

五加科의 리그난 配糖體

韓 德 龍

中央大學校 藥學大學

Araliaceous Lignan Glycosides

Dug Ryong HAN

College of Pharmacy, Chung Ang University, Seoul, Korea

The Lignan glycosides and related compounds of *Araliaceous* family herbal drugs and its synthetic route are discussed by quoting 61 references.

서 론

五加科에 屬하는 植物中에는 古來로부터 重用되어 온 人蔘이 있다. 그러나 이러한 人蔘外의 五加科植物中에서 五加皮屬植物이 古來로부터 東洋地域에서 藥材로서 利用되어 왔다. 이들 五加皮屬의 藥材는 最近까지 藥效의 主體를 認識하지 못하였었다.

最近 Ovodov, Yu. S., 一派가¹⁻³⁾ 蘇聯產 가시오갈피 *Eleutherococcus Senticosus* Max.에서 lignan配糖體를 分離한데서부터 五加皮屬生藥成分에 대한 追究가 비롯되었다.

그러나 BREKHMAN 등은⁴⁻⁶⁾ 저들의 化學的인 研究에 前後해서 生物學的 또는 藥理學的實驗을 施行하였으며, 이미 1963년 체코의 프라하에서 開催되었던 第 2次 國際藥理學會에서 五加科植物의 새로운 醫藥的開發에 대해 發表한 바가 있다.

BREKHMAN는 人蔘의 効能과 가시오갈피成分의 効能에 대해서 比較한 數多한 研究를 綜說로서^{7,8)} 發表하여 어느 面에서는 가시오갈피成分이 人蔘成分의 効果에 비해 優秀하다고 論述하고 있으며 가시오갈피成分에 대한 廣汎한 藥理學的結果와 臨牀的인 데이터를 集約해서 發刊하고 있다⁹⁾. 이 單行本에 따르면 1965年 蘇聯科學아카데미 極東시베리아 센터에서 이미 가시오갈피의 蘇聯에서의 研究結果가 나왔고 그 前인 1964年에 우라지보스투크에서 人蔘과 가시오갈피成分에 關한

심포지움이 開催되었다.

1966年 第11回 太平洋科學者會議가 東京에서 열렸을 때 人蔘과 가시오갈피의 藥理學的追究가 綜合發表되었으며 가시오갈피成分이 腫瘍에 有效하다는 것도 이미 1967年에 發表된 바가 있다¹⁰⁾.

이들의 研究報文이나 綜說, 또는 單行本에 發表된 內容을 歷史的으로 追跡하여 보면 1969年頃까지는 人蔘의 効能을 一次的으로 取扱하면서 여기에 附加的으로 가시오갈피의 効能을 發表하곤 하였으나 1970年代에 들어와서는 人蔘成分을 凌駕하는 것이 가시오갈피成分의 効能이라고 했고 甚至於是 시베리아人蔘이라고까지 이름을 붙여 西歐社會에 파고들어가는 데 注目을 해야 한다.

한편 *Acanthopanax sessiliflorum*에서도 4개의 lignan配糖體인 acanthoside A, B, C, D가 分離^{11,12)}되어 있고 daucosterol도 分離되어 있다¹³⁾.

이 중에서 acanthoside D는 가시오갈피配糖體인 eleutheroside E와 同一하고 acanthoside A와 C는 lignan diglycoside이고 acanthoside B는 syringaresinol의 monoglycoside이어서 全部가 lignan配糖體로 構成되어 있다.

이들 lignan配糖體는 가시오갈피의 五個配糖體中 적어도 2個가 同一하다고 判定되며 daucosterol은 兩者가 同一하다. 이런 見地에서 보면 가시오갈피配糖體인 eleutheroside B₁인 isofraxidin과 eleutheroside C인 α -D-galactoside만이 다른 藥 *Acanthopanax sessiliflorum* glycoside도 當然히 生物學的이나 藥理的으로 重要視되

어야 하겠으나 이것을 BREKHMANN은 전혀 度外視하고 가시五加皮配糖體만을 優秀하다고 하는데 대해서는 새로운 追究가 期必코 이루어져야 하겠으며 또한 가시五加皮配糖體成分의 化學構造에서 類推되는 點에 대한 많은 比較的인 實驗이 隨伴되어야 할 것으로 思料되고 이들 成分이 事實에 있어서 優秀하다고 하면 acanthoside A,B,C,D와의 比較研究가 바람직한 것이고 아울러 이들 lignan 配糖體가 優秀한 生物學的效能을 갖는 것이라면 合成에 의한 檢討도 所望되는 것이라 하겠다.

五加皮屬植物의 種類와 分布

五加皮 “Wujiapi”의 原植物에 대해서 識者에 따라 多少의 意見의 差異는 있지만 주로 東北亞地域(韓國, 日本, 中國北部)에서는 五加科에 屬하는 것과 朴주가리科에 屬하는 것으로 兩大別할 수가 있다.

Araliaceae에 屬하는 것으로 中藥 “五加皮”들은 다음과 같다^{14,15}.

細柱五加皮(南五加皮), *Acanthopanax gracilistylus* SMIT(*A. spinosus* MIQ)

紀氏五加皮, (紅毛五加—四川) *A. giraldii*

短梗五加. *A. sessiliflorus*

刺五加皮, *A. senticosus* (*Eleutherococcus senticosus*)

蜀五加皮, *A. setchuenensis*

藤五加皮, *A. lencurrbizus*

粗葉五加皮, *A. henryi*

日本產五加皮 *A. sieboldianus*

A. spinosum

其他 *A. trifoliatus*

A. aculeatus

Aralia palmate

Asclepiadaceae에 屬하는 五加皮는 다음과 같다.

덩굴고무나무(北五加皮) *Periploca sepium*

한편 中國河南省所產의 五加皮中에는 葡萄科에 屬하는 紅葉爬山虎(*Parthenocissus penryana*)와 廣西省所產의 것으로는 罌科에 屬하는 粗葉榕(*Ficus hirta*)의 莖皮등도 五加皮의 이름으로 販賣된다¹⁶.

韓國에서 產出되는 五加皮類는 다음과 같다¹⁸.

지리산오갈피나무, *Acanthopanax chiisanensis* NAKAI

섬오갈피나무, *A. koreanum* NAKAI

털오갈피나무, *A. rufinerve* NAKAI

서울오갈피나무, *A. seoulensis* NAKAI

오갈피나무, *A. sessiliflorum* SEEM

당오갈피나무, *A. sieboldianum* NAKAI

가시오갈피나무, *Eleutherococcus senticosus* MAX

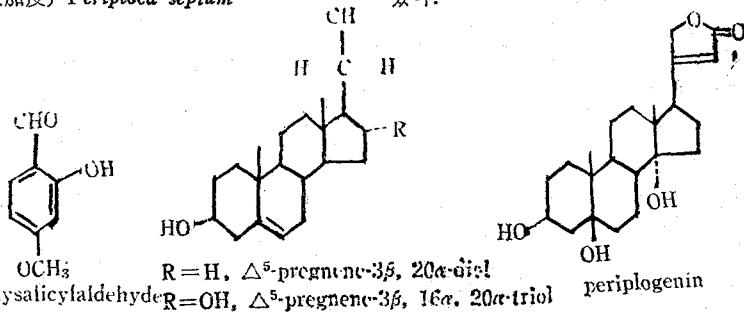
왕가시오갈피나무, *E. asperatus* KOIDZUMI

이들의 分布狀態를 보면 *A. chiisanensis*는 濟州道山岳部와 智異山地域, 太白山地域(北部), 및 中北部地域에 分布하고, *A. koreanum*은 濟州道海岸地帶에 分布하며 *A. sessiliflorum*은 中國北東部, 韓國全域, Ussuri地域에서 產出되며, *E. senticosus*는 太白山北部地域, 中國西北部, 滿洲地域, Sachalin, Ussuri地域 및 日本北部에 있고, *E. asperatus*는 北韓西部地域에 分布한다.

성분과 효능

北五加皮의 成分과 效能

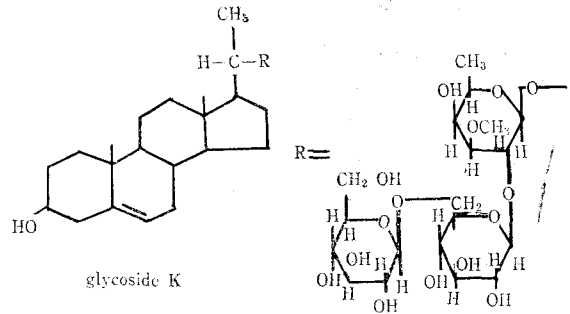
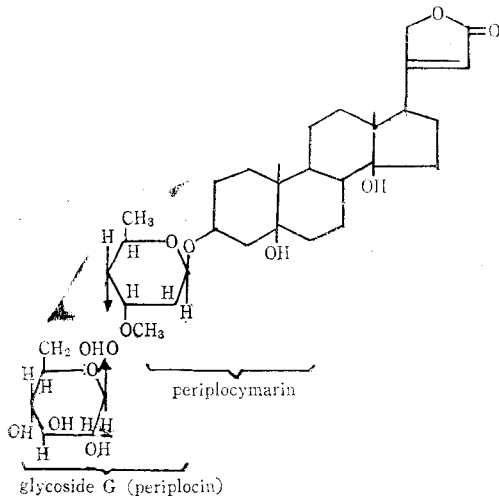
Asclepiadaceae에 屬하는 北五加皮는 *Periploca sepium* BGE라고 中國에서 賞用된다. 우리나라에서는 京畿道 利川地區에서 栽培되는 덩굴고무나무(한국고무나무)에 該當된다. SHIBATA등은^{17,18} 이 植物에서 4-methoxysclicylaldehyde $C_8H_8O_3$ m.p. 41°, β -sitosterol, β -sitosterol- β -D-glucoside, Δ^5 -pregnene-3 β , 20 α -diol, Δ^5 -pregnene-3 β , 16 α , 20 α -triol, periplogenin등을 分離하였다.



여기서 periplogenin은 17位에 butenyllactone을 갖는 steroid이어서 強心配糖體의 genin이 될 可能性을 暗示하고 있다.

SAKUMA등은²⁰ 北五加皮에서 配糖體 G와 K를 分離

하였고 G와 K의 構造式을 밝혀 이들이 cymarose 및 digitalose등의 deoxysugar를 糖體로 하는 強心配糖體임을 밝혔다.



이들은 계속해서 glucoside H를 분리하여 Δ^5 -pregnene-3 β , 20 α -triol (3)-[2-D-acetyl- β D-digitalopyranosyl (1 dig. 4cym.)- β -D-cymaropyranoside], (20)-[β -D-glucopyranosyl (1-glu.6-glu.)- β -D-gluco-pyranosyl β -D-digitalopyranoside]로 解明했고²¹⁾, 또 各種 aglycon에 대한 研究도 아울러 이룩하였다²²⁾.

한편 *Periploca aphylla*에서는 lupeol, oleanolic acid, maslinic acid, β -sitosterol- β -D-gluco-pyranoside가 分離되어 있다²³⁾.

以上的 成分系에서 보는 바와 같이 北五加皮成分은 强心作用이 있으며, 藥理實驗에 依해서 毒性이 强하고, 注射後에 血壓을 上昇시키며, 動物實驗에 依해 3~20分 經過하여 致死의 例가 報告되어 있고, 服用에 있어서 慎重을 期할 것을 指摘하고 있다.

Acanthopanax屬植物的 成分과 効能

洪²⁴⁾ 등은 *Acanthopanax spinosus* Miq.의 樹皮에서 saponin分割을 分離하여 이를 白鼠에 投與하여 條件回避反應에 대한 實驗을 施行하고 있다.

*Acanthopanax trifoliatum*에 대한 實驗^{25, 26)}: FA-CHING CHEN 등은 臺灣에서 anti-paralysis folk medicine으로 쓰이는 이 植物에 대한 實驗에서 scyllitol, KCl, myoinositol, taraxerylacetate, taraxerol, β -sitosterol, stigmasterol, n-C₁₆H₃₃COOH, n-C₁₇H₃₅COOH, n-C₁₀H₃₀COOH, 등을 分離하였다.

A. sciadophylloides FAANCH. et SAV의 成分

安江 등은²⁷⁻²⁹⁾ 위의 植物의 葉에서 scyllitol, antoside, myoinositol, kaempferol-7-rhamnoside, quercetin-7-rhamnoside, dotriacontanol, 2-nonacosanone, taraxerol, hirsutrin (isoquercitrin), taraxerol ester 등을 分離하였다.

Acanthopanax sessiliflorum의 成分¹¹⁻¹³⁾

ELYAKOV—派는 *A. sessiliflorum*에서 前述한 바, 이 植物의 根皮 16kg을 處理해서 30g에 해당하는 配糖體成分과 5g에 해당하는 非配糖體와 150g에 해당하는 acanthoside, glucose 및 saccharose의 混合物를 分離하였는데 前記 配糖體分割을 silica gel chromatography에 의해 acanthoside A, mp. 110°, [α]D²⁰-42°

C59. 18; H. 7. 00%.

acanthoside B, m.p 159 [α]D²⁰-36

C57. 53; 57. 50, H. 67. 1%; 6. 82%

acanthoside C, m.p 125-128 [α]D²⁰-51. 5

C.55. 93; 56. 02; H. 6. 33; 6. 45%

acanthoside D, m.p 230 [α]D²⁰-33 C54. 52, 54. 49;

H6. 06 6. 10%; CH₃O 15. 89; 16. 20%를 分離하였다.

또 이들 成分들이 生理的으로 有效하다는 것은 ZVEREVA³⁰⁾에 의해서 究明되었다.

Acanthoside B와 D의 genin은 結晶體로 分離할 수 있는데, 이는 融點이 170~172°이고 MÅULE test에 의해 陽性이어서 pyrogallol group의 存在를 暗示하며 分析結果에 따르면 이 原配糖體들은 4個의 CH₃O-group을 갖고 있어 lignan系 化合物임이 밝혀졌다. 參考로 提供할 data는 FREUDENBERG에 依해 合成된 것으로 光學不活性體인 (±) syringaresinol C₂₂H₂₆O₈ m.p 170~172와 그 性狀이 매우 類似함을 밝혀냈고, liriiodendrin (diglycoside of the dextrotatory form of springaresinol) C₃₄H₄₀O₁₈ m.p 270은 *Liriiodendron tulipifêa*에서 E. DICKEY에 의해 分離된 것으로³¹⁾ 이를 加水分解하면 (+) syringaresinol (lirioresinol C [α]D²⁰+48. 9)가 生成되는데, 이들을 서로 相互比較해서 acanthoside B와 D의 genin은 (-)syringaresinol임을 밝혀냈으며, acanthoside B는 (-) syringaresinal β -D-glucopyranoside이고 acanthoside D는 (-) syringavesinol- β -D-diglycopyranoside임을 確認하였다.

또 이들은 β -sitosterol 及 daucosterol도 分離하였는데 後者は *Eleutherococcus senticosus*의 physiological active compound의 하나로 指目되고 있음에 留意할 만

하다. 또한 acanthoside D는 eleutheroside E와 同一한 이 Ovodov, Yu.S. 등에²⁾ 依해 證明되었다. 여기에 있어서 問題되는 것은 eleutheroside E가 갖는 生物學的 및 藥理學的 効能은 當然히 同一하게 取扱되어야 할 것임에 또한 注目해야 할 것이다.

한편 韓등은³²⁾ 우리나라 市販 五加皮에서 lignan glucoside m.p. 263~5°를 分離하고 이를 加水分解해서 liriioresinol 1mol과 glucose 2mol을 分離報告하면서 市販 五加皮의 原植物이 *Acanthopanax sessiliflorum*임을 밝혔다.

***Acanthopanax chiisanense* NAKAI의 成分**

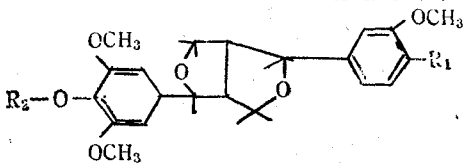
張은³³⁾ 지리산오갈피의 줄기 또는 뿌리의 methanol抽出物에서 sesamin m.p 116~118°을 分離하였고 韓³⁴⁾은 지리산오갈피葉의 methanol抽出物의 配糖體分劃에서 acanthoside D 推定物質을 分離하였다.

***Eleutherococcus senticosus* MAX.의 成分**

Ovodov, Yu. S. 一派는 가시오갈피의 뿌리 抽出物의 配糖體分劃에서 eleutheroside A,B,C,D,E,F,G등 七種의 配糖體를 8 : 30 : 10 : 12 : 4 : 2 : 1의 比로 分離하는데 成功하였다.

- eleutheroside A, m.p. 295 daucosterol
- eleutheroside B₁, m.p. 218 isofraxidine-7- α -glucoside
- eleutheroside C, m.p. 140 galactite (α -D-galactoside)
- eleutheroside B, m.p. 182(192) syringin
- eleutheroside E, m.p. 235 (-)syringaresinol diglucoside

eleutheroside D는 eleutheroside E와 매우 類似한 性狀을 띄고 있고 分子式은 C₃₄H₄₆O₁₈이다.



R₁ = H, R₂ = β -D-glucopyranose (acanthoside B)
 R = R₂ = β -D-glucopyranose (eleutheroside E = acanthoside D)

이들 成分들의 生物學的 効能의 하나의 指標로서 stimulating units of action이 있어서 SUA로 表示한다. 이들의 効果는 600SUA₃₃부터 8,000 SUA₃₃에 이르면데 仔細한 內容은 다음과 같다.

eleutheroside A	: C ₃₅ H ₄₀ O ₈	2,000	SUA ₃₃
"	B : C ₁₇ H ₂₄ O ₉	6,200	"
"	B ₁ : C ₁₇ H ₂₀ O ₁₀	未實驗	
"	C : C ₈ H ₁₆ O ₆	7,700S	UA ₃₃
"	D&E : C ₃₄ H ₄₆ O ₁₈	D-7,700	"
		E-8,000	"

그러나 extract는 67SUA₃₃에 不過하다.

또 이들 物質은 RNA의 生合成도 增進시키고 또 動物에 勞働을 負荷시킨 後의 體內葡萄糖의 再現도 增進시킨다.

또한 hexokinase反應의 適正化등이 있는데 이러한 動物에 대해 影響을 끼치는 諸般活動을 다음과 같이 三系로 나누어 追究하고 있다.

1. Alimentary pharmacosanation

活性物質이 常用食物과 함께 投與했을 때의 生物學的 機能에 대한 研究

2. Medical pharmacosanation

活性物質이 生物의 記憶力, 學習力, 視力, 聽覺, 行動, 專門의 職能에 대한 有益한 作用과 有害한 要素를 가려내는 것과 醫藥活性物質을 包含하여 疾病의 豫防, 非特異性疾患, 妊娠, 避妊, rehabilitation, 生物活動期의 延長등에 대한 追究

3. Special pharmacosanation

活性物質이 直接的으로 人間의 健康을 돕고, 또 難關을 克服하는데 힘을 주는 것과 一高山生活, 海底生活 極地生活. 熱帶生活—健康에 대한 藥理的인 追究

위에 적은 三系에 關한 研究는 廣汎하며 膨大한 業績이 이룩되어 있다.³⁵⁻³⁸⁾

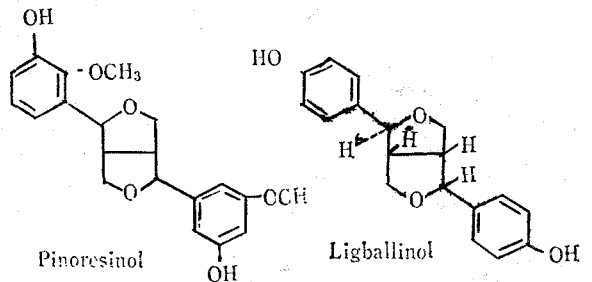
Lignan의 화학

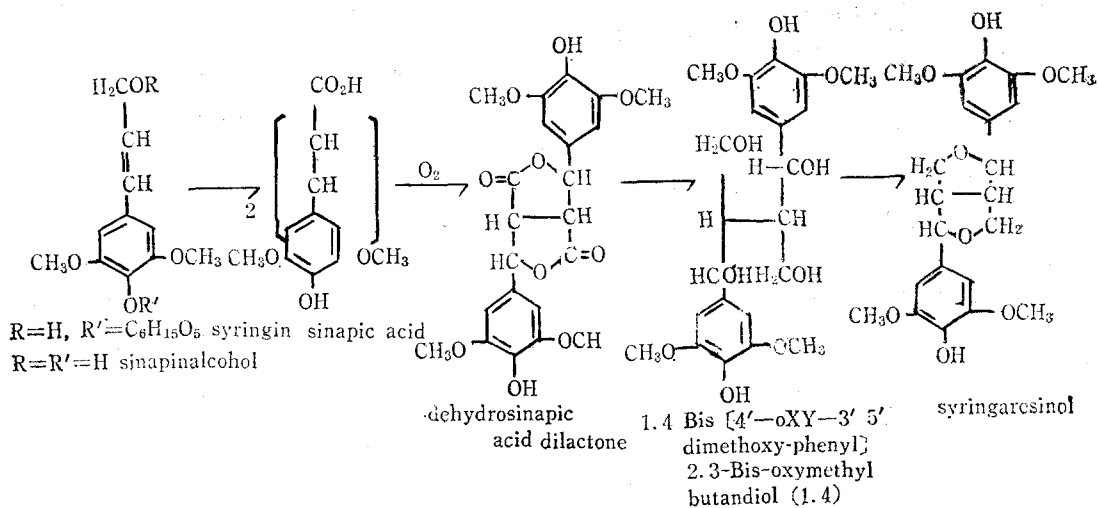
Lignan化合物은 이들 *Araliaceae*植物에서만 分離되는 것은 아니다.

Acanthopanax sp.나 *Eleutherococcus* sp.에서 얻어진 或種의 配糖體를 묶은 酸으로 短時間 加水分解하면 容易하게 genin인 lignan化合物, (-)syringaresinol를 얻을 수 있다.

Syringaresinol은 自然界에 적지않게 分布되어 있다.

*Menispermaceae*에 屬하는 莖蓴 *Sinomenium acutum*에서 d,l-syringaresinol이 分離되어 있는데 이는 黃色의 針狀結晶으로서 m.p. 224~225°로 報告되었다^{37,38)}.





Magnetic Resonance of Protons in Lignin Related Compounds

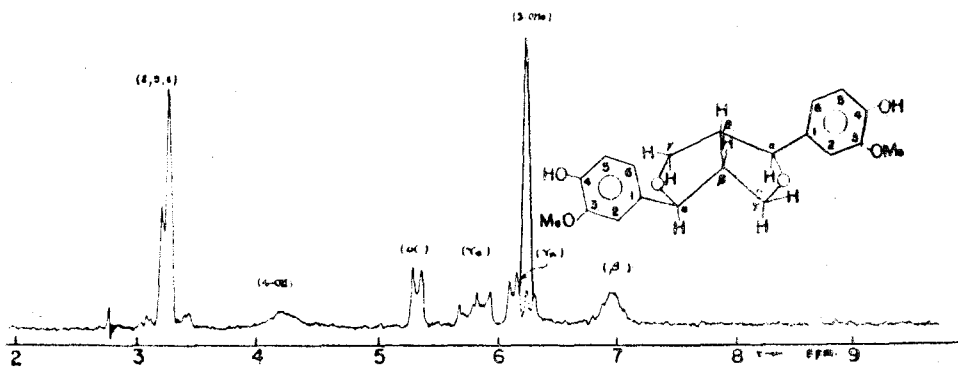


Fig. —(+)-Pinoresinol,

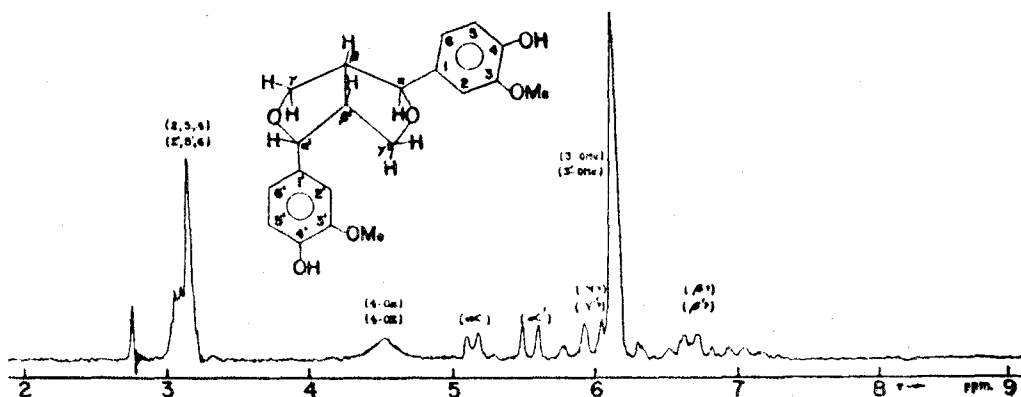


Fig. —(+)-Epipinoresinol,

한편 *Magnoliaceae*에 屬하는 튜올립나무 *Liriodendron tulipifera* L.에서 새로운 lignan diglucoside인 liriodendrin이 分離되었다³¹⁾. 이의 m.p.는 269~270°이고 이의加水分解產物은 liriorensinol-A m.p. 210~211°와 liriorensinol-B, m.p. 172~177°로 分離된다. 이들 liriorensinol는 (+)-syringaresinol에 해당되며 *Oleaceae*에 屬하는 *Forsythia* sp.에서 lignan glycoside인 phillyrin, arctiin등 4種이 分離되어 있으며³⁹⁾ *Cucurbitaceae*에 屬하는 *Ecballium elaterium*에서 4-hydroxyphenyl-bisepoxy lignan (ligballinol)이 分離되어 있다⁴⁰⁾. 한편 lignan系 化合物의 合成도 數多하게 成就되고 있다.

FREUDENBERG 등은⁴¹⁻⁴⁶⁾이 系統物質의 合成에 많은 寄與를 하고 있다. 이들은 sinapin alcohol에서 出發하여 syringaresinol의 合成을 完成하였다. 즉 sinapin alcohol 또는 syringin을 合成하여 이로 sinapic acid를 酸化시킨 後 2分子의 sinapic acid를 酸素注入下에 縮合시켜 dehydrosinapic acid dilactone을 얻은 다음 syringaresinol를 얻었는데 이들 合成品은 racemic form 이라는 것이 天然品과 다른 點이다. 또 이들에 依해서 pinoresinol 合成도 이룩되었다. 이 出發物質인 syringaldehyde는 PEARA⁴⁷⁾, LUDWIG 등은⁴⁸⁾ lignin系化合物에 대한 N.M.R. spectroscopy를 施行하여 그 data를 集成하고 있다.

syringin誘導體의 合成에 대해서는 KRATZ 등⁴⁹⁻⁵¹⁾의

研究도 있다.

Eleutheroside E나 acanthoside C나 D등의 lignan glycoside의 合成의 試圖에 있어서 위에서 記述한 syringaresinol등의 glucosidation에 의해 dl-glycoside의 合成을 볼 수가 있을 것이다.

또한 pinoresinol도 syringaresinol에 類似한 lignan化合物인 가담에 配糖體合成의 aglycon으로서 指目될 수가 있다.

Pinoresinol의 合成은 vanillin을 出發物質로 하여 이를 acetylation 시켜서 acetoferulate로 하고, 이를 鹼化한 다음 다시 ferulic acid를 얻고 이를 二分子縮合시키고 過剩의 ferulate를 鹽化第二鐵溶液 有在下에서 除去하고 그 母液에서 pinoresinol를 얻을 수 있다.

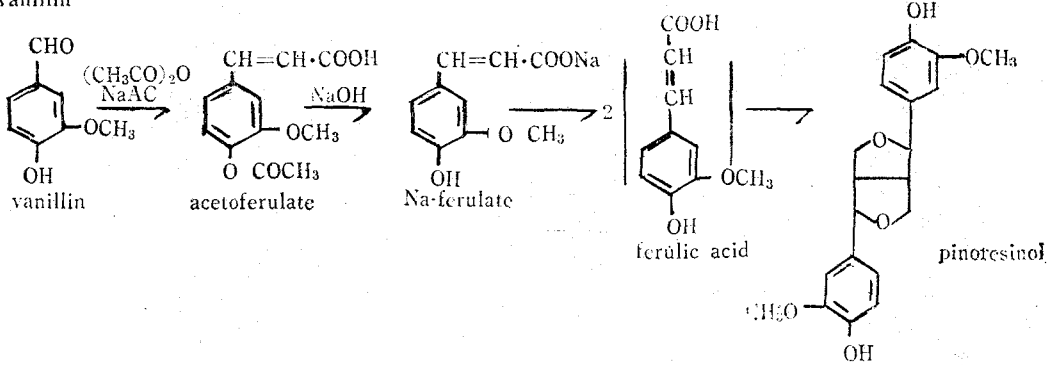
한편 著者는 asarinin, seramin등을 出發物質로 해서 pinoresinol을 合成하려는 새로운 試圖을 갖고 있다.

dl-sesamin과 dl-asarinin의 合成⁵²⁾등이 이룩되어 있고 天然物로서 分離된 이들 誘導體도 적지 않다⁵³⁻⁶⁰⁾.

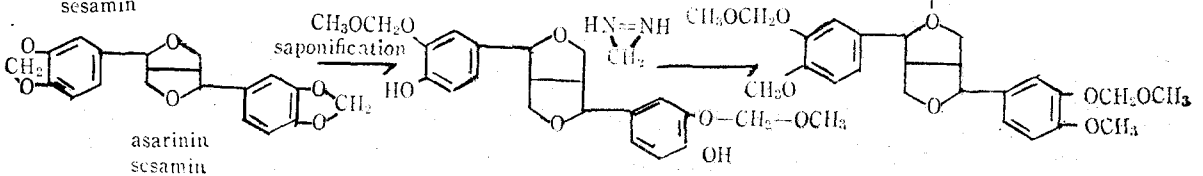
Asarin이나 sesamin은 加來, 李 등의 研究⁶¹⁾에 의해 鹼化시킨 後 다시 methylation시킨 다음 다시 50% acetic acid로 處理하여 acetolysis를 誘記시켜 pinoresinol를 얻을 수가 있다. 이 pinoresinol을 acetobromoglucose와 作用시켜 pinoresinol diglycoside를 얻을 수 있을 것이 豫測된다.

Pinoresinol의 合成過程을 要約하면 다음과 같은 루트-트리가 있다.

from vanillin



from asarinin
sesamin



결 론

五加科植物에서 數種의 lignan配糖體가 分離報告되어 있고 이들 成分의 生物學的, 藥物學的, 臨床的인 効能이 또한 報告되어 있다.

五加科植物에서 lignan配糖體가 分離된 것은 化學分類學的인 見地에서 커다란 뜻을 갖고 있다.

五加科植物이 아닌 植物에서도 lignan誘導體가 分離되고 있는데 이들은 光學的으로 五加科에 屬하는 植物에서 分離된 것과 差異가 있는 것이 特徵이다.

예를 들면 *Liriodendron tulipifera*에서 *liriodendrin*이라는 lignan配糖體가 報告되어 있지만 이것의 genin은 (+)syringaresinol이고 合成品은 (±)syringaresinol인데 이런 dl體는 또한 天然植物인 *Sinomenium acutum*에서도 分離되어 있다. 그러나 現在까지만 알려진 五加科 lignan의 genin은 (-)syringaresinol임에 注目해야 한다.

現在까지 알려진 五加科 lignan誘導體의 生物學的의 効能에서 볼 때 이들 天然物의 資源的인 開發도 重要하지만 이들 成分의 合成도 試圖해야 할 意義를 갖는다. 이런 點에서 몇가지의 合成부-트를 集約할 수 있으며 이와 類似한 pinosresinol glycoside의 合成과 그의 生物學的인 効用的인 究明도 커다란 意義를 갖는다고 할 것이다.

문 헌

1. OVODOV, Yu. S., OVODOVA, R.G., SOLOV'EVA, T.F., ELYAKOV, G.B. and KOCHETKOV, N.K.: *Khim, prirodnih soedin.*, **1**, 3 (1965).
2. OVODOV, Yu. S., FROLOVA, G.M., ELYKOVA, L.A. and ELYAKOV, G.B.: *IZV, Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, **11**, 2065 (1965).
3. OVODOV, Yu. S., FROLOVA, G.M., NEFEDOVA, M. Yu. and ELYAKOV G.B.: *khim, prirodnih soedin*, **1**, 63 (1967).
4. BREKHMEN, I.I.: Proceedings of the 2nd International Pharmacological Meeting. prague pergamon press, Czechoslovak Medical press, **7**, 97 (1968).
5. BREKHMEN, I.I., OSOTSKY, L.I. and KHAKHAM, A.I.: *Med. Radiol.*, **2**, 33 (1960).
6. BREKHMEN, I.I.: *Izdatelstvo "Nauka" Leningrad* 186pp. (1968).
7. BREKHMEN, I.I. and I.V. DARDYMOV: *Lloydia*, **32**, (1), 46 (1969).

8. Idem: *Annual Review of phamacology*, **9**, 419 (1969).
9. BREKHMEN, I.I.: *Eleutherococc* (scientific and clinical data) 1-15pp. Moscow, USSR.
10. LAZAREV., N.B. and BREKHMEN, I.I.: *Med. Sci Service-India* **4**(3), 9(1967).
11. ELYAKOVA, L.A. DZIZENKO, A.K. and ELYAKOV G.B.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, **165**, 562 (1965).
12. ELYAKOVA, and ELYAKOV G.B.: *Izv. An. SSSR. Ser. khim*, (3), 537 (1965).
13. ELÁKOVA, L.A. DZIZENKO, A.K. SOVA, V.V. and ELYAKOV, G.B.: *khim. prirodnik soedin*, **1**, 32 (1966).
14. 許鴻源: 中藥成分最近的研究, 148 (1968).
15. 許鴻源: 常用中藥之研究, 314pp (1972).
16. 大衆書局刊. 古今中藥集成 599(中華民國 46年).
17. SAKUMA, et al.: *Chem. pharm Bull.* **16**(2), 326 (1968).
18. 中井猛之進: 朝鮮森林植物圖鑑, 6卷16輯 3.
19. SHOJI, J., KAWANISHI, S., SAKUMA, S. and SHIBATA, S. *Chem. Pharm. Bull.*, **15**(5), 720 (1967).
20. SAKUMA S.: *Chem. pharm. Bull.*, **17**(10), 2183 (1969).
21. SAKUMA S.: *Chem. Pharm. Bull.*, **20**(3), 469 (1972).
22. KASAI, P., SAKUMA, S., KAWANISHI, S. and SHOJI, J.: *Chem. Pharm. Bull.*, **20**(9), 1869 (1972).
23. MITSUHASHI, H and KOJI, T.: *Shoyakugaku Zasshi*, **25**(1), 7 (1971).
24. 홍사악, 박찬웅, 신금봉: 서울의대잡지, **13**(1), 41 (1972).
25. Fa-Ching chen: *Phytochemistry*, **11**, 1496 (1972).
26. Fa-Ching chen: *Phytochemistry*, **12**, 467 (1973).
27. 安江政一, 加藤義成, 林玉美, 榎原仁作: 藥學雜誌, **88**(6), 738 (1968).
28. Idem: *Ibid*, **89**(6), 872 (1969).
29. Idem: *Ibid*, **90**(3), 341 (1970).
30. ZVEROVA, A.V.: *Materials of the 21st scientific session* [in Russian], Khabarovsk, 122 (1964).
31. DICKEY E.E.: *J.org. chem.*, **23**, 179 (1958).
32. 韓秉勳, 노환성: 第25回 大韓藥學會學術報告 (1976)
33. 姜世희: 大韓化學會誌, **14**(3), 277(1970).
34. 韓德龍: 未發表
35. BREKHMEN, I.I.: *Symposium of Gerontology Lugano* (1975).

36. BREKHMEN, I.I.: Eleuterococc. (1-187pp) "Nauka" publishers Leningrad. (1968).
37. GOTO, K. and TOAOTA, M.: *Proc. Japan Acad.*, **43**, 499 (1967).
38. SASAKI, Y. and MATOBA, K.: *Yakugaku Zasshi*, **87**(3), 284 (1967).
39. THIEMA, H. and WINKLER, H.J.: *Pharmazie*, **23**(7), (1968).
40. RAO, M.M. and LAVIE, D.: *Tetrahedron*, **30**, 3309 (1974).
41. FREUDENBERG, K. and DILLENBURG, R.: *Ber. Chem.*, **84**, 67 (1951).
42. Idem: *Ibid*, **84**, 172 (1951).
43. Idem: *Ibid*, **85**, 1181 (1952).
44. Idem: *Ibid*, **86**, 1157 (1953).
45. Idem: *Ibid*, **86**, 4 (1953).
46. FREUDENBERG, K.: *Ber. chem.*, **88**, 16 (1955).
47. PEARU, I.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1746 (1948).
48. LUDWIG, C. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1186 (1964).
49. KRATZL, K., BILLEK, G.: *Mh. chem.*, **85**, 55 (1954).
50. Idem: *Holzforshung.*, **7**, 66 (1953).
51. PAULY, H.: *Ber. dtsh chem. Ges.*, **62**, 2279 (1929).
52. BEROZA, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1242 (1956).
53. DAVENPORT, J.B.: *Australian J. chem.*, **7**, 384 (1954).
54. CHOU, T.Q., and CHU, J.H.: *Chin. J. physiol.*, **9**, 261 (1935).
55. DIETERLE, K. and SCHWENGLER, K.: *Arch. pharm. Berl.*, **277**, 33 (1939).
56. HUANG-MINLON: *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **70**, 951 (1937).
57. La FORGE, F.B., and BARTHEL, W.F.: *J. Org. Chem.*, **9**, 250 (1944).
58. 加來, 九谷, 高橋: *藥學雜誌*, **56**, 361 (1936).
59. 加來, 一丁田, 李: *藥學雜誌*, **58**, 687 (1938).
60. 加來天民, 李丙奎: *藥學雜誌*, **57**, 1015 (1937).
61. 加來天民, 李丙奎: *藥學雜誌*, **57**, 31 (1937).