

Angelica속 생약의 정유 성분에 대한 연구 (II).

고본의 정유 성분

김 현 수 · 지 형 준

서울대학교 생약연구소

Studies on Essential Oils of Plants of *Angelica* Genus in Korea (II).

Essential Oils of the Root of *Angelica tenuissima*

Hyun Soo Kim and Hyung-Joon Chi

Natural Products Research Institute, Seoul National University,

Seoul 110-460, Korea

Abstract—In continuation of our studies on essential oils of *Angelica* genus(Umbelliferae), We report on the components of essential oils obtained from the root of *Angelica tenuissima* Nakai(藥本). Oils were obtained from the dried roots by steam distillation and fractionated by column chromatography. Each isolate or fraction was identified by GC, GC-MS and spectral analysis. Essential oils of the root of *A. tenuissima*(Gaoben) were found to contain α -pinene, camphene, β -pinene, myrcene, α -phellandrene, Δ -3-carene, *p*-cymene, limonene, γ -terpinene, terpinolene, 4-vinylguaiaicol, γ -elemene, one aromatic compound, three unidentified sesquiterpene alcohols, butylidenephthalide, senkyunolide and *Z*-ligustilide which was the most abundant compound comprising 75% of the whole oil. Also butylphthalide and hydroxybutylidenephthalide were tentatively identified.

Keywords—*Angelica tenuissima* • Umbelliferae • α -pinene • camphene • β -pinene • myrcene • α -phellandrene • Δ -3-carene • *p*-cymene • limonene • γ -terpinene • terpinolene • 4-vinylguaiaicol • γ -elemene • *Z*-butylidenephthalide • senkyunolide • *Z*-ligustilide • butylphthalide • hydroxybutylidenephthalide

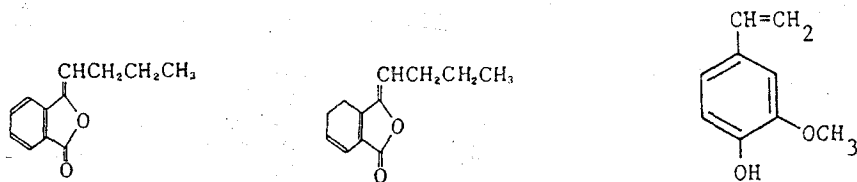
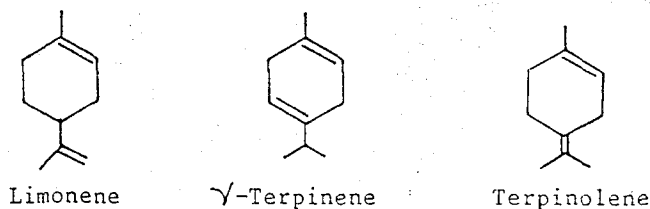
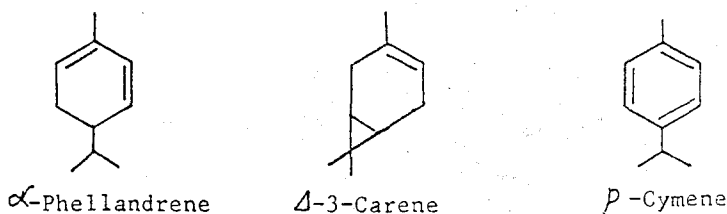
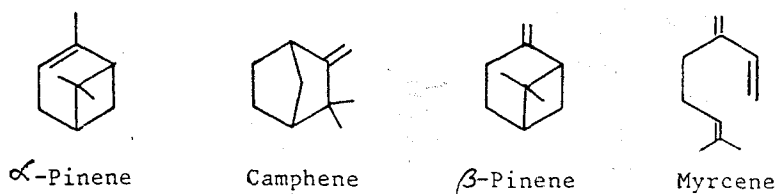
전보¹⁾에 이어 한국산 *Angelica*속 생약중 고본 *Angelica tenuissima* Nakai (= *Ligusticum tenuissimum* Kitagawa) 뿌리의 정유 성분에 관한 연구를 실시 하였다.

고본은 미나리과에 속하는 다년생 초본으로서 우리나라 산지에 자생 또는 재배되며 국내 한약 시장에서는 고본(藥本)과 식고본(植藥本)으로 구

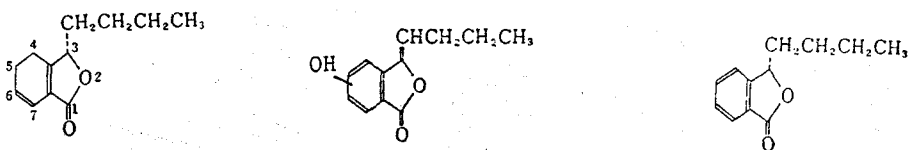
별하고 있으나 그 기원식물은 같다.¹⁾ 한방에서는 주로 감기, 두통 및 신경통의 치료를 위하여 배합되는 한약재이다.²⁾ 그 화학 성분으로서는 과실에서 coumarin계인 iso-imperatorin, prangolarin 등이 단리되어있으나³⁾ 정유성분으로서는 당고본(唐藥本) *Ligusticum sinense* Oliver의 정유 중 3-butylphthalide와 cnidilide가 주성분으로 함유되어 있음이 보고되어 있다.⁴⁾

저자들은 고본의 정유성분을 분석하기 위하여

제 1 보 : 지형준 · 김현수, 생약학회지, 19(4), 239-247 (1988).



z-Butyridenephthalide(T-2) *z*-Ligustilide (T-3) 4-Vinyl guaiacol(T-4)



Senkyunolide (T-5) Hydroxybutyridenephthalide(T-6) Butylphthalide

Chart I. Identified compounds of essential oil of the root of *Angelica tenuissima*.

전보¹⁾와 같은 방법으로 고본 뿌리를 수증기 증류하여 정유를 얻고 이를 column chromatography 법으로 물질을 단리하고 GC, GC-MS 및 분광학적 방법을 사용하여 각 성분을 동정하였다.

실험결과 고본의 뿌리의 정유 성분으로서 limonene을 비롯한 10종의 monoterpene들(Table I)과 γ -elemene등을 동정하였고 4-vinylguaiacol을 단리 동정하였으며 주요성분으로서 phthalide계

인 *Z*-ligustilide, *Z*-butyridenephthalide, senkyunolide등을 단리 동정하였으며 hydroxybutyridenephthalide는 단리하여 추정하였고 이외에 1종의 aromatic compound와 3종의 sesquiterpene alcohol들도 단리하여 그 구조를 추정중이며 butylphthalide, α -elemene, α -farnesene, β -farnesene으로 추정되는 sesquiterpene들이 함유되어 있음을 밝혔다(Table II).

실험 방법

시약 및 기기, 추출, 주요성분의 정량방법들은 전보¹⁾와 같다.

GC 및 GC-MS에 의한 분석: 고본에서 얻은 정유를 GC를 하고 (Fig. 1) 같은 조건에서 GC-MS를 하여 전보¹⁾에서와 같은 방법으로 표준품과 co-injection하고 그 mass spectrum을 비교하여 각 물질을 동정하였다(Table I). 그외는 mass spectrum을 문헌치⁵⁾와 비교하여 일치하는 것으로 그 물질을 추정하였다.

정유의 분리: 정확히 감별한 시판품을 세절한 고본 1.8 kg을 수증기 증류하여 얻은 정유 약 5.7 g을 Scheme 1과 같이 silica gel column chromatography (Kiesel gel 60, Merck Art. 7734) 및 preparative-TLC(Kiesel gel 60 GF 254, Merck Art. 7730)를 반복하여 실시하였다. 먼저 n-hexane으로 column chromatography를 하여 fr. I을 1.2 g 얻고 이어 용매 b, c, d로 gradient elution하여 fr. II~VII을 각각 625 mg, 2.5 g, 320 mg, 60 mg, 50 mg, 110 mg씩 얻었다. Fr.

I은 monoterpene을 주로 함유한 비극성 분획으로서 GC 및 GC-MS에 의한 분석으로 그 monoterpene들을 동정하였다(Table I). Fr. II~VII로부터는 용매 a, d, e, g, h들을 사용하여 column 및

Table I. Some mass spectral characteristics of monoterpenes in the root of *Angelica tenuissima*⁵⁾

Peak number	Monoterpene	M ⁺	Distinctive ions ^{b)} (% of base peak)
1	α -Pinene	136	93(100)
2	Camphene	136	93(100)
3	β -Pinene	136	93(100)
4	Myrcene	136	
5	α -Phellandrene	136	93(100)
6	<i>A</i> -3-Carene	136	
7	<i>p</i> -Cymene	134	119(100)
8	Limonene	136	68(100)
9	γ -Terpinene	136	
10	Terpinolene	136	

a) GC: OV-101 (25 m) Capillary column

b) GC-MS Instrument: Hewlett-Packard 5985 B GC-MS system, source temp: 200°, electron energy: 70eV, electron multiplier: 2000V

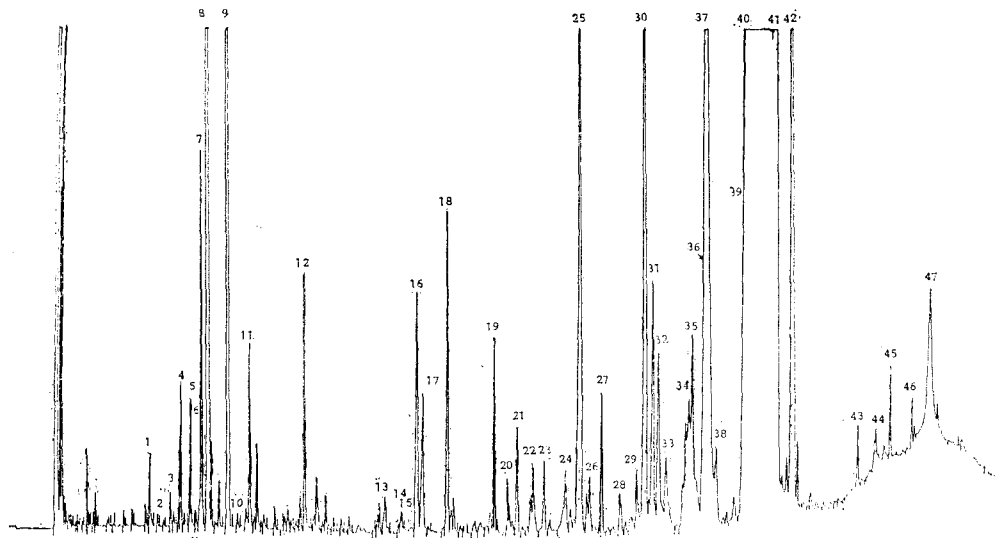
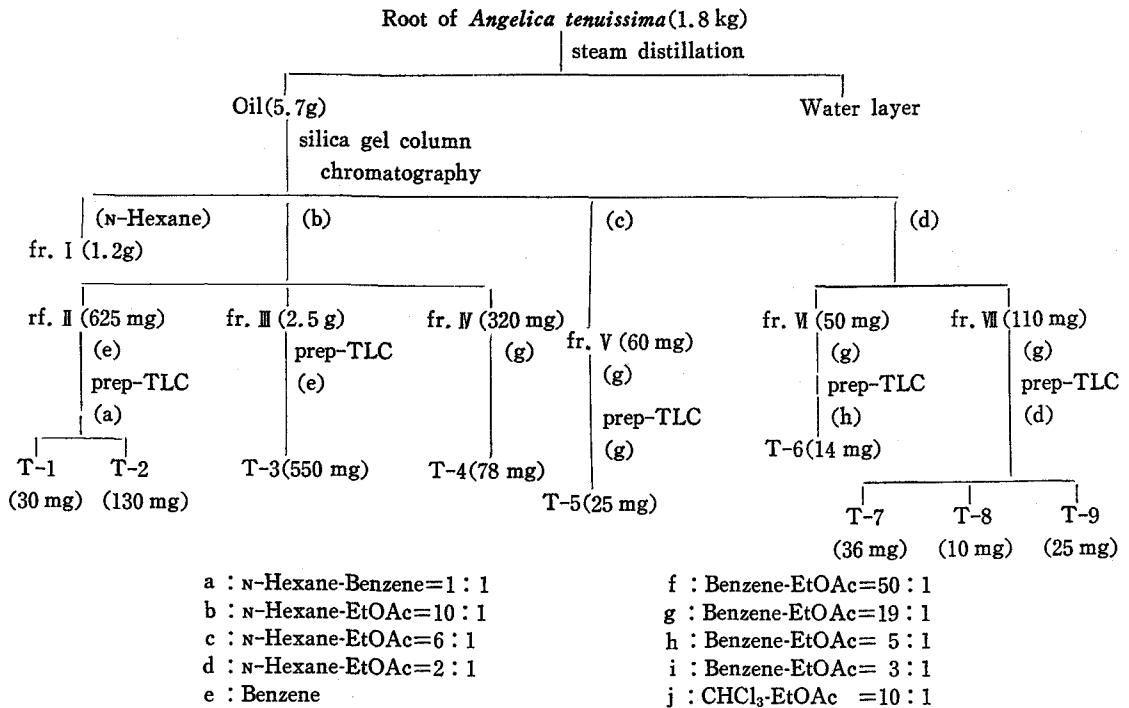


Fig. 1. GC chromatogram of essential oil of the root of *Angelica tenuissima*.

Column: OV-101 Fused silica capillary column (0.2 mm i.d. × 25 m). Temp.: 75° (5 min), rate 3°/min until 25 min, 2°/min after 25 min, 5°/min after 40 min, 10°/min after 45 min until 280°. Carrier gas flow rate: Helium, μ =13.7 cm/sec (linear velocity). Inj. temp.: 280°. FID temp.: 300°.



Scheme 1. Fractionation and isolation of substances from the root of *Angelica tenuissima*

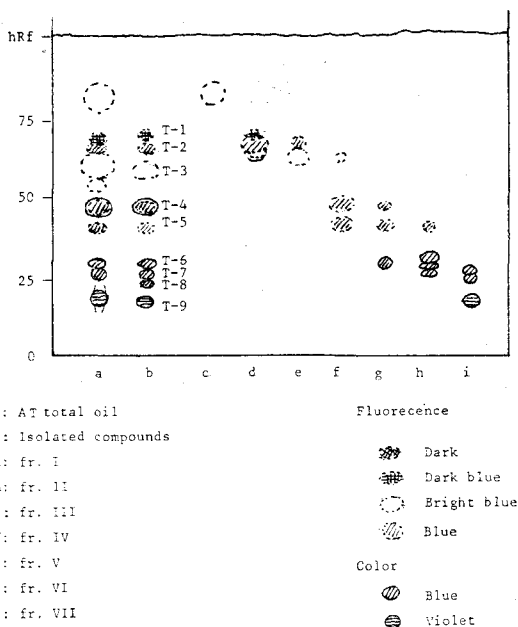


Fig. 2. TLC chromatogram of essential oil of the root of *A. tenuissima* (AT).

Plate: silica gel 60 F 254
 Developing solvent: benzene-EtOAc=19 : 1
 Detection: anisaldehyde-sulphuric acid,
 UV (365 nm)

prep-TLC를 반복하여 T-1~9의 단일 물질들을 얻었다. 각 물질의 정제는 GC상에서 단일로 peak될때 까지 하였고 그 mass spectrum은 각각을 GC-MS하여 얻었다. 이들의 TLC chromatogram은 Fig. 2와 같다.

실험 결과 및 고찰

정유의 유출량을 측정하기 위한 실험에서 증류시작 12시간 이내에 16시간 동안 증류하여 얻은 총 정유량의 80% 이상이 얻어지므로 총정유를 얻기 위한 증류시간을 20시간 이내로 하였다 (Fig. 3).

총 정유의 함량은 건조 중량당 0.37%(W/W) (SD=±0.08%, n=3)이었고 비극성 정유와 극성 정유의 함량비는 1 : 3이었다.

정유의 주성분 정량 : 고본에서 얻은 정유의 주성분은 ligustilide가 총 정유의 75%에 달했다.

GC 및 GC-MS에 의한 분석 : Monoterpene으로서 α -pinene을 비롯한 10종이 동정되었다. (Table I).

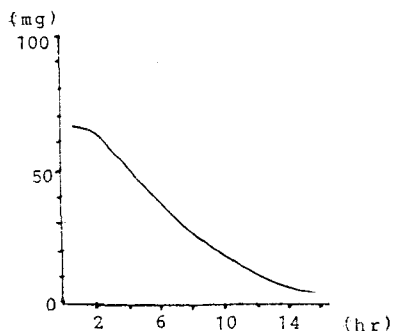


Fig. 3. Diagram of distillation volume in elapsed time (*A. tenuissima*).

T-2의 구조 : T-2은 무색 유상물질로서 TLC 상에서 UV에 의해 진한 청색형광을 나타낸다 (용매 g, $R_f=0.65$).

IR spectrum에서 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 에 carbonyl group에 의한 강한 흡수가 나타나며 mass spectrum에 의해 분자량이 188인 phthalide계 물질로 추정하였고 그중 butylidene 형에는 C-3에 2중 결합이 존재하는 butylidenephthalide, ligustilide 등이 속하는데 butylidene 형에서는 allyl 위치에서 시작되어 탈 ethyl화가 일어나므로 m/z 159가 base peak로 나타난다. 또한 m/z 77, 59와 IR spectrum의 $1685, 1610\text{ cm}^{-1}$ 등으로 aromatic ring의 존재를 추정하였다. NMR spectrum에서 0.99 ppm에 methyl group이 triplet으로, 1.52, 2.46 ppm에 side chain의 Hb, Hc가 multiplet으로 나타나고 5.63 ppm에 Hd가 $J=7.7\text{ Hz}$ 의 triplet으로 나타난다. 또한 7.63과 7.89에는 aromatic proton이 나타난다. 이 물질은 그 mass spectrum이 문헌의 butylidenephthalide와 일치하는데 Z-form인지 E form인지를 확인하기 위해 CMR을 측정했을 때 Cd가 109.4 ppm에 나타나는 Z-form임을 알 수 있었다. T-2는 spectral data가 문헌과 일치하였으므로 Z-butylidenephthalide로 동정하였다.⁶⁾

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm : 260, 269, 312; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Neat}}$ cm^{-1} : 1780(C=O), 1685, 1610(aromatic), 990, 760, 690; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 0.99(3H, t, $J=6.7\text{ Hz}$, Ha), 1.52(2H, m, Hb), 2.46

(2H, m, $J=7.5, 6.9\text{ Hz}$, Hc), 5.63(1H, t, $J=7.7\text{ Hz}$, Hd), 7.63, 7.89(aromatic H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 167.1(C-1), 145(C-3a), 139.8(C-3), 134.09(C-5), 129.28(C-6), 125.2(C-7), 119.57(C-4), 109.2(Cd), 27.76(Cc), 22.48(Cb), 13.67(Ca); MS $m/z(\%)$: 188(M^+ , 18), 159($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 100), 131(159-CO, 30), 103(131-CO, 26), 77(103- C_2H_5 , 23).

T-3의 구조 : T-3은 담황색 유상물질이며 TLC 상에서 주 spot로서 UV에 의해 밝은 청색형광을 나타낸다.

IR spectrum에서 1780 cm^{-1} 에 carbonyl group에 의한 강한 흡수가 나타나며 mass spectrum에서 분자량이 190이며 여기서 ethyl group이 떨어진 m/z 161이 강하게 나타나고 여기서 carbonyl group이 떨어진 m/z 133, 105들로 보아 역시 phthalide 계로 추정하였다. 이와 같은 제 분광학적 성상들이 ligustilide와 일치하였으므로 configuration을 밝히기 위해 CMR을 측정할 결과 Cd가 112.56 ppm에 나타나는 것을 비롯하여 Z-form의 문헌치와 일치하였으므로 T-3은 Z-ligustilide로 동정하였다.⁸⁾ T-3는 고분의 정유층 GC상에서 주 peak로서 나타난다 (Fig. 1).

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm : 210, 282, 324; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Neat}}$ cm^{-1} : 1760(lactone C=O), 1670, 1625(conjugated C=C), 1270(-C-O-C-), 960, 700; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 0.93(3H, t, $J=7.45\text{ Hz}$, Ha), 1.53(2H, m, H-b), 2.51(6H, m, Hc, H-4, H-5), 5.20(1H, t, $J=8\text{ Hz}$, Hd), 6.03(1H, m, H-6), 6.28(1H, d, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 128.63(C-3a), 146.99(C-3), 129.87(C-6), 123.91(C-7a), 116.98(C-7), 112.56(Cd), 28.08(Cc), 22.32(Cb and C-4 or C-5), 18.45(C-4 or 5), 11.62(Ca); MS $m/z(\%)$: 190(M^+ , 50), 161($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 94), 133(161-CO, 20), 105(133-CO, 58), 77(105- C_2H_4 , 32), 78(105- C_2H_3 , 28)

T-4의 구조 : T-4는 TLC상에서 자줏빛으로 정색되며 UV에 의해 진한 청색형광을 나타낸다. 이는 그 spectral data가 참당귀에서 분리한 4-vinylguaiacol과 일치하였으므로 4-vinylguaiacol로 동정하였다.⁹⁾

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 214, 265; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOH}}$ nm: 215, 291.5; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$: 3.91 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 5.11(1H, dd, $J=10.74, 0.93$ Hz, $-\text{CH}_x=\text{C}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{Hb} \\ \text{Ha} \end{smallmatrix}\right\rangle$), 5.57 (1H, dd, $J=17.54, 0.96$ Hz, $-\text{CH}_x=\text{C}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{Hb} \\ \text{Ha} \end{smallmatrix}\right\rangle$), 6.65(1H, dd, $J=17.56, 10.75$ Hz, $\text{CH}_x=\text{C}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{Hb} \\ \text{Ha} \end{smallmatrix}\right\rangle$), 6.88, 6.94(3H, m, aromatic H); MS $m/z(\%)$: 150(M^+ , 100), 135(M^+-CH_3 , 92.7), 107(135-CO, 30), 77(27.5).

T-5의 구조: T-5는 TLC상에서 UV에 의해 청색형광을 나타낸다 MS spectrum에서 분자량이 192이고 IR spectrum에서 1760 cm^{-1} 에 carbonyl group에 의한 강한 흡수 band와 1655, 1610 cm^{-1} 에 C=C의 band가 나타나는 것으로 보아 phthalide 계임을 추정할 수 있었으며 mass spectrum의 pattern에서 senkyunolide와 일치하였고 NMR spectrum도 문헌치와 일치하였으며 T-5를 실온에 1주간 방치하면 문헌에서와 같이 거의 butylphthalide(M^+ , 190)로 변화됨을 알았다. 따라서 T-5는 butylphthalide에 수소가 2개 더 있는 senkyunolide와 spectral data가 일치하였으므로 senkyunolide로 동정하였다.⁷⁾

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 210, 279.5; IR $\nu_{\max}^{\text{Neat}} \text{cm}^{-1}$: 1760 (C=O), 1655, 1610 (C=C); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$: 0.90(3H, t, Ha), 1.56(2H, m, Hb), 2.47(6H, brs, H-4, H-5, Hc), 4.90(1H, dd, $J=7.3$ Hz, H-3), 5.89(1H, m, H-6), 6.21 (1H, d, $J=9.75$ Hz, H-7); MS $m/z(\%)$: 192 (M^+ , 50), 135($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$, 22), 107(135-CO, 100), 79(107-CO, 20).

T-6의 구조: T-6은 TLC상에서 UV에 의하여 밝은 청색형광을 나타내며 mass spectrum에서 분자이온 peak인 m/z 204에서 ethyl group이 떨어진 m/z 175가 base peak로 나타나고¹⁰⁾ carbonyl 이 하나씩 떨어진 m/z 147과 m/z 119등으로 보아 phthalide로 추정하였다. 또한 mass pattern 으로부터 butylidenephthalide에 hydroxyl group 이 하나 치환된 것을 알 수 있으며 spectral data 에 의해 hydroxybutylidene phthalide로 추정된다.

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 226, 265.5, 333, 338; UV

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH+NaOAc}}$ nm: 215, 230, 265.5, 377; IR $\nu_{\max}^{\text{Neat}} \text{cm}^{-1}$: 3450(OH), 1750(C=O), 1690, 1620, 1600(aromatic); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$: 0.98(3H, t, $J=7.36$ Hz, Ha), 1.53(2H, m, Hb), 2.45(2H, m, $J=7.43$ Hz, Hc), 5.66(1H, t, $J=7.7$ Hz, Hd); MS $m/z(\%)$: 204(M^+ , 22.4), 175($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$, 23.8), 147(175-CO, 22), 120 (12), 119($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-2\text{CO}$, 12.4), 93($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5-2\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_2$, 2), 92($\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_2$, 10.2), 91(15.5), 77(2.6), 65(9.7), 63(9.5), 55(13.6).

T-1의 구조: T-1은 TLC상에서 UV에 의해 진한 암색 형광을 나타내며 mass spectrum에서 분자량이 162이며 m/z 105, 77등의 aromatic ring 을 추정할 수 있다. 또한 spectral data로 볼 때 *o*-, *p*-위치가 치환되어 있고 carbonyl group이 존재하는 aromatic compound로 추정된다.

IR $\nu_{\max}^{\text{Neat}} \text{cm}^{-1}$: 1740, 1690(C=O), 1595(C=C); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$: 1.26, 5.35(m, $\text{C}=\text{CH}$), 7.48, 8.02 (dd, A_2X_2 system, aromatic H); MS $m/z(\%)$: 162(M^+ , 16), 135(4), 133(9), 120(52), 105(133-CO, 100), 77(105-CO, 48).

T-7, 8 및 9의 구조: T-7과 T-8은 TLC 상에서 청색으로 발색되며 m/z 220의 분자량을 가진다. T-7은 mass pattern이 caryophyllene oxide¹¹⁾ 와 일치하며 당귀에서 분리한 G-5와 TLC, GC 및 spectral data가 일치하는 sesquiterpene alcohol로 추정된다. T-8도 T-7과 거의 같은 mass pattern을 가진 sesquiterpene alcohol로 추정된다. T-9는 TLC 상에서 보라색으로 정색되며 분자량 222인 sesquiterpene alcohol임을 알 수 있으며 그 mass pattern은 ledol과 일치하나¹²⁾ 그 구조를 추정중이다.

T-7의 성상

IR $\nu_{\max}^{\text{Neat}} \text{cm}^{-1}$: 3380, 3040, 1020(-OH), 1640, 890($-\text{C}=\text{CH}_2$), 870, 1260, 1130, 1098(C-O-C), 910, 800; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) \delta$: 1.06, 1.28(6H, s, *tert*- CH_3), 1.69(3H, m, $-\text{CH}_3$), 4.60 (1H, m, OH); MS $m/z(\%)$: 220(M^+), 205(M^+-CH_3), 197, 177(205-CO), 159, 147, 131, 119,

Table II. Constituents of essential oil of the root of *Angelica tenuissima*

Peak No. ^{a)}	Components	M ⁺	Distinctive ions ^{b)} (% of base peak)	Evidence for identification
15	4-Vinylguaiacol(T-4)	150	150(100), 135(92.7)	UV, IR, NMR, GC-MS
18	T-1	162	135, 120, 105, 77	UV, IR, NMR
25	γ -Elemene	204	93(100), 121	GC, MS
26	α -Farnesene*	204	40(100), 93, 69, 105	MS
27	(t)- β -Farnesene*	204	40(100), 69, 93, 161	MS
28	Sesquiterpene	204		MS
29	α -Elemene	204	40(100)	MS
30	Sesquiterpene alcohol(T-7)	220	91(100), 205, 187, 177	UV, IR, NMR, GC-MS
31	Sesquiterpene alcohol(T-9)	222	43(100)	UV, IR, NMR, GC-MS
32	Sesquiterpene	204	41(100), 91, 107	MS
35	Butylphthalide*	190	133(100), 105, 77	MS
36	Sesquiterpene alcohol(T-8)	220	43(100), 205, 202, 187	UV, IR, NMR, GC-MS
37	Z-Butylidenephthalide (T-2)	188	159(100), 131	UV, IR, NMR, CMR, GC-MS
38	Senkyunolide(T-5)	192	135, 107	UV, IR, NMR, GC-MS
39	Hydroxybutylidene-phthalide (T-6)	204	175(100), 162	UV, IR, NMR, GC-MS
40	Z-Ligustilide(T-3)	190	161, 148, 133, 105	UV, IR, NMR, CMR, GC-MS

a), b) : Refer to Table I. * Tentatively identified

105, 91, 79, 55, 43(100).

T-8의 성상

MS m/z (%) : 220(M⁺), 205(M⁺-CH₃), 187, 177, 159, 147, 133, 119, 105, 91, 77, 67, 55, 43(100)

T-9의 성상

IR ν_{\max}^{Neat} cm⁻¹ : 3350, 1080(OH), 1460, 1360 (methylene); ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ : 0.87, 0.76, 0.98, 1.01, 1.10(each 3H, s, -CH₃), 5.3 (1H, m, -C=C-H); MS m/z (%) : 222(M⁺), 204, 189, 175, 161, 147, 109, 69, 43(100)

이상과 같이 고본의 정유 성분으로서 참당귀에서 이미 단리한¹⁾ 4-vinylguaiacol을 단리 동정하였고 1종의 aromatic compound와 3종의 sesquiterpene alcohol 류는 단리하여 그 구조를 추적중이다. GC 및 GC-MS에 의해서 limonene을 비롯한 10종의 monoterpene들과 γ -elemene을 동정하였고 α -elemene, α -, (t)- β -farnesene 등은 추정하였다. 특히 고본의 주성분인 Z-ligustilide (75%)를 비롯하여 butylidenephthalide, senkyunolide등을 단리 동정하였고 hydroxybutylidene

phthalide는 단리하여 추정하였으며 GC-MS에 의해 butylphthalide도 추정하였다. 이는 일당귀(日當歸) *Angelica acutiloba*(=*Ligusticum acutilobum*)¹³⁾, 중국당귀(中國當歸) *Angelica sinensis*¹⁴⁾, 중국산 구당귀(玖當歸) *Levisticum officinalis*¹³⁾ 및 당고본(唐藁本) *Ligusticum sinense*의 정유성분⁴⁾과 비슷한 phthalide계 화합물들로서 다른 한국산 *Angelica*속 식물인 참당귀, 강활, 바다나물에서는 발견함수 없었으므로 고본은 그 기원을 *Ligusticum*속 식물로 하는것이 타당하리라 사료된다. 한편 고본은 일천궁(日川芎) *Cnidium officinale* Makino의 phthalide계 성분들⁷⁾과도 비슷한데, 위의 소견은 일천궁을 *Ligusticum wallichii* Franch로 함이 옳다는 주장을 식물화학적으로 뒷받침해 주는 것이라고 생각된다.

〈1989년 2월 8일 접수 : 2월 28일 수리〉

문 헌

1. 중국 위생부 약전위원회 : 중국약전 I, p.342 (1985).
2. 약품식물학 자론, 진명출판사, 서울, p.413 (1980).

3. 유경수·육창수·김종우 : 생약학회지 2, 87 (1971).
4. Yasushisa, S., Masako, O., Akira, U., Mitsuo, U. and Seigo, F.: *Yakugaku Zasshi* 90, 344 (1970).
5. Stenhagen, E., Abrahamsson S. and McLafferty F.W.: *Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York(1974).
6. Gijbels, M. J.M., Scheffer, J. J.C. and Svendsen, A.B.: *Planta Medica* supplement, 41(1980).
7. Yamagishi, T. and Kaneshima, H.: *Yakugaku Zasshi* 97, 237(1977).
8. Gijbels, M.J.M., Scheffer, J.J.C. and Svendsen A.B.: *Planta Medica* 44, 207(1982).
9. Philip, E. S. and Manuel, G.M.: *Mass Spectro. Rev.* 4, 397(1985).
10. Baronnat, M.P., Kaouadji, M. and Mariotte, A. M.: *Planta Medica* 50, 105(1984).
11. Mitsui, S., Kobayashi, S. Nagahori, H. and Ogiso, A.: *Chem. Pharm. Bull.* 24, 2377(1976).
12. Pakrashi, S.C., Ghoshdastidari, P.P., Chakrabarty, S. and Achari, B.: *J. Org. Chem.* 45, 4765 (1980).
13. Mitsuhashi, E. *Chem. Pharm. Bull.* 11, 1317 (1963).
14. Tao, J., Ruan, Y., Mei, Q., Liu, S., Tain, Q., Chen, Y., Zhang, H. and Duan, Z.: *Yaoxue Xuebao* 19, 561(Ch) (1984); [C.A., 101, 183814 q(1984)].