

芍藥의 成分研究 (2). Phenol성 물질 및 關聯化合物들의 분리

김주선 · 김윤정 · 이주영 · 강삼식*

서울대학교 약학대학, 천연물과학연구소

Phytochemical Studies on *Paeoniae Radix* (2) - Phenolic and Related compounds

Ju Sun Kim, Yoon Jung Kim, Joo Young Lee, and Sam Sik Kang*

Natural Products Research Institute and College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract – From the 70% EtOH extract of *Paeonia lactiflora* roots (Paeoniaceae), fourteen phenolic and related compounds were isolated. They were identified as α -tocopherol (1), dioctylphthalate (2), α -tocospiro B (3), paeonol (4), 3,3'-di-*O*-methyllellagic acid (5), 3,4'-di-*O*-methyllellagic acid (6), benzoic acid (7), aromadendrin (8), *p*-hydroxybenzoic acid (9), (+)-catechin (10), gallic acid (11), nicotinamide (12), methyl gallate (13) and 1,2,3,4,6-penta-*O*-galloyl- β -D-glucose (14) by spectroscopic methods. Among these compounds, 1-3, 5, 6, 8 and 12 were isolated for the first time from this plant.

Key words – *Paeonia lactiflora*, Paeoniaceae, phenolic and related compounds

전보¹⁾에서 작약(*Paeonia lactiflora* Pall.)의 극성분획으로부터 분리한 paeoniflorin을 비롯한 10종의 monoterpene glucoside의 분리 및 확인에 관한 연구결과를 보고하였다. 지금까지 작약의 과실로부터 다수의 탄닌성분들이 보고²⁾된 바 있으나 약용부위인 뿌리로부터 분리된 phenol성 화합물 및 관련 화합물로는 paeonol, benzoic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, gallic acid, methyl gallate, 1,2,3,4,6-penta-*O*-galloylglucose³⁻⁶⁾ gallotannin,⁷⁾ 2-methoxy-(5*E*)-propenyl phenol- β -vicianoside⁸⁾, flavonoid계통의 (+)-catechin^{3,5)} 등의 화합물들이 보고되었다. 이들 화합물 중 paeonol,⁹⁻¹²⁾ 1,2,3,4,6-penta-*O*-galloylglucose^{9,13,14)} 및 gallotannin¹⁵⁾ 등에 관한 많은 활성연구¹⁶⁾ 결과들이 보고된 바 있다. 계속적인 연구결과로 작약으로부터 분리한 페놀성 성분 및 관련 화합물들에 관한 연구결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 – 본 실험에 사용한 작약은 2005년 5월, 서울 제기동 아산건재약업사에서 경북 의성산 작약 약 20 kg을 구입하여 사용하였다. 본 시료는 동국대학교 한의과대학 이

제현 교수가 감정을 하였으며, 표본(LJH 2005-12)은 동국대학교 한의과대학에 보관되어 있다.

기기 및 시약 – 선광도는 Jasco P-1020 polarimeter를 사용하여 측정하였다. UV는 Hitachi U-3010를 사용하였으며, IR은 Jasco FT/IR-5300을 사용하여 측정하였다. NMR은 Varian Gemini 2000 (300 MHz) 또는 Bruker Avance-500 (500 MHz) spectrometer를 사용하여 측정하였으며, EI-MS는 Hewlett-Packard 5989B GC/MS, FAB-MS는 Jeol JMS-700 high resolution mass spectrometer를 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Merck의 Kieselgel 60 (no. 7734 또는 7729)을, 역상크로마토그래피는 Merck의 LiChroprep RP-18을 사용하였다. Gel 여과는 Sephadex LH-20 (Pharmacia) 또는 MCI gel (Mitsubishi Chem. Corp., CHP20P, 75~150 μ)을 사용하였다. TLC plate는 Merck의 Kieselgel 60F₂₅₄ 또는 RP-18_{254S} precoated plate를 사용하였다.

추출 및 분리 – 구입한 작약 18 kg을 분쇄기로 분쇄한 후 70% EtOH로 70~80°C에서 3시간씩 5회 추출하여 70% EtOH 엑스 2,642 g을 얻었다. 이를 H₂O (20 l)로 현탁시켜 동량의 CH₂Cl₂를 가하여 진탕 방치하여 얻어진 CH₂Cl₂ 분획을 농축하여 *n*-hexane-MeOH-H₂O=10:9:1의 비로 혼합한 용매를 가한 후 진탕 방치하여 *n*-hexane 분획 (83.5 g)을 얻고 90% MeOH층은 농축하여 90% MeOH 분획 (78.4 g)

*교신저자(E-mail): sskang@snu.ac.kr
(FAX): 02-743-3323

을 얻었다. CH_2Cl_2 분획 후 수층에 동량의 EtOAc를 가하여 진탕 방치하여 EtOAc 분획 (300.0 g)을 얻고, 수층에 다시 동량의 *n*-BuOH을 가하여 진탕 방치하여 *n*-BuOH 분획 (680.1 g)을 얻었으며, 수층을 농축하여 H_2O 분획 (1,500 g)을 얻었다.

n-Hexane 분획 (83.5 g)에 대하여 *n*-hexane-EtOAc (gradient)의 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하였다. 이로부터 얻은 소분획 H-39 (215 mg)를 silica gel (no. 7729) column에 걸여 *n*-hexane-acetone (10:0.1 → 1:1)으로 용출시켜 얻은 소분획 H-39-14 (140 mg)를 다시 RP-18 column에 걸고 MeOH로 용출시켜 얻은 소분획 H-39-14-3으로부터 화합물 1 (65 mg)을 얻었으며, 소분획 H-39-15 (18 mg)를 다시 RP-18 column에 걸고 MeOH로 용출시켜 화합물 2 (4 mg)를 얻었다. 소분획 H-40 (15 mg)을 RP-18 column에 걸고 MeOH로 용출시켜 얻은 소분획 H-40-01 (10 mg)을 다시 silica gel (no. 7729) column에 걸여 *n*-hexane- CH_2Cl_2 (10:3 → 10:5)으로 용출시켜 화합물 3 (6 mg)을 얻었다. 또한 소분획 H-47 (540 mg)도 마찬가지로 silica gel (no. 7729) column에 걸고, *n*-hexane-acetone (100:3)으로 용출시켜 얻은 소분획 H-47-5 (270 mg)를 silica gel (no. 7729) column에 걸고 *n*-hexane- CH_2Cl_2 (100:15)로 용출시켜 얻은 소분획 H-47-5-91로부터 화합물 4 (59 mg)를 얻었다.

EtOAc분획 (290 g)에 대하여 CH_2Cl_2 -MeOH gradient (5 → 20%)의 용출용매로 silica gel (no. 7734) column chromatography를 실시하여 39개의 소분획들을 얻었다. 소분획 E-11로부터 MeOH- CH_2Cl_2 혼합용매로 재결정을 반복하여 화합물 5 (13 mg)를 얻었으며, 소분획 E-12로부터 MeOH- CH_2Cl_2 혼합용매로 재결정을 반복하여 화합물 6 (12 mg)을 얻었다. 소분획 E-13 (0.6 g)을 silica gel (no. 7729) column에 걸고 *n*-hexane-EtOAc (gradient) 혼합용매로 용출시켜 얻은 소분획 E-13-5를 *n*-hexane- CH_2Cl_2 혼합용매로 재결정을 반복하여 화합물 7 (70 mg)을 얻었다. 소분획 E-13-59로부터 *n*-hexane-EtOAc 혼합용매로 재결정하여 화합물 8 (6 mg)을 얻었으며, 소분획 E-33 (10.9 g)을 silica gel (no. 7734) column에 걸여 *n*-hexane-EtOAc (gradient) 혼합용매로 용출시켜 얻은 소분획 E-33-50으로부터 MeOH- CH_2Cl_2 혼합용매로 재결정을 반복하여 화합물 9 (16 mg)를 얻었다. 소분획 E-321 (8.3 g)을 silica gel (no. 7734) column에 걸여 *n*-hexane-EtOAc (gradient) 혼합용매로 용출시켜 얻은 소분획 E-321-1 (4.8 g)을 CHCl_3 -MeOH- H_2O (7:0.5:0.5 → 7:3:1)로 용출시켜 얻은 소분획 E-321-1-1 (3.5 g)을 다시 RP-18 column에 걸여 50% MeOH로 용출시켜 화합물 10 (11 mg)을 얻었다. 소분획 E-323 (8.5 g)을 silica gel (no. 7734) column에 걸여 EtOAc, 물포화EtOAc 및 3% MeOH 용매로 순차적으로 용출시켜 얻은 소분획 E-323-42 (121

mg)를 RP-18 column에 걸고 40% MeOH로 용출시켜 화합물 11 (9 mg)을 얻었다. 소분획 E-324 (4.8 g)을 CHCl_3 -MeOH- H_2O (7:0.5:0.5 → 7:3:1)로 용출시켜 얻은 소분획 E-324-1 (3.5 g)을 가지고 다시 RP-18 column을 걸어 50% MeOH 용매로 용출시켜 화합물 12 (13 mg)를 얻었다. 소분획 E-718 (10.8 g)을 MCI gel column에 걸고 MeOH- H_2O (gradient) 혼합용매로 용출시켜 얻은 소분획 E-718-18 (200 mg)을 Sephadex LH-20 column에 걸고 40% EtOH 용매로 용출시켜 화합물 13 (40 mg)을 얻었으며, 소분획 E-718-48 (559 mg)을 Sephadex LH-20 column에 걸고 EtOH-MeOH-acetone (3:7:0.3 → 4:6:0.5) 혼합용매로 용출시켜 화합물 14 (30 mg)를 분리하였다.

α -Tocopherol (1) - 미황색 오일. $[\alpha]_D^{19} +8.1^\circ$ (c, 0.17 in CHCl_3); IR ν_{max} (CCl_4) 3463 (OH), 2925, 2855 (CH), 1681 (aromatic C=C), 1460 (CH_2), 1376 (CH_3), 1258-1088 (CO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.25 (3H, s, CH_3 -2), 1.76 (1H, dd, $J=6.6, 13.5$ Hz, H-3a), 1.85 (1H, dd, $J=7.2, 13.5$ Hz, H-3b), 2.62 (2H, t, $J=6.9$ Hz, H-4), 2.13 (6H, s, CH_3 -5, 7), 4.21 (1H, brs, OH-6), 2.18 (3H, s, CH_3 -8), 0.87 (6H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -4', 8'), 0.89 (6H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3 -12', 13'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ : 74.5 (C-2), 31.5 (C-3), 20.7 (C-4), 117.3 (C-4a), 118.5 (C-5), 144.5 (C-6), 121.0 (C-7), 122.6 (C-8), 145.5 (C-8a), 39.8 (C-1'), 21.0 (C-2'), 37.3, 37.4, 37.4, 37.5 (C-3', 5', 7', 9'), 32.7, 32.8 (C-4', 8'), 24.4 (C-6'), 24.8 (C-10'), 39.4 (C-11'), 28.0 (C-12'), 23.8 (CH_3 -2), 11.3 (CH_3 -5), 11.8 (CH_3 -8), 12.2 (CH_3 -7), 19.6, 19.7 (CH_3 -4', 8'), 22.6, 22.7 (CH_3 -12', 13'); EI-MS (rel. int., %) m/z 430 $[\text{M}]^+$ (100), 205 $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$ (13), 165 $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$ (86).

Diocetylphthalate (2) - 미황색 오일. IR ν_{max} (CCl_4) 2959-2862 (CH), 1729 (C=O), 1462 (CH_2), 1381 (CH_3), 1280, 1125 (ester), 743 (*O*-substituted phenyl) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (2H, dd, $J=2.3, 6.5$ Hz, H-3), 7.51 (2H, $J=3.3, 5.7$ Hz, H-4), 4.15-4.23 (4H, m, H-1'a, 1'b), 1.66 (2H, m, H-2'), 1.23-1.45 (16H, m, H-3', 4', 5', 7'), 0.83-0.91 (12H, m, H-6', 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (C-1), 132.4 (C-2), 130.8 (C-4), 128.8 (C-3), 68.1 (C-1'), 38.7 (C-2'), 30.3 (C-3'), 28.9 (C-7'), 23.7 (C-4'), 22.9 (C-5'), 14.0 (C-6'), 10.9 (C-8'); EI-MS (rel. int., %) m/z 390 $[\text{M}]^+$ (1), 279 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (40), 166 $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$ (61), 149 $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}]^+$ (100).

α -Tocospiro B (3) - 무색 오일. $[\alpha]_D^{19} -78.7^\circ$ (c, 0.53 in MeOH); IR ν_{max} 3430 (OH), 2927, 2863 (CH), 1715 (C=O), 1650 (α,β -unsaturated C=O), 1460 (CH_2), 1375 (CH_3), 1238 (acetate CO) cm^{-1} ; UV λ_{max} (log ϵ) (MeOH) 255 (4.44) nm; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.81 (3H,

d, $J=6.1$ Hz, CH₃-17a), 0.82 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-13a), 0.84 (6H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-21a, 22), 1.29 (3H, s, CH₃-9a), 1.75 (2H, t, $J=7$ Hz, H-8), 1.80 (3H, s, CH₃-5a), 1.81 (3H, s, CH₃-6a), 1.85 (1H, dt, $J=8.4, 12.3$ Hz, H-7a), 2.00 (3H, s, CH₃-3a), 2.35 (1H, dt, $J=5.9, 12.3$ Hz, H-7b), 4.67 (1H, s, OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 8.7 (C-6a), 11.8 (C-5a), 19.6, 19.7 (C-17a, 13a), 22.4 (C-11), 22.6 (C-22), 22.7 (C-21a), 24.5 (C-19), 24.8 (C-3a), 24.8 (C-15), 25.4 (C-9a), 28.0 (C-21), 32.7 (C-17), 32.8 (C-13), 33.4 (C-7), 36.8 (C-8), 37.3, 37.4, 37.4 (C-18, 14, 16), 37.4 (C-12), 39.3 (C-20), 42.1 (C-10), 87.2 (C-9), 89.4 (C-4), 92.6 (C-2), 139.5 (C-6), 163.2 (C-5), 205.1 (C-1), 207.0 (C-3); EI-MS (rel. int., %) m/z 462 [M]⁺ (2), 419 [M-COCH₃]⁺ (100), 402 [M-COCH₃-OH]⁺ (50), 237 [M-C₁₆H₃₃]⁺ (18), 137 (72), 69 (59), 55 (77).

Paenol (4) - 백색 무정형분말. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 2.55 (3H, s, CH₃-8), 3.83 (3H, s, OCH₃-4), 6.41-6.46 (2H, m, H-3, 5), 7.62 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-6), 12.74 (brs, OH-2); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ : 113.9 (C-1), 165.3 (C-2), 100.8 (C-3), 166.1 (C-4), 107.6 (C-5), 132.3 (C-6), 202.5 (C-7), 26.2 (CH₃-8), 55.5 (OCH₃-4); EI-MS (rel. int., %) m/z 166 [M]⁺ (41), 151 [M-CH₃]⁺ (100), 123 [M-(CO+CH₃)]⁺ (2), 108 [M-(CO+2CH₃)]⁺ (9), 95 [M-(2CO+CH₃)]⁺ (10).

3,3'-di-O-Methylellagic acid (5) - 백색 무정형분말. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 4.03 (6H, s, OCH₃-3, 3'), 7.51 (2H, s, H-5, 5'); ¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ : 111.9 (C-1, 1'), 141.4 (C-2, 2'), 140.4 (C-3, 3'), 152.4 (C-4, 4'), 111.7 (C-5, 5'), 112.3 (C-6, 6'), 158.7 (C-7, 7'), 61.2 (OCH₃); EI-MS (rel. int., %) m/z 330 [M]⁺ (100), 315 [M-CH₃]⁺ (49), 300 [M-2CH₃]⁺ (4), 287 [M-(CH₃+CO)]⁺ (16), 259 [M-(CH₃+2CO)]⁺ (6), 244 [M-(2CH₃+2CO)]⁺ (4), 231 [M-(CH₃+3CO)]⁺ (10), 216 [M-(2CH₃+3CO)]⁺ (4), 203 [M-(CH₃+4CO)]⁺ (8).

3,4'-di-O-Methylellagic acid (6) - 백색 무정형분말. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 3.98 (3H, s, OCH₃-4'), 4.04 (3H, s, OCH₃-3'), 7.50 (2H, s, H-5, 5'); ¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ : 111.2 (C-1), 106.8 (C-1'), 141.5 (C-2), 140.3 (C-2'), 140.0 (C-3), 135.5 (C-3'), 152.4 (C-4), 149.7 (C-4'), 111.4 (C-5), 106.6 (C-5'), 112.6 (C-6), 113.5 (C-6'), 158.5 (C-7), 158.6 (C-7'), 60.8 (OCH₃-3'), 56.5 (OCH₃-4'); EI-MS (rel. int., %) m/z 330 [M]⁺ (100), 315 [M-CH₃]⁺ (77), 300 [M-2CH₃]⁺ (4), 287 [M-(CH₃+CO)]⁺ (15), 259 [M-(CH₃+2CO)]⁺ (4), 244 [M-(2CH₃+2CO)]⁺ (3), 231 [M-(CH₃+3CO)]⁺ (6), 216 [M-(2CH₃+3CO)]⁺ (3), 203 [M-(CH₃+4CO)]⁺ (7).

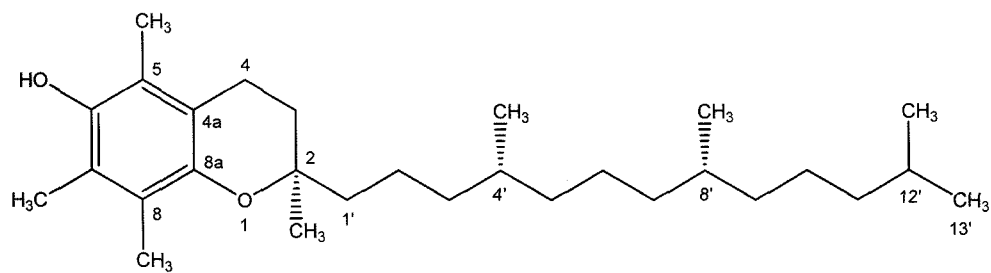
Benzoic acid (7) - 백색 침상결정. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.49 (2H, tt, $J=1.2, 7.8$ Hz, H-3, 5), 7.63 (1H, tt, $J=1.2, 7.8$ Hz, H-4), 8.14 (2H, td, $J=1.8, 7.8$ Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ : 129.3 (C-1), 130.2 (C-2, 6), 128.5 (C-3, 5), 133.8 (C-4), 172.4 (C-7); EI-MS (rel. int., %) m/z 122 [M]⁺ (59), 105 [C₆H₅C≡O]⁺ (64), 77 [C₆H₅]⁺ (79), 51 [C₄H₃]⁺ (100).

Aromadendrin (8) - 백색 무정형분말. ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 4.53 (1H, d, $J=11.7$ Hz, H-3), 4.97 (1H, d, $J=11.7$ Hz, H-2), 5.87 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.92 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.82 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.34 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃OD) δ : 85.0 (C-2), 73.6 (C-3), 198.5 (C-4), 165.3 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3 (C-8), 64.5 (C-9), 101.8 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 159.2 (C-4'); EI-MS (rel. int., %) m/z 288 [M]⁺ (33), 270 [M-H₂O]⁺ (4), 259 [M-CHO]⁺ (43), 153 [A₁+H]⁺ (100), 152 [A₁]⁺ (13), 136 [HOC₆H₄CH=CHOH]⁺ (42), 124 [A₁-CO]⁺ (21), 107 [C₇H₆OH]⁺ (98).

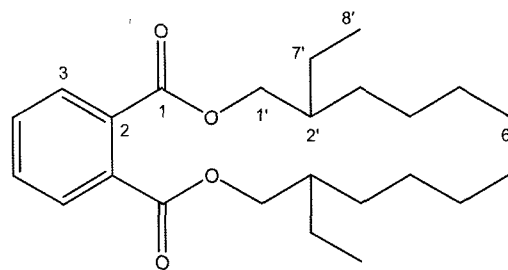
p-Hydroxybenzoic acid (9) - 백색 무정형분말. ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 6.81 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3, 5), 7.87 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃OD) δ : 122.7 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 163.3 (C-4), 170.1 (C-7); EI-MS (rel. int., %) m/z 138 [M]⁺ (58), 121 [M-OH]⁺ (100), 93 [M-(OH+CO)]⁺ (29).

(+)-Catechin (10) - 백색 무정형분말. $[\alpha]_D^{21} +63.0^\circ$ (c, 0.05 in pyridine); IR ν_{\max} 3375 (OH), 1631, 1610, 1521, 1467 (aromatic C=C), 819, 765 (aromatic C-H) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 4.55 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-2), 3.95 (1H, ddd, $J=5.4, 7.8, 11.6$ Hz, H-3), 2.49 (1H, dd, $J=7.8, 16.1$ Hz, H-4a), 2.84 (1H, dd, $J=5.4, 16.1$ Hz, H-4b), 5.84 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.91 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.82 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz, H-6'); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃OD) δ : 82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4), 157.6 (C-5), 96.3 (C-6), 157.8 (C-7), 95.5 (C-8), 156.9 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 146.2 (C-3'), 146.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.0 (C-6'); EI-MS (rel. int., %) m/z 290 [M]⁺ (23), 152 (59), 139 (79), 123 (100), 110 (44).

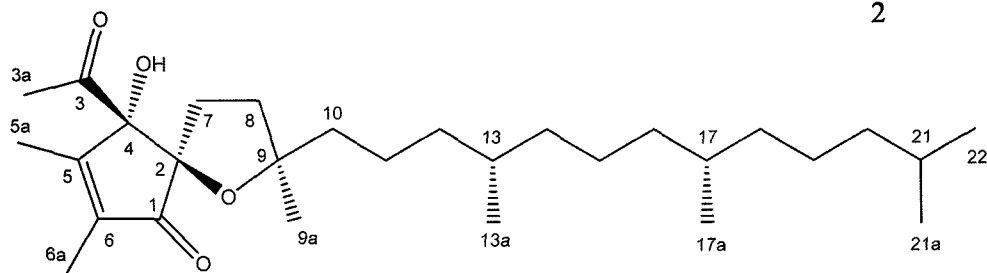
Gallic acid (11) - 백색 무정형분말. IR ν_{\max} 3373 (OH), 1701 (acid), 1618, 1541 (aromatic C=C), 767, 707 (aromatic C-H) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃OD) δ : 122.0 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 170.4 (C-7); EI-MS (rel. int., %) m/z 170 [M]⁺ (100), 153



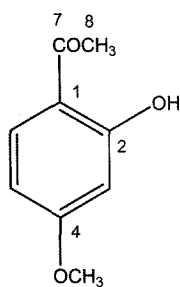
1



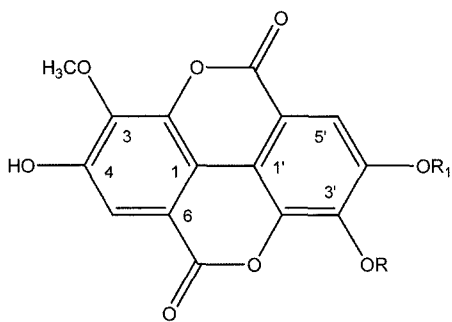
2



3

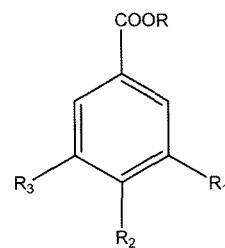


4



5 R = CH₃ R₁ = H

6 R = H R₁ = CH₃

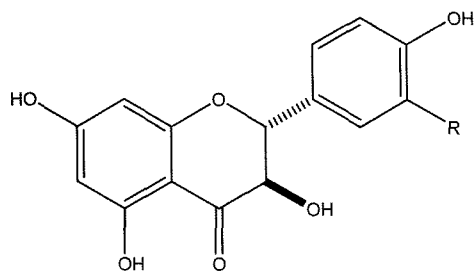


7 R = R₁ = R₂ = R₃ = H

9 R = R₁ = R₃ = H, R₂ = OH

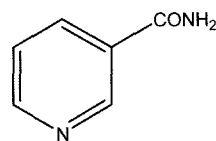
11 R = H, R₁ = R₂ = R₃ = OH

13 R = CH₃, R₁ = R₂ = R₃ = OH



8 R = H

10 R = OH



12

$[C_6H_2(OH)_3CO]^+$ (98), 125 $[C_6H_2(OH)_3]^+$ (30), 79 $[C_6H_7]^+$ (50), 51 $[C_4H_3]^+$ (55).

Nicotinamide (12) – 백색 분말. UV λ_{max} (EtOH) (log ϵ) 261 (3.38) nm; IR ν_{max} 3369 (NH₂), 1620, 1680 (amide), 1595, 1575, 1487 (pyridine ring) cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.03 (1H, s, H-2), 8.20 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-4), 7.49 (1H, dd, $J=4.9, 7.6$ Hz, H-5), 8.70 (1H, d, $J=3.4$ Hz, H-6), 7.59 (1H, brs, NH₂), 8.06 (1H, brs, NH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ : 151.9 (C-2), 129.6 (C-3), 135.1 (C-4), 123.4 (C-5), 148.6 (C-6), 166.4 (C-7); EI-MS (rel. int., %) m/z 122 [M]⁺ (100), 106 [M-NH₂]⁺ (63), 78 (88), 51 [C₄H₃]⁺ (89).

Methyl gallate (13) – 백색 무정형분말. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 3.73 (3H, s, COOCH₃), 6.93 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ : 119.1 (C-1), 108.7 (C-2, 6), 145.8 (C-3, 5), 138.6 (C-4), 166.5 (COOCH₃), 51.8 (OCH₃); EI-MS (rel. int., %) m/z 184 [M]⁺ (46), 153 [M-OCH₃]⁺ (100), 125 [M-(OCH₃+CO)]⁺ (35), 79 [C₆H₇]⁺ (76), 51 [C₄H₃]⁺ (36).

1,2,3,4,6-Penta-O-galloyl- β -D-glucose (14) – 담황색 분말. UV λ_{max} (MeOH) (log ϵ) 280 (4.91) nm; ¹H-NMR (300 MHz, acetone-d₆) δ : 7.16, 7.10, 7.04, 7.00, 6.96 (2H each, s, galloyl H-2, 6), 6.32 (1H, d, $J=8.7$ Hz, glc H-1), 5.61 (2H, m, glc H-2, 4), 5.99 (1H, t, $J=9.8$ Hz, glc H-3), 4.36-4.57 (3H, m, glc H-5, 6); ¹³C-NMR (75.5 MHz, acetone-d₆) δ : 93.3 (glc C-1), 71.7 (glc C-2), 73.3 (glc C-3), 69.3 (glc C-4), 73.9 (glc C-5), 62.8 (glc C-6), 121.4, 120.6, 120.5, 119.9 (galloyl C-1), 110.3, 110.2, 110.1, 110.0 (galloyl C-2, 6), 146.1, 146.0, 145.9, 145.9, 145.8 (galloyl C-3, 5), 139.7, 139.3, 139.1, 138.9 (galloyl C-4), 166.3, 165.9, 165.7, 165.6, 164.9 (galloyl C=O); FAB-MS m/z 963 [M+Na]⁺.

결과 및 고찰

작약의 70% EtOH엑스를 분획하여 얻은 분획들 중 *n*-hexane분획을 chromatography를 반복 실시하여 4종의 화합물들을 단리 하였으며, EtOAc분획을 chromatography를 반복 실시하여 10종의 화합물들을 단리 하였다. 단리한 화합물 **4**, **7**, **9**, **10**, **11** 및 **13**은 각각 paeonol (**4**),⁵ benzoic acid (**7**),⁵ *p*-hydroxybenzoic acid (**9**),¹ (+)-catechin (**10**),⁵ gallic acid (**11**)¹⁷ 및 methyl gallate (**13**)^{4,5}로 쉽게 결정할 수 있었으며 표준품들과 직접적으로 대조하여 이를 확정할 수 있었다. 화합물 **1**은 미황색의 오일상 화합물로서 IR spectrum을 보면 3463 (OH), 2925, 2855 (CH), 1681 (aromatic C=C), 1460 (CH₂), 1376 (CH₃), 1258-1088 (CO) cm⁻¹에서

흡수 band가 나타나 phenol성 물질로 추정되었다. ¹H-NMR 및 DEPT spectrum을 보면 δ 0.87 (6H)과 δ 0.89 (6H)에서 각각 2개의 secondary methyl group, δ 1.25 (3H)에서 하나의 quaternary methyl group, δ 2.13 (6H) 및 2.18 (3H)에서 aromatic ring에 결합된 3개의 aryl methyl group, δ 1.76 (1H), 1.85 (1H) 및 2.62 (2H)에서 나타나는 두 개의 methylene proton signal을 확인할 수 있었다. 이 외에도 aromatic proton이 나타나지 않는 것으로 보아 aromatic ring은 모두 치환되어 있음을 추정할 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum을 보면 δ 74.4에서 oxygenated quaternary carbon을 확인하였고, 저자장 영역에서 나타나는 aromatic ring에 존재하는 6개의 quaternary carbon peak를 확인하여 하나의 aromatic ring이 존재함을 알 수 있었다. 또한 ¹H-¹H COSY spectrum을 통하여 δ 1.76 (1H), 1.85 (1H) 및 2.62 (2H)에서 나타나는 두 개의 CH₂가 서로 correlation하며, 이 중 δ 2.62에서 triplet로 나타나고 있는 benzylic proton들은 aromatic ring에 결합된 CH₃기와 homoallylic coupling을 하고 있음을 알았다. 이상을 종합하여 이 화합물은 phytyl group이 aromatic ring에 C-alkylation 된 후 cyclization 되어 chroman ring을 형성하고 있음을 추정할 수 있다. 이와 같은 추정은 이 물질의 EI-MS spectrum을 통하여 확인할 수 있었다. 즉, 분자이온(M⁺)이 m/z 430에서 base peak로 나타나며, α -cleavage에 의해 C₁₆H₃₃의 side chain이 탈리되어 생성된 이온이 m/z 205에서, chroman ring에서 retro Diels-Alder fragmentation에 의해 생성된 이온이 m/z 165에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.^{18,19} 이상의 결과를 종합하여 기존에 보고된 문헌치와 비교해 화합물 **1**을 (+)- α -tocopherol^{19,21}로 동정하였다. Tocopherol류는 vitamin E의 성분으로서 항산화 활성 등 다양한 활성이 보고²²된 바 있고, 식물 특히 곡물류의 씨에 고농도로 함유되어 있음이 밝혀졌으며, 이 외에도 *Ficus microcarpa*의 기근(氣根, aerial roots),²³ *Ficus pumila*의 잎²¹과 산호(*Simularia mayi*)¹⁹에서도 분리된 바 있다. 이 화합물은 이 식물에서 처음 분리된 물질이다. 화합물 **2**도 미황색의 오일상 물질로서 IR spectrum을 보면 2959-2862 (CH), 1729 (C=O), 1462 (CH₂), 1381 (CH₃), 1280, 1125 (ester), 743 (*O*-substituted phenyl) cm⁻¹에서 흡수 band가 나타나며, ¹H-NMR spectrum을 보면 δ 4.15-4.23에서 4개의 oxygenated methylene proton이 나타나고, δ 1.66에서 2개의 methine proton, δ 1.23-1.45에서 side chain에 기인하는 16개의 methylene proton, δ 0.83-0.91에서 4개의 methyl group이 존재함을 알 수 있었다. 또한 NMR spectrum을 통하여 이 구조는 대칭을 이루는 형태임을 추정할 수 있었다. 즉, δ 7.67과 7.51에서 각각 2H에 해당하는 multiplet가 나타나는 것으로 보아 AA'BB' system으로 된 aromatic ring의 존재를 추정할 수 있어 이 aromatic ring의 ortho 위치가 치환된 구조임을 예상할 수 있었고, ¹³C-

NMR spectrum에서 aromatic carbon signal이 δ 128.8, 130.8, 132.4에서 나타나며 δ 167.7에서 ester carbonyl group이 존재함을 확인할 수 있었으므로 *ortho* phthalyl moiety로 이루어져 있음을 추정할 수 있었다.²⁴⁾ 또한 EI-MS spectrum을 보면 M^+ 가 m/z 390에서 나타나고, m/z 149, 167, 279의 signal이 특징적으로 나타나는데 이 중 m/z 149와 167은 전형적인 phthalic acid에 기인된 것으로써 분자이온에서 C_8H_{17} 이 탈리된 이온이 m/z 279, $C_{16}H_{33}$ 이 탈리된 이온이 m/z 167, 여기에서 다시 OH가 탈리되어 생성된 이온이 m/z 149에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.²⁵⁾ 따라서 화합물 2는 phthalic acid dialkyl ester임을 알았으며, 이런 phthalate류 화합물로는 bis(2-methylheptyl)phthalate,^{24,26)} phthalic acid diisononylester,²⁷⁾ DOP [bis(2-ethylhexyl)phthalate],^{28,30)} bis(2-methylheptyl)phthalate,²⁹⁾ DNOP (di-*n*-octyl phthalate)³⁰⁾ DIOP [bis(6-methylheptyl)phthalate] 등이 알려져 있으며, 공업적으로 가소제로 널리 사용되고 있어 환경오염물질로도 잘 알려지고 있다. 이러한 화합물들은 구조적으로 매우 유사하므로 화합물 2의 구조를 결정하기 위하여 1H - 1H COSY spectrum을 통해 확인하였다. 즉 1H - 1H COSY에서 oxygenated methylene proton (H-1')들이 δ 1.66에서 나타나는 H-2' methine proton과 cross peak를 나타내며, 이 methine proton은 methyl기와는 cross peak를 나타내지 않고 methylene proton들과 cross peak를 나타내는 것으로 보아 2-ethylhexyl기가 ester 결합되어 있는 bis(2-ethylhexyl)phthalate로 결정할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하여 화합물 2을 bis(2-ethylhexyl)phthalate (DOP)로 결정하였다. 이 성분이 원래부터 작약에 존재하는 2차대사산물인지 또는 오염에 의해 함유되어 있는 성분인지는 불명확하다. 화합물 3은 무색의 오일상 화합물로서 IR spectrum을 보면 3430 (OH), 2927, 2863 (CH), 1715 (C=O), 1650 (α,β -unsaturated C=O), 1460 (CH_2), 1375 (CH_3), 1238 (acetate CO) cm^{-1} 에서 흡수 band가 나타나며, 255 nm에서 UV 흡수극대파장이 나타나는 것으로 보아 α,β -unsaturated C=O의 존재를 확인할 수 있었다. 이 화합물의 1H -NMR spectrum을 보면 4개의 secondary methyl기들이 δ 0.81 (3H, d, $J=6.1$ Hz, CH_3), 0.82 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3), 0.84 (6H, d, $J=6.3$ Hz, $2 \times CH_3$)에서 각각 doublet로 나타나고, oxygenated quaternary carbon에 결합된 tertiary methyl기가 δ 1.29에서 singlet으로 나타난다. 또한 δ 1.80, 1.81에서 2개의 vinyl methyl기를 확인할 수 있으며, δ 2.00에서 하나의 acetyl group을, δ 1.75 (2H, t, $J=7$ Hz)와 1.85 (1H, dt, $J=8.4, 12.3$ Hz), 2.35 (1H, dt, $J=5.9, 12.3$ Hz)에서 나타나는 두 개의 methylene proton은 1H - 1H COSY spectrum을 통해 서로 인접하고 있음을 확인할 수 있었다. 이 외에도 hydroxyl proton에 기인하는 signal이 δ 4.67 (1H)에서 singlet로 나타남을 확인할 수 있었다. ^{13}C -NMR

spectrum을 보면 3개의 oxygenated quaternary carbon이 각각 δ 87.2와 89.4 및 92.6에서 나타나고, 2개의 olefinic carbon이 δ 139.5와 163.2에서 나타나며, 두 개의 carbonyl carbon이 δ 205.1과 207.0에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이 중 하나는 acetyl carbonyl carbon (δ 207.0)이며 또 하나는 α,β -unsaturated carbonyl carbon (δ 205.1, 139.5, 163.2)으로 추정되었고, model compound와 비교하여 α,β -unsaturated cyclopentanone으로 추정되었다.^{31,32)} DEPT spectrum을 통하여 8개의 CH_3 , 11개의 CH_2 , 3개의 CH 를 확인할 수 있었고, HMQC spectrum을 통하여 이들과 correlation하는 proton을 확인할 수 있었다. EI-MS spectrum을 보면 M^+ 은 m/z 462에서 나타나며 이로부터 OH 및 acetyl기가 탈리되어 생성된 이온이 각각 m/z 445와 419에서 나타남을 확인할 수 있었고, base peak (m/z 419)에서 OH가 탈리된 이온이 m/z 402에서 나타나며 $C_{16}H_{33}$ 의 side chain이 떨어져 생성된 이온이 m/z 237 ($C_{13}H_{17}O_4$)에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. $C_{16}H_{33}$ 으로 구성된 side chain의 ^{13}C -NMR chemical shift 치는 화합물 1 (α -tocopherol)의 그것과 일치하며 단지 C-10 및 C-11의 chemical shift 치만 약 1 ppm 정도 저자장 이동되었음을 알았다. 이상의 결과를 종합하여 이 화합물을 α -tocopherol과 매우 밀접한 화학 구조를 가지고 있음을 추정할 수 있었다. 따라서 $C_{16}H_{33}$ 으로 구성된 side chain을 제외하면 α,β -unsaturated cyclopentanone, acetyl group과 하나의 OH 및 2개의 vinyl methyl group, 그리고 CH_2 - CH_2 기를 생각할 수 있으며 3개의 oxygenated quaternary carbon (δ_c 89.4, 92.6, 87.2)을 고려할 때 2개의 5-membered ring이 서로 spiro type으로 결합되어 있음을 추정할 수 있으며, 이 중 가장 저자장에서 (δ_c 92.6) 나타나는 chemical shift 치는 spiro carbon의 chemical shift 치임을 추정할 수 있었다. 따라서 이 화합물은 α,β -unsaturated cyclopentanone과 spiro furan 및 $C_{16}H_{33}$ 의 side chain으로 구성되어 있음을 추정하여 문헌조사 결과 Kuo 등²³⁾이 *Ficus microcarpa*의 aerial roots (氣根)로부

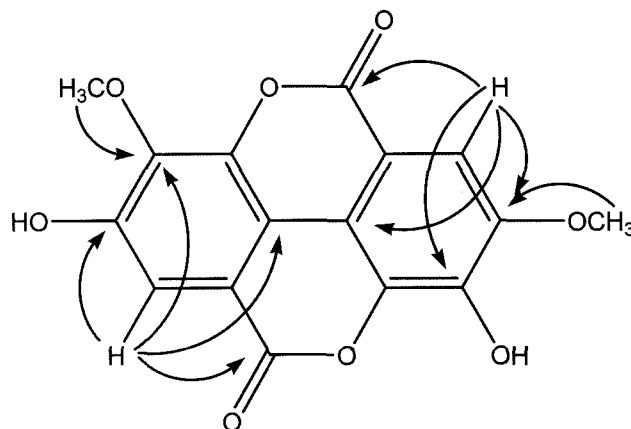


Fig. 1. Key HMBC correlations of 6.

터 분리한 α -tocospiro 임을 알았으며, 이 화합물의 선광도 값이 -78.7° 을 나타내는 것으로 보아 α -tocospiro B로 결정하였다. 한편 Kitajima 등²¹⁾은 같은 속 식물인 *F. pumila* 잎으로부터 분리한 VE-FPL의 화학구조를 구명하여 보고한 바 있다. 이 물질의 분광학적 data가 α -tocospiro와 일치하며 선광도 값만 (+)인 것으로 보아 α -tocospiro A로 추정되고 있다. 이 화합물은 *Garcinia linii*의 뿌리와³³⁾ *Beilschmiedia tsangii*의 줄기³⁴⁾로부터 분리 보고된 바 있으나 Paeoniaceae속 식물에서 처음 분리 보고된 물질이다. 화합물 5와 6은 매우 유사한 화합물들로 δ 7.5 부근에서 각각 2H에 해당하는 singlet signal들이 나타나며, 이 외에도 각각 2개의 OCH₃에 해당하는 singlet signal들이 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나 ¹³C-NMR에서는 10개의 quaternary carbon들과 2개의 lactone carbonyl에 기인하는 signal들이 나타나며, 특히 화합물 5에서는 8개의 carbon signal들만 나타나는 것으로 보아, 서로 대칭구조를 갖는 ellagic acid 유도체³⁵⁾로 사료되었으며 EI-MS data로 이를 증명하였다. 제시한 모든 data가 문헌치들과 일치하는 것으로 보아 화합물 5는 3,3'-di-*O*-methylellagic acid^{36,37)}로 확정하였으며, 화합물 6은 HMBC data를 해석(Fig. 1)하여 3,4'-di-*O*-methylellagic acid³⁸⁾로 결정하였다. 3,3'-di-*O*-methylellagic acid (5)는 유리형으로 또는 배당체 형태로 식물에서 자주 분리 보고되고 있는 물질중의 하나이며 간보호 작용³⁶⁾ 등 많은 활성들이 보고된 바 있는 물질이나, 그의 이성체인 3,4'-di-*O*-methylellagic acid (6)는 지금까지 *Camptotheca acuminata*³⁸⁾와 *Eugenia jambolana*³⁹⁾에서 그 존재가 보고된 바 있는 물질이며, 이 두 성분들은 작약과 식물들로부터는 처음으로 분리된 물질들임을 알았다. 화합물 8은 meta coupling하고 있는 2개의 proton들과 A₂B₂ type의 2H에 해당하는 2개의 doublet proton들이 나타나는 것으로 보아 flavonoid계 화합물로 추정되었다. 그러나 δ 4.53 (1H, d, $J=11.7$ Hz, H-3) 및 4.97 (1H, d, $J=11.7$ Hz, H-2)에서 ortho coupling하고 있는 2개의 proton signal들이 각각 $J=11.7$ Hz의 doublet로 나타나고 있는 것으로 보아 dihydroflavonol계 화합물임을 확인하고 이 화합물을 aromadendrin으로 결정하였으며 이를 ¹³C-NMR에서도 확인할 수 있었다. 또한 EI-MS에서 [M]⁺가 m/z 288에서 나타나며 m/z 153에서 [A₁+H]⁺, m/z 136에서 [HOC₆H₄CH=CHOH]⁺에 해당하는 이온들이 나타나는 것으로도 이를 확인할 수 있었다. 이 화합물은 *Azalia bella*⁴⁰⁾나 *Machura tinctoria*⁴¹⁾ 등으로부터 분리 보고된 바 있으나, *Paeonia*속으로부터는 처음으로 분리되었다. 화합물 12는 무정형의 백색 분말상 화합물로 UV spectrum을 보면 261 nm에서 강한 흡수밴드가 나타나 pyridine 핵을 가진 화합물로 추정되었다.⁴²⁾ IR spectrum을 보면 3369 (NH₂), 1620, 1680 (amide), 1595, 1575, 1487 (pyridine) cm⁻¹에서 흡수밴드가 나타나 pyridine

amide계 화합물로 추정되었다. ¹H- 및 ¹³C-NMR data⁴³⁾ 및 EI-MS spectra⁴⁴⁾를 해석하여 이 화합물을 nicotinamide로 동정하였으며, 표준품과 직접적으로 비교하여 이를 확인하였다. Nicotinamide는 모란과 식물에서는 처음 분리 보고되는 화합물이다. 화합물 14는 담황색의 분말상 화합물로서 280 nm에서 UV 극대파장을 나타내며, ¹H-NMR spectrum을 보면 δ 7.16, 7.10, 7.04, 7.00, 6.96에서 5개의 galloyl group에 기인하는 2H의 singlet signal들이 나타나고 있다. 또한 δ 4.43-6.40에서 glucose의 proton signal들이 관찰되며 이중 δ 6.32에서 glucose의 anomeric proton이 $J=8.7$ Hz의 doublet로 나타나는 것으로 보아 β -결합하고 있음을 알았다. 따라서 화합물 14는 1,2,3,4,6-penta-*O*-galloyl- β -D-glucose임을 알았으며,⁴⁵⁾ ¹³C-NMR 및 FAB-MS data에 의해 이를 확정할 수 있었다.

결 론

의성작약으로부터 14종의 phenol성 물질 및 관련화합물들을 단리하여 각각 α -tocopherol (1), dioctylphthalate (2), α -tocospiro B (3), paeonol (4), 3,3'-di-*O*-methylellagic acid (5), 3,4'-di-*O*-methylellagic acid (6), benzoic acid (7), aromadendrin (8), *p*-hydroxybenzoic acid (9), (+)-catechin (10), gallic acid (11), nicotinamide (12), methyl gallate (13) 및 1,2,3,4,6-penta-*O*-galloyl- β -D-glucose (14)로 결정하였다. 이중 α -tocopherol (1), dioctylphthalate (2), α -tocospiro B (3), 3,3'-di-*O*-methylellagic acid (5), 3,4'-di-*O*-methylellagic acid (6), aromadendrin (8), nicotinamide (12) 등 7종은 모두 작약으로부터 최초로 분리된 화합물들이다.

사 사

본 연구는 식품의약품안전청 과제인 한약재 평가기술과 학화연구사업중 “한약재 생리활성성분 분리 및 효능유전자 확인연구: 작약, 황기” 과제의 일환으로 수행되었다. 또한 BK21사업에 의해 일부 지원되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Yean M. H., Lee, J. Y., Kim, J. S. and Kang, S. S. (2008) Phytochemical studies on *Paeoniae Radix* (1) - Monoterpene glucosides. *Kor. J. Pharmacogn.* **39**: 19-27.
2. Tanaka, T., Fukumori, M., Ochi, T. and Kitagawa, I. (2003) Paeonianins A-E, New dimeric and monomeric ellagitannins from the fruits of *Paeonia lactiflora*. *J. Nat. Prod.* **66**: 759-763.
3. Shibutani, S., Nagasawa, T., Oura, H., Nonaka, G.-I. and Nishioka, I. (1981) Effect of extract from *Paeoniae Radix* on

- urea-nitrogen concentration in rat serum. I. *Chem. Pharm. Bull.* **29**: 874-878.
4. Kang, S. S., Kim, J. S., Kim, E. M. and Yun-Choi, H. S. (1991) Platelet anti-aggregation of Paeony Root. *Kor. J. Pharmacogn.* **22**: 215-218.
 5. Kang, S. S., Kim, J. S., Yun-Choi, H. S. and Han, B. H. (1993) Phytochemical studies on Paeoniae Radix. *Kor. J. Pharmacogn.* **24**: 247-250.
 6. Wu, H.-K. and Sheu, S.-J. (1996) Capillary electrophoretic determination of the constituents of Paeoniae Radix. *J. Chromatogr. A* **753**: 139-146.
 7. Nishizawa, M., Yamagishi, T., Nonaka, G.-I. and Nishioka, I. (1980) Structure of gallotannins in Paeoniae Radix. *Chem. Pharm. Bull.* **28**: 2580-2582.
 8. Guo, D., Ye, G. and Guo, H. (2006) A new phenolic glycoside from *Paeonia lactiflora*. *Fitoterapia* **77**: 613-614.
 9. Okubo, T., Nagai, F., Seto, T., Satoh, K., Ushiyama, K. and Kano, I. (2000) The inhibition of phenylhydroquinone-induced oxidative DNA cleavage by constituents of Moutan Cortex and Paeoniae Radix. *Biol. Pharm. Bull.* **23**: 199-203.
 10. Hsieh, C.-L., Cheng, C.-Y., Tsai, T.-H., Lin, I.-S., Liu, C.-H., Chiang, S.-Y., Lin, J.-G., Lao, C.-J. and Tang, N.-Y. (2006) Paeonol reduced cerebral infarction involving the superoxide anion and microglia activation in ischemia-reperfusion injured rats. *J. Ethnopharmacol.* **106**: 208-215.
 11. Eun, J. S., Bae, K.-H., Yun, Y.-P., Hong, J.-T., Kwon, H. N. and Oh, K.-B. (2006) Inhibitory effects of paeonol on morphine-induced locomotor sensitization and conditioned place preference in mice. *Arch. Pharm. Res.* **29**: 904-910.
 12. Nizamutdinova, I. T., Oh, H. M., Min, Y. N., Park, S. H., Lee, M. J., Kim, J. S., Yean, M. H., Kang, S. S., Kim, Y. S., Chang, K. C. and Kim, H. J. (2007) Paeonol suppresses intercellular adhesion molecule-1 expression in tumor necrosis factor- α -stimulated human umbilical vein endothelial cells by blocking p38, ERK and nuclear factor-B signaling pathways. *Int. Immunopharmacol.* **7**: 343-359.
 13. Lee, S.-J., Lee, I.-S. and Mar, W.-C. (2003) Inhibition of inducible nitric oxide synthase and cyclooxygenase-2 activity by 1,2,3,4,6-penta-*O*-galloyl- β -D-glucose in murine macrophage cells. *Arch. Pharm. Res.* **26**: 832-839.
 14. Lee, S.-J., Lee, H. M., Ji, S.-T., Lee, S.-R., Mar, W.-C. and Gho, Y. S. (2004) 1,2,3,4,6-Penta-*O*-galloyl- β -D-glucose blocks endothelial cell growth and tube formation through inhibition of VEGF binding to VEGF receptor. *Cancer Lett.* **208**: 89-94.
 15. Goto, H., Shimada, Y., Akechi, Y., Kohta, K., Hattori, M. and Terasawa, K. (1996) Endothelium-dependent vasodilator effect of extract prepared from the roots of *Paeonia lactiflora* on isolated rat aorta. *Planta Med.* **62**: 436-439.
 16. Lee, S. C., Kwon, Y. S., Son, K. H., Kim, H. P. and Heo, M. Y. (2005) Antioxidative constituents from *Paeonia lactiflora*. *Arch. Pharm. Res.* **28**: 775-783.
 17. Kang, S. S., Shin, K. H. and Chi, H. J. (1991) Galloylpaeoniflorin, A new acylated monoterpene glucoside from Paeony Root. *Arch. Pharm. Res.* **14**: 52-54.
 18. Porter, Q. N. (1985) Mass spectrometry of heterocyclic compounds (2nd ed.). 103-108, Wiley, New York.
 19. Kobayashi, M. (1994) Marine terpenes and terpenoids. Part 18. First natural α -tocopherol and α -tocopheryl quinone derivatives with an oxygenated side chain, isolated from the soft coral *Sinularia mayi*. *J. Chem. Research (S)* 494-495.
 20. Matsuo, M. and Urano, S. (1976) ^{13}C NMR spectra of tocopherols and 2,2-dimethylchromanols. *Tetrahedron* **32**: 229-231.
 21. Kitajima, J., Kimizuka, K., Arai, M. and Tanaka, Y. (1998) Constituents of *Ficus pumila* leaves. *Chem. Pharm. Bull.* **46**: 1647-1649.
 22. Gordon, M. H. (1996) Dietary antioxidants in disease prevention. *Nat. Prod. Rep.* **13**: 265-273.
 23. Chiang, Y.-M. and Kuo, Y.-H. (2003) Two novel α -tocopheroids from the aerial roots of *Ficus microcarpa*. *Tetrahedron Lett.* **44**: 5125-5128.
 24. Cakir, A., Mavi, A., Yildirim, A., Duru, M. E., Harmandar, M. and Kazaz, C. (2003) Isolation and characterization of antioxidant phenolic compounds from the aerial parts of *Hypericum hyssopifolium* L. by activity-guided fractionation. *J. Ethnopharmacol.* **87**: 73-83.
 25. Schuetzle, D. (1980) Air pollutants. In Waller, G. R. and Dermer, O. C. (ed.), *Biochemical applications of mass spectrometry*, 969-1005, Wiley, New York.
 26. 이승호, 손건호, 배기환, 이정준, 박영인, 최재수, 김영중, 강삼식, 신승원, 김진웅 (2006) 한약재성분 분광분석 자료집, 63. 우림, 서울.
 27. Kim, J. S., Kim, Y. T. and Kim, C.-S. (1996) A study on the constituents from the roots of *Astragalus membranaceus* Bunge. *Kor. J. Pharmacogn.* **27**: 336-341.
 28. Nu, F., Xie, G.-B., Cui, Z., Chen, F.-K. and Tu, P.-F. (2006) Chemical constituents from the roots of *Semiaquilegia adoxoides*. *J. Chin. Pharma. Sci.* **15**: 251-254.
 29. Rameshthangam, P. and Ramasamy, P. (2007) Antiviral activity of bis(2-methylheptyl)phthalate isolated from *Pongamia pinnata* leaves against white spot syndrome virus of *Penaeus monodon* Fabricius. *Virus Res.* **126**: 38-44.
 30. Yasar, A., Üçüncü, O., Güleç, C., Inceer, H., Ayaz, S. and Yayli, N. (2005) GC-MS analysis of chloroform extracts in flowers, stems, and roots of *Tripleurospermum callosum*. *Pharm. Biol.* **43**: 108-112.
 31. Pretsch, E., Bühlmann, P. and Affolter, C. (2000) Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data, 136. Springer, Berlin.
 32. Tanyeli, C., Tosun, A., Turkut, E. and Sezen, B. (2003) Manganese(III) acetate promoted acetylation of various α,β -unsaturated cyclopentanones. *Tetrahedron* **59**: 1055-1058.
 33. Chen, J.-J., Peng, C.-F., Huang, H.-Y. and Chen, I.-S. (2006)

- Benzopyrans, biphenyls and xanthenes from the root of *Garcinia linii* and their activity against *Mycobacterium tuberculosis*. *Planta Med.* **72**: 463-477.
34. Chen, J.-J., Chou, E.-T., Duh, C.-Y., Yang, S.-Z. and Chen, I.-S. (2006) New cytotoxic tetrahydrofuran- and dihydrofuran-type lignans from the stem of *Beilschmiedia tsangii*. *Planta Med.* **72**: 351-357.
35. Sato, T. (1991) Comparative spectroscopic characterization of synthesized isomers of di-*O*-methylated ellagic acids. *Phytochem. Anal.* **2**: 271-273.
36. Ito, M., Shimura, H., Watanabe, N., Tamai, M., Hanada, K., Takahashi, A., Tanaka, Y., Arai, I., Zhang, P.-L., Rao, C., Chen, W.-M., Yang, J.-S., Su, Y.-L. and Wang, Y.-L. (1990) Hepatoprotective compounds from *Canarium album* and *Euphorbia nematocypha*. *Chem. Pharm. Bull.* **38**: 2201-2203.
37. Ye, G., Peng, H., Fan, M.-S. and Huang, C.-G. (2007) Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Dipentodon sinicus*. *Chem. Nat. Comp.* **43**: 125-127.
38. Lin, L.-Z., Song, C.-Q. and Xu, R.-S. (1979) Chemical constituents of anticancer plant *Camptotheca acuminata* Decne. III. Ellagic acids from the fruits of *Camptotheca acuminata* Decne. *Acta Chim. Sin.* **37**: 207-213.
39. Bhatia, I. S. and Bajaj, K. L. (1975) Thin-layer chromatography of the phenolic constituents of *Eugenia jambolana* Seeds. *J. Inst. Chem., Calcutta* **47**: 127-130.
40. Binutu, O. A. and Cordell, G. A. (2001) Constituents of *Azalia bella* stem bark. *Phytochemistry* **56**: 827-830.
41. El-Sohly, H. N., Joshi, A., Li, X.-C. and Ross, S. A. (1999) Flavonoids from *Maclura tinctoria*. *Phytochemistry* **52**: 141-145.
42. Sangster, A. W. and Stuart, K. L. (1965) Ultraviolet spectra of alkaloids. *Chem. Rev.* **65**: 69-130.
43. Pouchert, C. J. and Behnke, J. (1993) The Aldrich library of ¹³C and ¹H FT NMR spectra, 338. Aldrich Chemical Company, Inc.
44. Porter, Q. N. (1985) Mass spectrometry of heterocyclic compounds (2nd ed.), 581-601, Wiley, New York.
45. Nishizawa, M., Yamagishi, T., Nonaka, G.-I. and Nishioka, I. (1982) Tannins and related compounds. Part 5. Isolation and characterization of polygalloylglucoses from Chinese galotannin. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 2963-2968.

(2008년 1월 21일 접수)