-3위치에 메틸렌기, 메틴기, 카복실기 순으로 결합된 것을 확인하였다. 화학구조는 트립토판(tryptophan)으로 유추하였으며, C-9위치의 stereochemistry는 D/L-tryptophan의 기존의 문헌 및 선광도를 통해 L-form으로 확인하였다. 그 결과 화합물 3를 L-tryptophan으로 구조를 규명하였다.^{12,13)}

화합물 4는 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 217.0977 [M+H]⁺의 수치를 통해 구조식 C₁₂H₁₂N₂O₂로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 δ_{H} 11.08(1H, s, NH-9), 7.47(1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.36(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 7.10(1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 7.01(1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-6)의 특징적인 신호를 통해 인돌구조를 유추하였으며, 또한 메틸렌기

$[\delta_H$ 4.36(2H, brs, 1-CH₂), 3.26(1H, m, H-4 α), 2.97(1H, m, H-4 β)], 메틸기 $[\delta_H$ 4.25(1H, brs, H-3)]에 해당하는 신호를 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 인들에 해당하는 신호와 메틸렌기 $[\delta_C$ 40.39(C-1), 22.28(C-4)], 메틸기 $[\delta_C$ 54.85(C-3)] 및 카복실기 $[\delta_C$ 170.39(COOH)]의 신호를 확인하였다. 전체적인 NMR의 패턴은 트립토판과 유사하였지만, 트립토판의 H-2에 해당하는 singlet을 발견할 수 없었다. 그 이유를 ¹H-¹H COSY, HSQC 및 HMBC 스펙트럼을 통해 확인해본 결과 트립토판의 C-2와 C-3위치에 환이 형성되었음을 확인하였다. 또한 화합물 3의 C-3위치의 stereochemistry는 두 참고문헌의 3R $[\delta_H$ 4.35(1H, m, H-3)]과 3S $[\delta_H$ 3.62(1H, dd, J = 10.4, 4.8 Hz, H-3)]를 비교해 볼 때 H-3의 화학적 이동 값이 특징적으로 차이가 나며,^{14,15} 화합물 4에서의 H-3에 해당하는 신호 $[\delta_H$ 4.25 (1H, brs, H-3)] 및 선광도를 통해 C-3위치의 stereochemistry는 R-form으로 확인하였다. 따라서 화합물 4를 D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid으로 구조를 규명하였다.

화합물 5는 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 353.0849 $[M+Na]^+$ 의 수치를 통해 구조식 C₁₄H₁₈O₉로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 방향족 수소에 해당하는 δ_H 7.64(1H, dd, J = 8.4, 1.9 Hz, H-6), 7.61(1H, d, J = 1.9 Hz, H-2) 및 7.21(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5)의 신호를 통해 벤젠고리 1,3,4-치환체를 유추하였으며, 당의 anomeric proton에 해당하는 신호인 δ_H 5.03(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1')과 메톡시기에 해당하는 δ_H 3.90(3H, s, 3-OCH₃)을 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 벤젠고리 1,3,4-치환체와 glucopyranoside에 해당하는 신호를 확인하였으며, 카복실기(δ_C 169.71), 메톡시기(δ_C 56.84)에 해당하는 신호를 확인하였다. 또한 HMBC 스펙트럼을 통해 카복실기, 메톡시기 및 glucopyranoside가 각각 벤젠고리의 C-1, C-3, C-4위치에 결합된 것을 확인하였다. 이러한 결과를 참고문헌과 비교한 결과 화합물 5를 vanillic acid 4-O- β -D-glucopyranoside로 구조를 규명하였다.¹⁶⁾

화합물 6은 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 383.0951 $[M+Na]^+$ 의 수치를 통해 구조식 C₁₅H₂₀O₁₀로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 방향족 수소에 해당하는 δ_H 7.36(2H, s, H-2, 6)의 신호를 통해 벤젠고리 1,3,4,5-치환체를 유추하였으며, 당의 anomeric proton에 해당하는 신호인 δ_H 5.07(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1')과 두 개의 메톡시기에 해당하는 δ_H 3.89(6H, s, 3, 5-OCH₃)을 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 벤젠고리 1,3,4,5-치환체와 glucopyranoside에 해당하는 신호를 확인하였으며, 카복실기 $[\delta_C$ 169.88(1-COOH)] 및 두 개의 메톡시기 $[\delta_C$ 3.89(6H, s, 3, 5-OCH₃)]에 해당하는 신호를 확인하였다. 또한 HMBC 스펙트럼을 통해 카복실기, 메톡시기 및 glucopyranoside가 각각 벤젠고리의 C-1, C-3, C-4위치에 결합되었음을 확인하였다. 이러

한 결과를 참고문헌과 비교한 결과 화합물 6을 syringic acid 4-O- β -D-glucopyranoside로 구조를 규명하였다.¹⁷⁾

화합물 7, 8은 positive ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 153.0550 $[M+H]^+$, m/z 169.0494 $[M+H]^+$ 의 수치를 통해 각각 구조식 C₈H₈O₃, C₈H₈O₄로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 화합물 7 $[\delta_H$ 7.45(1H, brs, H-2), 7.43(1H, dd, J = 7.9, 1.9 Hz, H-6), 6.95(1H, d, J = 7.9 Hz, H-5)]과 화합물 8 $[\delta_H$ 7.58(2H, o, H-2, 6), 6.86(1H, d, J = 8.7 Hz, H-5)]의 특징적인 방향족 수소 신호를 통해 벤젠고리 1,3,4-치환체를 유추하였으며, 화합물 7의 경우 알데하이드기의 특징적인 신호인 δ_H 9.75(1H, s, H-7)와 메톡시기에 해당하는 δ_H 3.92(3H, s, 3-OCH₃)의 신호를, 화합물 8에서는 메톡시기에 해당하는 δ_H 3.92(3H, s, 3-OCH₃)의 신호를 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 두 화합물 모두 벤젠고리 1,3,4-치환체에 해당하는 신호와 화합물 7에서는 알데하이드기(δ_C 193.03), 메톡시기(δ_C 56.57)에 해당하는 신호, 화합물 8에서는 카복실기(δ_C 169.59)와 메톡시기(δ_C 56.4)에 해당하는 신호를 확인하였다. HMBC 스펙트럼을 통해 화합물 7은 C-1 위치에 알데하이드기, C-3위치에 메톡시기가, 화합물 8은 C-1위치에 카복실기, C-3위치에 메톡시기가 결합된 것을 확인하였다. 이러한 결과를 참고문헌과 비교한 결과 화합물 7을 vanillin, 화합물 8을 vanillic acid으로 구조를 규명하였다.^{18,19)}

화합물 9, 10, 11은 positive ESI-Q-TOF-MS 및 negative ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 123.0445 $[M+H]^+$, m/z 137.0244 $[M-H]^-$, m/z 135.0446 $[M-H]^-$ 의 수치를 통해 각각 구조식 C₇H₆O₂, C₇H₆O₃, C₈H₈O₂로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 세 화합물 모두 공통적으로 수소 2개분의 J = 8.3-8.8 Hz를 지닌 특징적인 신호를 통해 벤젠고리 1,4-치환체를 유추하였으며, 화합물 9에서는 알데하이드기 $[\delta_H$ 9.77(1H, s, H-7)], 화합물 11에서는 아세틸기 $[\delta_H$ 2.53(3H, s, 7-CH₃)]에 해당하는 신호를 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 공통적으로 벤젠고리 1,4-치환체에 해당하는 신호를 확인하였으며, 화합물 9에서는 알데하이드기 $[\delta_C$ 192.97(C-7)], 화합물 10에서는 카복실기 $[\delta_C$ 168.75(1-COOH)] 그리고 화합물 11에서는 아세틸기 $[\delta_C$ 199.85(C-7), 26.4(7-CH₃)]에 해당하는 신호를 확인하였다. 따라서 세 화합물은 벤젠고리 C-1위치에 각각 알데하이드기, 카복실기 및 아세틸기가 결합되어 있으며, C-4위치에는 모든 화합물에서 하이드록실기가 결합된 구조로 유추하였다. 이러한 결과를 참고문헌과 비교한 결과 화합물 9를 *p*-hydroxybenzaldehyde, 화합물 10을 *p*-hydroxybenzoic acid, 화합물 11을 *p*-hydroxyacetophenone으로 구조를 규명하였다.^{20,21,22)}

화합물 12는 negative ESI-Q-TOF-MS에서 m/z 279.2321 $[M-H]^-$ 의 수치를 통해 구조식 C₁₈H₃₂O₂로 추정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼에서는 메틸렌기에 해당하는 중첩된 δ_H

1.30(14H, m, 4, 5, 6, 7, 15, 16, 17-CH₂)의 신호와 두 개의 이중결합에 해당하는 δ_H 5.33(4H, m, H-9, 10, 12, 13)의 신호를 확인하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 총 탄소 18개의 신호를 확인하였으며, 카복실기[δ_C 180.01(C-1)]와 두 개의 이중결합[δ_C 130.44(C-13), 130.25(C-9), 128.3(C-10), 128.13(C-12)]에 해당하는 신호를 확인하였다. 이를 통해 탄소수가 18개인 한 개의 카복실기와 두 개의 이중결합을 지닌 지방산으로 유추하였으며, 이러한 조건을 만족하는 지방산을 조사해본 결과 (9Z,12Z)-linoleic acid와 (9E,12E)-linoleic acid가 존재하는 것을 확인하였다. 참고문헌을 통해 (9Z,12Z)-linoleic acid[δ_C 27.3(C-8), 25.8(C-11), 27.3(C-14)]와 (9E,12E)-linoleic acid[δ_C 32.6(C-8), 35.7(C-11), 32.6(C-14)]를 비교해본 결과 ¹³C-NMR에서 이중결합에 인접한 탄소 C-8, C-11, C-14위치의 화학적 이동값에서 큰 차이를 보였다.^{23,24)} 측정을 통해 얻은 데이터[δ_C 27.43(C-8), 25.86(C-11), 27.41(C-14)]는 (9Z,12Z)-linoleic acid에 더 근접하며, 이러한 결과를 통해 화합물 **12**를 linoleic acid로 구조를 규명하였다.

당잔대(*A. stricta*)와 *Adenophora*속 식물에서 decursidin(**2**)과 D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid(**4**)는 처음으로 발견되었다. Decursidin(**2**)은 쿠마린 계열 성분으로 현재까지의 문헌에서는 미나리과(Apiaceae) 식물에서만 보고되었지만,^{10,11)} 같은 *Adenophora*속 식물인 *Adenophora axilliflora*에서 쿠마린인 (+)-praeruptorin A와 3'-angeloyl-4'-isovaleryl-(3'S,4'S)-cis-khellactone이 발견된 것으로 보아 decursidin(**2**)도 사삼에 충분히 존재할 수 있음을 시사하였다.²⁵⁾ D-1,2,3,4-Tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid(**4**)는 β-carboline계열 알칼로이드로서 구조적으로 아미노산인 트립토판과 유사하며, 신경활동을 조절하고 위장 펩타이드 호르몬의 방출 및 소화액 분비를 촉진하는 등의 역할을 담당하는 bombesin의 antagonist로서 보고되었다.^{14,26,27)}

결 론

당잔대(*Adenophora stricta*)의 뿌리 추출물을 컬럼크로마토그래피와 분광학적 기기분석법을 이용하여 methyl adenophorate, decursidin, L-tryptophan, D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid, vanillic acid 4-O-β-D-glucopyranoside, syringic acid 4-O-β-D-glucopyranoside, vanillin, vanillic acid, *p*-hydroxybenzaldehyde, *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-hydroxyacetophenone 및 linoleic acid를 분리·규명하였다. 이들 중 decursidin과 D-1,2,3,4-tetrahydronorharmane-3-carboxylic acid는 당잔대를 포함한 *Adenophora*속 식물에서 처음으로 규명되는 성분이다. 본 연구결과를 통해 당잔대와 다른 *Adenophora*속 식물간의 성분 비교와 향후 당잔대를 이용한 제품의 품질관리에 사용되는

성분자료로서 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국연구재단 중견연구지원사업(NRF-2017 R1A2B4003888) 및 바이로메드의 연구비지원을 통해 수행되었다.

인용문헌

1. 박종희 (2018) 천연물약품 백과, 356-358. 신일서적, 서울.
2. Tu, P. F., Xu, G. J., Yang, X. W., Masao, H. and Tsuneo, N. (1990) A triterpene from the roots of *Adenophora stricta* subsp. *sessilifolia*. *Jpn. J. Pharmacol.* **44**: 98-100.
3. Chohachi, K., Takashi, S., Yoshiteru, O., Hiroshi, H. and Chizuko, K. (1981) Structure of methyl adenophora and triphyllol, triterpenoids of *Adenophora triphylla* var. *japonica* roots. *Planta Med.* **42**: 268-274.
4. Yoon, Y. P., Lee, H. J., Lee, D. U., Lee, S. K., Hong, J. H. and Lee, C. J. (2015) Effects of lupenone, lupeol, and taraxerol derived from *Adenophora triphylla* on the gene expression and production of airway MUC5AC mucin. *Tuberc. Respir. Dis.* **78**: 210-217.
5. Kim, W. I., Zhao, B. T., Lee, J. H., Lee, D. U., Kim, Y. S., Min, B. S., Son, J. K. and Woo, M. H. (2014) Quantitative and classification analyses of lupenone and β-sitosterol by GC-FID in *Adenophora triphylla* var. *japonica* Hara. and *Codonopsis lanceolata*. *Nat. Prod. Sci.* **20**: 243-250.
6. Naoki, A., Makoto, N., Miwa, M., Kyoko, I., Masaru, Y., Haruhisa, K., Yukihiko, K., Watson, A. A., Nash, R. J. and Fleet, G. W. J. (2000) Polyhydroxylated pyrrolidine and piperidine alkaloids from *Adenophora triphylla* var. *japonica* (Campanulaceae). *Phytochemistry* **53**: 379-382.
7. 우미희 (2014) 한약재 품질표준화 연구사업단 자료집(사삼), 1-58. 식품의약품안전평가원.
8. Park, Y. K., Yoo, H. H., Baek, S. H., Lee, S. H., Kim, C. M., Lee, K. S., Park, M. K. and Park, J. H. (2003) 사삼의 품질 관리에 관한 연구. *생약학회지* **34**: 10-13.
9. Mulholland, D. A. and Nair, J. J. (1994) Triterpenoids from *Dysoxylum pettigrewianum*. *Phytochemistry* **37**: 1409-1411.
10. Kiyonori, S., Itiro, Y. and Isao, K. (1975) Studies on coumarins from the root of *Angelica decursiva* FR. et Sav. II. stereostructures of decursin, decursidin and other new pyranocoumarin derivatives. *Chem. Pharm. Bull.* **23**: 20-28.
11. Liu, R., Sun, Q., Shi, Y. and Kong, L. (2005) Isolation and purification of coumarin compounds from the root of *Peucedanum decursivum* (Miq.) Maxim by high-speed counter-current chromatography. *J. Chromatogr. A* **1076**: 127-132.
12. Fan, Y. C., Yue, S. J., Guo, Z. L., Xin, L. T., Wang, C. Y., Zhao, D. L., Guan, H. S. and Wang, C. Y. (2018) Phytochemical composition, hepatoprotective, and antioxidant

- activities of *Phyllodium pulchellum* (L.) Desv. *Molecules* **23**: 1361.
13. Bhat, B., Harrison, D. M. and Lamont, H. M. (1993) The biosynthesis of the mould metabolites roquefortine and aszonalenin from L-[2,4,5,6,7-²H₅]tryptophan. *Tetrahedron* **49**: 10663-10668.
 14. Iterbeke, K., Laus, G., Verheyden, P. and Tourwe, D. (1998) Side reactions in the preparation of 1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid. *Lett. Pept. Sci.* **5**: 121-123.
 15. Song, H. J., Liu, Y. X., Liu, Y. X., Huang, Y. Q., Li, Y. Q and Wang, Q. M. (2014) Design, synthesis, anti-TMV, fungicidal, and insecticidal activity evaluation of 1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid derivatives based on virus inhibitors of plant sources. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **24**: 5228-5233.
 16. Chemam, Y., Benayache, S., Marchioni, E., Zhao, M., Mosset, P. and Benayache, F. (2017) On-line screening, isolation and identification of antioxidant compounds of *Helianthemum ruficomum*. *Molecules* **22**: 239.
 17. Wolfram, K., Schmidt, J., Wray, V., Milkowski, C., Schlieemann, W. and Strack, D. (2010) Profiling of phenylpropanoids in transgenic low-sinapine oilseed rape (*Brassica napus*). *Phytochemistry* **71**: 1076-1084.
 18. Chung, C. P., Hsia, S. M., Lee, M. Y., Chen, H. J., Cheng, F., Chan, L. C., Kuo, Y. H., Lin, Y. L. and Chiang, W. (2011) Gastroprotective activities of adlay (*Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf) on the growth of the stomach cancer AGS cell line and indomethacin-induced gastric ulcers. *J. Agric. Food Chem.* **59**: 6025-6033.
 19. Nishanbaev, S. Z., Bobakulov, K. M., Abdullaev, N. D. and Sham'yanov, I. D. (2015) Phenolcarboxylic acids from *Quercus robur* growing in Uzbekistan. *Chem. Nat. Compd.* **51**: 537-539.
 20. Zhao, N., Yang, G., Zhang, Y., Chen, L. and Chen, Y. (2016) A new 9,10-dihydrophenanthrene from *Dendrobium moniliforme*. *Nat. Prod. Res.* **30**: 174-179.
 21. Yuan, X., Wen, H., Cui, Y., Fan, M., Liu, Z., Mei, L., Shao, Y., Wang, Y. and Tao, Y. (2017) Phenolics from *Lagotis breviflora* Maxim. *Nat. Prod. Res.* **31**: 362-366.
 22. Seitimova, G. A., Eskalieva, B. K., Burasheva, G. S., Choudhary, M. I. and Adhikari, A. (2017) Polyphenols from several psammopelitalophytes. *Chem. Nat. Compd.* **53**: 375-376.
 23. Kim, H. J., Kim, H. M., Ryu, B., Lee, W. S., Shin, J. S., Lee, K. T. and Jang, D. S. (2016) Constituents of PG201 (Layla), a multi-component phytopharmaceutical, with inhibitory activity on LPS-induced nitric oxide and prostaglandin E₂ productions in macrophages. *Arch. Pharm. Res.* **39**: 231-239.
 24. Johns, S. R., Leslie, D. R., Willing R. I. and Bishop, D. G. (1977) Studies on chloroplast membranes. I. ¹³C chemical shifts and longitudinal relaxation times of carboxylic acids. *Aust. J. Chem.* **30**: 813-822.
 25. Du, S. J., Pierluigi, G. and Giancarlo, J. (1986) Constituents of shashen (*Adenophora axilliflora*). *Planta Med.* **4**: 317-320.
 26. Cai, R. Z., Radulovic, S., Pinski, J., Nagy, A., Redding, T. W., Olsen, D. B. and Schally, A. V. (1992) Pseudononapeptide bombesin antagonists containing C-terminal Trp or Tpi. *Peptides* **13**: 267-271.
 27. Radulovic, S., Cai, R. Z., Serfozo, P., Groot, K., Redding, T. W., Pinski, J. and Schally, A. V. (1991) Biological effects and receptor binding affinities of new pseudononapeptide bombesin/GRP receptor antagonists with N-terminal D-Trp or D-Tpi. *Int. J. Pept. Protein Res.* **38**: 593-600.
- (2019. 5. 3 접수; 2019. 5. 31 심사; 2019. 6. 12 게재확정)