

毛茛科植物的 成分

鄭 東 奎
淑明女子大學校 藥學大學

Chemical Constituents of *Ranunculaceous Plants*

Dong Kyu CHUNG

College of Pharmacy, Sookmyung Women's University

The constituents of Ranunculaceae plants are summarized from more than one hundred of papers. Fifteen steroidal alkaloids, thirty two of terpenoids (diterpenes and triterpenes), fifty four isoquinoline alkaloids are recorded. Thirty three papaverines, eighteen berberines, and three hydrastines belong to isoquinoline group. Besides, of alkaloids a number of glycosides are also found. Adonis glycoside, famous cardiotonics, from *Adonis* and cyanogenin glycoside and calthoside D were identified from the leaves of *Thalictrum aquilegifolium* and *Caltha silvestris*.

Anemonin, the irritating substance, found in *Pulsatilla grandis* WENDER. Kaempferol and dihydrokaempferol were isolated and identified from the leaves of *Clematis brachyura* MAXIMOWICZ by author in 1968¹⁾.

서 론

毛茛科(미나리아재비과, Ranunculaceae)는 自然分類表에 의하면²⁾ 被子植物門, 雙子葉植物綱, 미나리아재비目に 屬하는 植物群 이며 이들은 다시 썩의 다리亞科, 미나리아재비亞科, 바람꽃亞科 등 3개亞科로 분류된다.

미나리아재비目的 植物은 草本 또는 木本이며 꽃은 輪生~半輪生 또는 螺旋狀을 이루고 花被는 同被 혹은 異被이고 放射相稱 또는 左右相稱이다. 수술은 ∞, 心皮는 1~∞이며 대개 서로 분리되고 간혹 하나로合一 한다. 子房은 上位 또는 下位이다. 1年生 또는 多年生植物(간혹 灌木) 등 다양하다³⁾.

葉은 대개 掌狀脈을 가진 分裂葉이다. 꽃은 兩性이고 放射상칭이다. 그러나 이중에서 *Aconitum* 屬만은 左右相稱이다. 花葉은 螺旋狀으로 배열되는 것이 많다. 花被는 대개 單被이고 花瓣으로 배열하는 것이 많으며 花被와 수술사이에 蜜腺葉을 가지고 있으며 수술은 대개 無數히 많고 서로 分離한다. 一心皮子房이 무수히 있으며 上位子房이다. 간혹 心皮는 1~小數로 되어 있다. 胚珠는 1~∞, 일반 花式은 $K_5C_5A=G=C$ 그러나 植物의 種과 屬에 따라서 一定하지 않다. 果實은 袋果, 堅果(간혹 漿果) 有胚乳種子이다. 이 科의 植物成分으로서 aconitum alkaloids (aconitine, mesaconitine, hypaconitine), coptis alkaloids (berberine, palmatine, berberastine, canadine), hydrastis alkaloids (hydrastine,

Constituents	Formula	mp °C	Resources
Kobusine	C ₂₀ H ₂₇ O ₂ N	268	<i>Aconitum fischeri</i> , <i>A. kamtshaticum</i> <i>A. sachalinense</i>
Pseudokobusine	C ₂₀ H ₂₇ O ₃ N	272	<i>A. yezoense</i> , <i>A. lucidusculum</i> ⁶⁾
Hetisine	C ₂₀ H ₂₇ O ₃ N	256	<i>A. heterophyllum</i> ⁶⁾
Talatisine	C ₂₀ H ₂₉ O ₃ N	246	<i>A. telassicum</i> ⁶⁾
Songorine	C ₂₂ H ₃₁ O ₃ N	201~203	<i>A. songoricum</i> , <i>A. lucidusculum</i>
Atisine	C ₂₂ H ₃₃ O ₂ N	296	<i>A. heterophyllum</i> , <i>A. anthrora</i>
Atidine	C ₂₂ H ₃₃ O ₃ N	182.5~183.5	<i>A. heterophyllum</i>
Dihydroatidine (dihydroajaconine)			<i>A. heterophyllum</i> ⁷⁾
Napelline	C ₂₂ H ₃₃ O ₃ N	166	<i>A. napellus</i> ⁸⁾
Heteratisine	C ₂₂ H ₃₃ O ₅ N	267	<i>A. heterophyllum</i> ⁶⁾
Miyaconitnone	C ₂₇ H ₃₇ O ₆ N	285	<i>A. miyabei</i>
Miyaconitine	C ₂₃ H ₂₉ O ₆ N	218	<i>A. miyabei</i> ¹⁰⁾
Lucidusculine	C ₂₄ H ₃₅ O ₄ N	170~171	<i>A. lucidusculum</i> ¹¹⁾
Hypognovine	C ₂₇ H ₃₁ O ₅ N	172~4	<i>A. sayoense</i> , <i>A. sayoense</i> var. <i>typicum</i> , <i>A. majimatii</i> , <i>A. japonicum</i> . ^{11,12)}
Songorine		198~202	<i>A. lucidusculum</i>

dihydrastine, napelline), delphinium alkaloids (ajacine, ajaconine, delphinine, delphisine, edeline) 등의 다수의 alkaloids가 알려져 있고 配糖體로서는 adonis glycoside(adonine) helleborus glycosides 등의 强心配糖體와 刺戟性物質인 anemonin 등을 함유하고 있는 등 成分이 다양하며 그중에도 有毒植物이 특히 많다. 따라서 이 科에 속하는 식물중에는 藥用으로 쓰이는 것이 많다⁵⁾.

본 科식물의 성분으로서 현재까지 보고된 것은 다음과 같다.

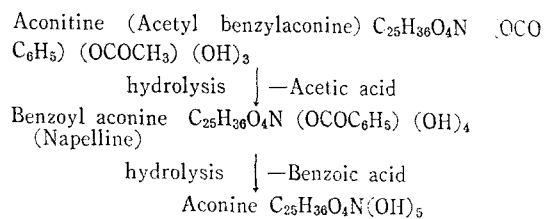
성분

Steroidal alkaloids

Aconitine alkaloids:

일반적으로 C₁₉H₁₉₋₂₁(OCH₃)₃₋₄; (OCH₃)₃₋₅ (N-C₂H₅, N-CH₃); (OCOCH₃) 혹은 (OCOC₆H₅) radical을 함유하는 diester-alkaloids 혹은 monoester-alkaloid(이중에는 lycaconitine, lappaconitine과 같이 N-succinyl-, N-acetylantranilic acid를 각각 함유하는 것이 있다)이며 이들은 어

는 것이나 aconine에서 유도된 것이다. 즉 aconine類는 ester alkaloid가 酸基를 상실하여 생성된 arcamine類이며 현재 數種이 천연물에서 분리되어 있다. Aconitine에서 aconine에 이르는 식물체 안에서의 분해 과정은 일반적으로 다음과 같이 생각되고 있다. aconitine은 독성이 가장 강하나 aconine류에서는 독성이 극히 약하다고 알려져 있다.



현재 천연적으로 분리된 aconine을 생성하는 aconitine系 alkaloid와 기원식물은 다음과 같다.

Aconitine C₃₄H₄₇O₁₁N, aconine C₂₅H₄₁O₉N, 서양바꽃 *A. napellus*, *A. chasmanthum*¹¹⁾

Mesaconitine C₃₃H₄₅O₁₁N, mesaconine C₂₄H₃₉O₉N, 서양바꽃 *A. napellus*, *A. fauriei*, *A. alticum*¹²⁾

Hypaconitine $C_{33}H_{45}O_{19}N$, hypaconine $C_{24}H_{39}O_5N$, *A. napellus*에서 desoxymesaconitine과 더불어 同定되었으며 *Aconitum spp.*중에 들어 있는 市販 aconitine에는 少量의 desoxyaconitine을 함유하고 있다. 그밖에 hypaconitine 및 5종의 新種 alkaloids base-A $C_{24}H_{31}O_6N$, -B $C_{22}H_{33}O_5N$, -C $C_{22}H_{33}O_2N$, -D(nitrate) $C_{24}H_{33}O_3HNO_3$, -E(perchlorate) $C_{29}H_{43}O_7N \cdot HClO_4$ 등이 *A. Koreanum*에서 分離하였다.

Jesaconitine $C_{35}H_{49}O_{12}N$, *A. subcueneatum*, *A. yesoense*

Neopelline $C_{32}H_{43-45}O_8N$, 또는 $C_{33}H_{45-47}O_8N$, neoline $C_{23}H_{37-39}O_6N$, $C_{24}H_{37-39}O_6N$, $C_{24}H_{39-41}O_6N$, *A. napellus*

Indaconitine $C_{34}H_{47}O_{19}N$, pseudoaconine $C_{25}H_{41}O_8N$, *A. chasmanthum*, *A. spp.* (Indianaconitine)¹³⁾

Bikhaconitine $C_{36}H_{51}O_{11}N$, bikhaconine $C_{25}H_{41}O_7N$, *A. spicatum*

Lyaconitine $C_{36}H_{45}O_{10}N_2$, lycoctonine $C_{25}H_{41}O_7N$, *A. lycoctonum* (= *A. gigas*)

Lappaconitine $C_{32}H_{44}O_8N_2$, lappaconine $C_{23}H_{37}O_6N$, alkaloid -A $C_{43}H_{59}O_{12}N_3$, -B $C_{17}H_{25}O_2N$, -C $C_{19}H_{27}O_3N$, -D $C_{30}H_{42}O_7N_2$, -E $C_{37}H_{54}O_7N$, -F $C_{19}H_{29}O_6N$ 등이 *A. Septentrionale* 중에서 특징을 나타냈고, 같은 식물의 乾燥根에서 0.1%를 분리하였다¹²⁾.

Pontaconitine A, B, C; anthranoyllycotonine, lycotonine 및 acetic acid 등이 *A. ponticum*에 함유되어 있는 pontaconitine A, B, C를 加水分解하여 生成하였다¹³⁾.

Terpene Alkaloids

Isaconitine¹³⁾ $C_{34}H_{47}O_{11}N$, mp. 144~146°, $[\alpha]_D^{245} + 28^\circ$ *Aconitum spp.*¹⁴⁾

Ajaconine $C_{22}H_{33}O_3N$ ¹⁵⁾, ajaconine은 atisine의 monohydroxy derivative¹⁶⁾이다. ajaconine은 *Delphinium ajacis*의 종자에서 Mass spectral study를 한 것이 報告되어 있다.

Lucaconine¹⁷⁾ $C_{24}H_{39}ON$ (I) and monoacetyllyucaconine $C_{26}H_{41}O_8N$ *Aconitum lucidusculum*

에 함유되어 있는 lucaconine 및 monoacetyllyucaconine의 산화를 試圖 하였다. *Aconitum heterophyllum* 및 *A. lucidusculum*등에도 함유되어 있다.

Hydroxylycoctonine; *Aconitum spp.*¹⁸⁾

Anhweiaconitine $C_{19}H_{20}(OH)_4(OCH_3)_3$ (NC-H₃)(C₆H₅COO) mp. 199°, $[\alpha]_D^{11} + 25.2^\circ$ (CHCl₃), nitrate, mp. 188°, perchlorate, mp. 226°, chloropalmitate, mp. 222°, methylodide, 210~213°¹⁹⁾

Hemorine $C_{24}H_{39}O_4N$, mp. 123~126°, $[\alpha]_D^{17} - 4.5^\circ$,²⁰⁾

Monoacetyl talatisamine mp. 95~97°²¹⁾

Talatisamine mp. 142~143.5°

*Aconitum rotundifolium*에서 4종이 발견되었으며 2종은 $C_{27}H_{31}O_6N$. mp. 251.5~252°, 및 $C_{26}H_{34}O_2N_2$, mp. 173~174°²²⁾

Deltarine (R=OAC, R'=OH)²³⁾ (R=OAC, R'=OH), delpheine (R=OH, R'=H), lycotomine.

Edeline^{24,25)} *Aconitum spp.* 및 *Delphinium spp.* 등 식물속에서 aconitine의 ring에 관하여 化學的方法으로 연구하여 완전한 구조가 결정되어 edeline의 구조를 제창하였다.

Delavaconitine Tsu-Tsao-Wu라고 부르는 한약의 alkaloid에 관한 研究를 하여 $C_{19}H_{23}(OC_6H_5)_2(OH)_2(OC_6H_5CO)NC_2H_5$ 와 같은 부분적인 화학식을 제창하고 있다²⁶⁾.

Veatchine, Atisine의 탄소골격으로서 alkaloid로 同定하였고 veatchine 및 gavryfoline등은 atisine의 轉化 또는 一般的 저하생산에 의하여 일반적인 立體的 構造를 가지고 있는 것으로 제창하였다²⁷⁾.

Sachaconitine, Sachaconitine의 화학구조 $C_{23}H_{37}O_4N$ 의 검토가 *Aconitum miyabei*에서 試圖되었다²⁸⁾.

Delphinine,²⁹⁾ isodelphinine³⁰⁾, $C_{33}H_{45}O_9N$, mp. 167~168°, $[\alpha]_D^{20} 20.10^{31)}$

Chasmanine³²⁾, Chasmanine의 구조 $C_{26}H_{41}O_6N$, mp. 90~91°, $[\alpha]_D^{25} + 23.6^\circ$, (EtOH) 및

homochasmanine³³⁾ C₂₆H₄₅O₆N, mp. 105~107°, [α]_D²⁵ +19.2°(EtOH)등이 *Chasmanthum stap*에서 분리하여 구조를 결정 하였다.

A new alkaloid C₃₆H₄₁O₁₀N (HBr salt), mp. 210°, [α]_D-18.7°, *A. coreanum*

Atisine(Ⅰ)과 veatchine(Ⅱ)의 unambiguous立體構造의 相互 관계가 (Ⅰ) 및 (Ⅱ)의 일반적인 低下生産物에 의하여 設定되었고 atidine의 構造가 設定되었다³³⁾.

2종의 alkaloids로서 C₂₀H₂₅O₃N, mp. 244~246° 및 C₂₃H₂₉O₆N (hydrochloride, mp. 270~272°)등이 *A. nemorosum*에서 분리 추출되었다³⁴⁾.

Nigellono, 2개의 carbonyl 基를 가지고 있다. OH 및 COOH基는 없다. *Nigella sativa*에서 抽出證明되었다.

Diterpene Alkaloids

Vakognavine C₃₅H₄₁O₁₀N, mp. 298°, palmatisine C₂₂H₂₅O₆N 또는 C₂₄H₂₇O₇N, mp. 285~286°, vakatisine C₂₂H₂₃O₄N, mp. 306°, vakatisinine C₂₂H₂₃O₃N, mp. 308°, vakatidrine, C₂₂H₂₉O₂N, mp. 295~296°등이 *Aconitum palmatum*의 根에서 分離 되었다³⁵⁾.

이 외에 alkaloid nitrate C₂₆H₄₁O₈N, mp. 134.5°가 *Aconitum ririnense*에서 抽出되어 化學構造研究가 試圖되었다³⁶⁾.

Aconitine, songorine, napellonine 및 base C₂₃H₃₇O₆N, mp. 150~160°등이 *Aconitum songoricum*의 根 및 epigeous part에서 分離되었다³⁶⁾. Aconitine狀 물질 및 lycoctonine狀 물질등을 *Aconitum spp.*에서 分離하여 이 물질들의 酸化가 試圖되었다. Aconitine型의 diterpene ester alkaloid의 熱分解에 관하여 說明하였으며, Aconitine의 gas-chromatography 및 multibuffered paper chromatography등이 실시되었다.

또한 delcosine 및 delsonine을 포함한 5종의 alkaloids가 *Delphinium spp.*의 종자에서 分離되었다³⁷⁾.

한편 數種의 *Delphinium* 식물에 대하여 curare 性質을 가진 alkaloid의 所在에 관하여 檢討되었으며 소련에서 *Delphinium spp.*의 用途와 生産

에 관하여 說明하였다³⁸⁾.

Bikhaconitine, chasmaconitine, indaconitine 및 pseudoaconitine등이 *Aconitum ferox*의 根에서 分離되었다³⁹⁾. 신 diterpenoid alkaloids인 base A 및 base B의 構造가 밝혀졌다³⁹⁾. *Aconitum spp.*에서 diterpene alkaloids의 合成에 관한 연구방법이 研究되었다⁴⁰⁾.

Methyllycaconitine, elideline, elidelidine, licoctonine등이 *Delphinium dictyocarpum*의 根에서 分離되었으며, dictyocarpin이라는 新alkaloid도 同植物에서 분리되었다. methyllycaconitine과 5종의 alkaloids가 *Delphinium linearilobum*에서 分離되었다⁴¹⁾.

Triterpenoids

Triterpenoid type物質이 *Paeonia lactiflora*⁴¹⁾의 根속에 함유되어 있으며 triterpene oligoside의 triterpene系 配糖體로서 *Clematis mandshurica*에서 분리 보고되어 있다⁴²⁾.

Delphinium Alkaloids

Aiacine, avadchridine, delsemine, elatine, lycaconine, eldeline, methyllycaconitine 등이 *Delphinium spp.*에서 분리되었으며, elatine의 構造에 관한 研究가 되어있다⁴¹⁾.

Methyllycaconine, *Delphinium elatum*에서 본 알카로이드를 證明하였다⁴¹⁾.

Ajaconine C₂₂H₃₃O₃N, atisine의 monohydroxy 誘導體인 ajaconine의 構造研究가 이루어졌다⁴¹⁾.

Hemorine, nemorine C₂₄H₃₉O₄N, mp.123~126°, [α]_D¹⁷-4.5°, monoacetylalatisamine, mp. 95~97°, 및 talatisamine, mp. 142~143.5°등이 分離報告 되었다⁴¹⁾.

이 밖에 bicyocarpine alkaloid인 elideline, elidelidine, licoctonine, 및 methyllycaconitine등이 *Delphinium dictyocarpum*의 根속에서 분리되었다⁴⁰⁾. Methyllycaconitine은 *D. buschainum*의 지상부에서도 분리되었다⁴¹⁾.

Staphisine, diterpene alkaloid dimer에 속하는 staphisine의 構造가 決定되었으며 이것은 *Delphinium staphisagria*에서 분리되었다⁴¹⁾.

또한 alkaloidal 成分이 *Delphinium dasycarpum*

및 *D. schmalhausensii* 등에서 chromatography法에 의하여 檢出되었다⁴¹⁾.

그리고 delflexine C₃₄H₃₉O₆N 및 methyllycaconitine 등이 *D. flexuosum*에서 分離 되었다⁴¹⁾.

Delfrenine C₂₇H₃₁O₆N, *D. freynii*⁴¹⁾

Base V C₄₅H₇₂O₁₄N₂, *D. iliense*⁴¹⁾

Delpyrine C₄₉H₈₂O₁₇N₂, *D. pyramidatum*⁴¹⁾ 분리되었다.

Base A C₁₅H₂₃O₄N 및 base B C₂₀H₂₅O₇N 등이 *D. semibarbatum*⁴¹⁾에서 분리되었다.

Aconitine과 類似한 delphininum alkaloid가 *D. fissum*에서 밝혀졌다.

Saphisine, diterpene alkaloid dimer, *D. staphisine*에서 분리 발표되어 있다.

Delphimium triste, *D. crassifolium*, *D. grandiflorum* 등 식물에서 paper chromatography 및 TLC에 의하여 3개형의 alkaloids가 發見되었고 그밖에 methyllycaconitine도 檢出되었다.

Belpinine, *D. spp.*에서 delphinine의 合成이 보고 되었다.

A new alkaloid C₂₆H₄₃O₇N, mp. 211~213°, [α]_D-28°(CHCl₃), 및 methyllycaconitine 등이 *D. oreophyllum*에서 分離 報告되었다.

Denudatine, C₂₁H₃₃ON₂, mp. 248~249° 및 denudatidine, mp. 273° 등 2종의 새로운 alkaloids가 *D. denudatum* (judwar)의 根속에서 분리되었다⁴¹⁾.

Browniine, dehydrobrowniine, lycoctomine, hetisine 및 dehydrohetisine 등 5종의 alkaloids가 *D. cradiale* 속에서 분리되었다.

Condolphine, isotalatizidine 및 talatizidine 등의 構造가 確定되었고, 그 밖에 β-sitosterol과 이의 배당체, 不飽和含水炭素 C₃₂ H₅₈, bp. 200°/0.1mm, [n]_D³⁴=1.4800 및 monohydric alcohol, C₁₆H₃₀O, bp. 156~160°, [n]_D³⁴=1.4646 등이 *D. denudatum*에서 분리되었다⁴¹⁾.

Delatine, 앞서 *D. elatum*에서 alkaloid인 delatine으로 분리보고 되었으나, hetisine인 것으로 밝혀졌다. 그밖에 培養根의 證류액기스의 主成分은 methyllycaconitine으로 밝혀 졌다⁴¹⁾.

Isoquinoline Alkaloids

Papaverines alkaloids (*Thalictrum* alkaloids)

Hydrastine C₂₁H₂₁O₄N, mp. 132°; *Hydrastis canadensis*의 根莖에 함유되어 있다. 酸化에 의하여 hydrastinine과 opianic acid로 分解한다. hydrastinine은 cotarnine과 같이 子宮止血藥으로 쓰인다.

Jateorrhizine, *Coptis japonica*의 根莖에서 발견된 phenol性鹽基는 columbamine으로 假定되었으나 jatrorrhizine으로 確認되었다.

Magnoflorine C₂₀H₂₄O₄N, *Thalictrum thunbergii*의 葉과 줄기에서 분리되었고 일황련 *Coptis japonica*의 根莖에서는 magnoflorine, berberine, aquilegine 및 未確認 alkaloids 등이 *Aquilegia canadensis* 및 *A. hybrida* var. 속에서 분리되었다³¹⁾. 그 밖에 *Aquilegia formosa*의 根속에서 chromatography 法에 의한 시험은 5종의 알카로이드 spots를 발견하였으며, 그중 두개는 magnoflorine 및 berberine으로 밝혀졌다⁴¹⁾. magnoflorine을 포함한 數種의 alkaloids가 *Isopyrum biternatum*의 根 및 根莖에 함유되어 있다고 指摘되었다.*

Takatonine(iodide), thalicerberine, O-methylthalicerberine 등이 *Thalictrum Thunbergii*, *T. minus* var. *hypoleucum*(=*T. Thunbergii*)의 葉과 줄기에서 분리추출되었고⁴¹⁾ 構造(I)과 takatonine의 全合成이 이루어 졌다⁴¹⁾.

이들 미나리아재비과식물의 chemotaxonomic study가 "Ranunculaceous Plants"⁴¹⁾에 발표되어 있다.

Dopamine으로 일괄命名하였던 것을 berberastine, ererme hydrastine 및 canadine 등과 합동시켰다. berberastine의 선구물질로 noradrenaline을 推定하였으나, 다른 3개의 alkaloids와 합동시키지 않았다. 추적시험에 의하여 hydrastine의 lactone group과 berberine의 carbon bridge 등이 *Hydrastis canadensis* (golden seal)에서 얻은 methionine의 5-methyl group으로 만들어진 것으로 발표되었다. Thalifendlerine C₂₀H₂₅O₄N, mp. 177~178°, [α]_D -180°, thalifendine 그밖에 thalibastine의 분리 및 화학구조가 *Thalictru*

*mfendleri*에서 연구되어 보고한바 있다⁴²⁾.

Thalicarpine, *Thalictum dasycarpum* 및 *T. revoltum*의 根에서 thalicarpine의 간단한 分離過程이 보고된바 있다⁴²⁾. 한편 thalixine 및 thalisine등이 *T. flavum*에서 추출 분리되었으며⁴²⁾, thalmethine, o-methylthalmethine 및 berberine등이 분리抽出되었다. 新alkaloid o-methylthamethine, $C_{37}H_{38}O_6N_2$, mp. 245~246°, $[\alpha]_D^{21} + 237^\circ$ (CHCl₃) 및 thalmethine, $C_{36}H_{36}O_6N_2$, mp. 275~277°, $[\alpha]_D^{21} + 200^\circ$ (CHCl₃)등이 식물의 지상부에서 분리되었다. 이 두 alkaloids의 構造가 o-methyl-thalicberine 및 기타 관련 물질과의 상호관계에 의하여 설명되었다.

Rugosine $C_{20}H_{27}O_5N$, mp. 110~115°, (methiodide, mp. 214~216°, $[\alpha]_D + 135^\circ$), *Thalictum rugosum* (*T. glaucum*)의 뿌리에서 alkaloid가 분리抽出되었다. 그밖에 jatrorrhizine, berberine등도 分離추출 되었으며, rugosine에 관한 構造研究가 행하여졌다.

Reticuline, *Aquilegia spp.*에서 얻은 reticuline으로부터 magnoflorine의 生合成이 행하여졌다⁴³⁾.

Thalicarpine, fetidine(I)등이 분리抽出되었으며, (I)의 構造에 관하여 *T. foetidum* 및 *T. dasycarpum*에서 fetidine의 構造를 改定하였다. 그리고 *T. foetidum*에서 새로운 bisbenzylisoquinoline alkaloid인 thalifortidine, $C_{38}H_{42}O_7N_2$, mp. 168~170° (C_2H_8)₂O, $[\alpha]_D^{21} - 88.6^\circ$ (CHCl₃) *T. foetidum*에서 構造가 밝혀졌다.

Adiantiflorine, thalifine, palmatine, berlambine(oxyberberine) 및 magnoflorine등이 *T. halictum minus*의 뿌리속에서 berberine, adiantiflorine, thalifine, palmatine, berlambine(oxyberberine) 및 magnoflorine등과 함께 分離추출되었고, takatonine의 合成도 행하여졌다.

Bisbenzylisoquinolinetyp alkaloid, *Thalictum thunbergii* 속에서 분리추출하였으며, 새로운 aporphine-benzylisoquinoline alkaloid, dehydrothalicarpene, mp. 180~182°, $[\alpha]_D^{22} + 54^\circ$ (CHCl₃)등이 *T. minus* 및 *T. spp.*에서 분리추출되었다.

이 물질은 thalicarpine이 空氣中에서 酸化에 의하여 2次的으로 생성한다는 假定이 提唱되었다⁴⁵⁾.

Pentamethoxyaporphine 및 thalmine; Thalmine, thalicberine의 mass 및 관련된 alkaloids에 관하여 보고된바 있고 pentmethoxyaporphine을 조제시 先導的反應은 細胞毒性물질에 대한 合成先驅물질을 분리발표하였다.

Thalictimine, *T. minus* (moldavian plants)에서 얻은 alkaloid인 thalictimine $C_{20}H_{23}O_4N$, mp. 169.5~170°이 분리보고되었다. 같은식물의 epigeous parts에서 얻은 alkaloid, thalictimine은 β -allocryptopine으로 證明되었다⁴⁷⁾.

그밖에 같은 식물의 뿌리에서 thalictimine, thalictiminidine, 및 thalictiminine mp. 263~265°등이 분리되었다⁴⁸⁾.

Thalmelatine, *T. minus*에서 얻은 alkaloid이며 $C_{40}H_{46}O_8N_2$, mp. 131~135, $[\alpha]_D^{21} + 110^\circ$ 의 구조식이 밝혀졌다.

Thalictrine 및 homothalictrine, *T. thunbergii*의 根에서 aromoline 및 O-methylaromoline등과 더불어 確認證明되었다^{50), 51)}.

Hernandezine, *T. hendleri*에서 얻은 alkaloid이며 hernandezine의 分裂反應시험과 동시에 mass 및 NMR의 spectral data에 의하여 밝혀졌다. 그밖에 deoxythalidastine의 合成이 행하여졌다⁵²⁾.

Dihydroxydimethoxyaporphine (iodide, mp. 249~251° decomp.), $[\alpha]_D^{14} 100.6^\circ$)이 *Aquilegia karelini*⁵³⁾에서 분리되었다.

Thalidezine, *T. fendleri*의 全草중에서 새로운 bisbenzylisoquinoline alkaloid인 thalidezine mp. 158~159°, $[\alpha]_D 235^\circ$ (CHCl₃), aporphines, thaliporphine, mp. 170~172° 및 protocoteine 등을 thalicarpine과 더불어 분리하였다⁵⁴⁾.

Thaliemidine, α -canadine- β -methochloride, mp. 191~193° (dec.), $[\alpha]_D - 158^\circ$; *T. minus*의 지상부에서 분리하였다⁵⁵⁾.

Thalsimine, hernandezine, thaliclezine, 및 thalisamine등 4종의 alkaloids가 *T. simplex*의 지상부에서 분리되었으며, 새로운 aporphine型

alkaloid, mp. 131~132°, $[\alpha]_D + 20.26^\circ$ (CHCl₃) 및 magnoflorine등도 같은 식물에서 발견되었다⁵⁶⁾.

Isoquinoline Alkaloid (Berberine型 alkaloid); (coptis—, hydrastis—, 및 thalictrum alkaloids)

Berberine C₂₀H₁₉O₅N, mp. 145° 黄色針狀晶, 쓴맛이 강하고 毒性은 비교적 약하다. 물에 잘 녹으나 ether, benzol, chloroform등에는 잘 녹지 않는다. 苦味健胃약으로 약용되고있으며, berberine hydrochloride는 大腸菌, 티프스菌, 코레라菌등에 대하여 殺菌力이 있고 그밖에 gram陽性菌 및 陰性菌, 淋菌에 대하여 강한 抗菌作用이 있다. Berberine은 *Hydrastis canadensis*의 根莖 및 根속에 약 3% 함유 되어있고, 그밖에 황백 *Phellodendron amurense*의 樹皮등에도 함유되어 있다. 最近에 池(1965) 등에 의하여 *Thalictrum tuberiferum*에서도 分離되었고, *T. rochebrunianum*의 뿌리에서 berberine jateorrhizine, magnoflorine, hernandezine, alkaloid A 및 thalibrunine C₃₉H₄₆O₈N₂, mp. 172~173°, $[\alpha]_D + 160.0^\circ$ 등 alkaloids를 분리하였다⁵⁷⁾. 그밖에 berberine은 *Coptis japonica*의 愈습된 조각에서도 分離되었으며, *Hydrastis canadensis*에서는 berberine의 生合成이 행하여졌다⁵⁸⁾. 또한 *Coptis japonica*의 조각배양에 의하여 berberine의 生産이 이루어졌다. 또한 *Talictum pedunculatum*의 根에서 berberine과 未確認의 4級鹽基를 分離하였다⁵⁹⁾.

Berberastine, canabine, magnoflorine, 1- α -hydrastine, 1- β -hydrastine등이 *Hydrastis canadensis*의 根에서 分離되었고 이들 alkaloids중 canabine, 1- α -hydrastine, 1- β -hydrastine등이 證明되었으며 1972 berberine이 合成되었다⁶⁰⁾. *Thalictrum minus* var. *adiantifolium* (*T. adiantoides*)의 뿌리속에 含有된 4級 alkaloid fraction에서 magnoflorine과 berberine이 iodides로서 分離抽出되었다. Magnoflorine(perchlorate), mp. 257~258° (decomp.) $[\alpha]_D + 216^\circ$ (MeOH).

Oxyberberine(belambine), *Th. minus* 및 *Coptis japonica*의 根莖 및 根속에 adiantifoline columbamine, magnoflorine, palmatine, thalifine

등과 더불어 함유되어 있다.

Obamegine, *Thalictrum rugosum* (= *T. glaucum*)의 根에서 phenolic 3級鹽基를 분리하여 C₂₆H₃₈O₆N₂·2H₂O, mp. 172°, $[\alpha]_D^{20} + 241^\circ$, (chloroform)으로 證明하였다⁶¹⁾. 이외에 thalphenine 및 thalpheninemethine이 *Thalictrum polygamum*에서 분리되었고 thalphenine의 X-ray 分析을 행하였다⁶¹⁾.

Thalirugosidine이 *Thalictrum rugosum*에서 分離되었다⁶¹⁾.

Ophiocarpine, *Hydrastis canadensis*에서 hydrastine 및 ophiocarpine의 完全한 배열(configuration)에 관하여 研究가 이루어졌다. 같은 *Hydrastis canadensis*에서 1- α -hydrastine과 1- β -hydrastine이 각각 분리 되었다. 그리고 berberine의 生合成에 관하여 研究하여 한개의 dopamine unit가 합쳐져서 berberine이 되었다고 발표되었다⁶²⁾.

Thalsimine, *T. simplex*⁶³⁾에서 분리되었다.

Oether Alkaloids

Hernandezine이 이에 속하며, talisopine mp. 235~237°이 *Talictum isopyroides*에서 talisopine을 確認하였다⁶⁴⁾.

Garryine-type alkaloid, C₂₂H₃₅O₃N, mp. 145~147° 혹은 atisine類似 alkaloid가 *Aconitum arietatum*의 지상부에서 分離되었고 paper chromatography에 의하여 5종의 鹽基를 檢出하였다⁶⁵⁾. Mevolonic acid-2-C와 2개의 diterpenoid alkaloids, brownine 및 lycocotonine의 合同 incorporation에 관하여 研究를 행하고, 이들 alkaloids의 生合成이 다른 diterpene 유도체와 類似하게 보이는 것으로 *Lycocotum spp.*에서 少量이 추출되었다⁶⁶⁾.

Bullatine A(I), B(II), C(III), 및 D(IV) 등으로 命名하였던 것으로 (I) C₂₁H₃₁O₂N, mp. 251~253°, $[\alpha]_D - 55^\circ$ (MeOH)은 *Aconitum bullatifolium*에서 분리되었고 (II) C₂₄H₃₉O₆N, mp. 158~159°, $[\alpha]_D 21.8^\circ$ (Me OH)는 2개의 hydroxyl基와 1개의 ethylimino groups을 가지고 있는 不飽和鹽基로서 發見되었으며, (III)

$C_{26}H_{41}O_7N$, mp. 200° 은 3개의 hydroxyl, 3개의 methoxyl 및 1개의 ethylimino groups을 가지고 있는 3級鹽基이며, monoacetate(II) 및 (IV), $C_{23}H_{37}O_9N$, mp. 210° 와 同一한 것을 얻었다.

Ranaconitine, *Aconitum ranunculaefolium*의 地上部에 alkaloid 0.3%, 뿌리에 lappaconitine 1.6%를 함유하고 있는 *Aconitum ranunculaefolium*에서 新 alkaloid인 ranaconitine $C_{32}H_{44}O_9N_2$ mp. $127\sim 134^\circ$ 및 deacetylappaconitine 등이 분리되었다⁶⁶⁾.

Carmichaeline, 烏頭(附子) *Aconitum carmichaeli*의 根莖에서 新種 alkaloid, carmichaeline $C_{22}H_{35}O_4N$, mp. $185\sim 186^\circ$ $[\alpha]_D^{25}$ 16.7° (CH_3OH)가 hypaconitine, aconitine 및 mesaconitine 등 alkaloids 以外에 분리되었다⁶⁷⁾.

Chasmanine, chasmanine과 browniine의 相互關係가 說明되었다⁶⁸⁾.

Bishatisine, bishaconitine, *Aconitum falconeri*의 뿌리에서⁶⁹⁾ bishatisine $C_{24}H_{37}O_3N$, 및 bishaconitine $C_{41}H_{53}O_{13}N$ 등이 분리되었다.

Cytisine, *Cimicifuga europaea*의 씨, 열, 줄기에서⁷⁰⁾ 분리되었다.

Damascenine, *Nigella damascena*에서 E. Mutschler는 數種의 damascenine誘導體를 合成하였다⁷¹⁾.

Glycosides and Aglycons

5α -Bufalone, *Helleborus odorus*에서 5α -bufalone을 분리하였다⁷²⁾.

Calthoside D, Triterpene배 당체 calthoside D가 *Caltha silvestris*에 함유되어 있는 caulosaponin과 同一한 것으로 보고되었다⁷³⁾.

Cyanogenic glycoside, *Thalictrum aguilegifolium*의 葉속에서 主된 靑酸배 당체가 밝혀졌으며 major cyanogenic glycoside의 生合成이 행하여졌다⁷⁴⁾.

Hydroxystrophanthidin $C_{23}H_{32}O_7$, mp. $237\sim 241^\circ$ (decomp.), $[\alpha]_D^{23} + 52.9$ (EtOH) 및 acetylodonitoxin, $C_{31}H_{44}O_{11}$, mp. $213\sim 219^\circ$ (decomp.), $[\alpha]_D^{23} - 19.9$ (MeOH)등이 *Adonis*

*vernalis*에서 證明되었다. 같은 식물에서 cymarin에 첨가하여 adonidin, adonitoxin등을 분리하였다⁷⁵⁾. 그리고 같은 식물의 꽃속에서 vernaloside. mp. 275° 을 분리하였으며 이물질은 全草를 加水分解할 때 luteolin 및 d-xylose를 생성하고 全草중에서 luteolinxyloside를 추출하였다⁷⁶⁾.

Korelborin $C_{36}H_{52}O_{15}\cdot 1/2 H_2O$, mp. $261\sim 264^\circ$; *Helleborus purpurascens*의 根, 根莖에서 scillarene群에 속하는 diglycoside (rhamnose, glucose)를 同定하였다⁷⁷⁾.

β -Sitosterol, β -d-sitosterol β -d-glucoside, *Thalictrum rugosum*에서 분리되었으며 그밖에 未確認 cyanogenic glycoside등이 발표되었다⁷⁸⁾. 또한 *Cimicifuga acerina* 및 *C. tanaka*의 地下部에서 β -sitosterol, cyclopropane環을 가지고 있는 6種의 triterpene alcohols, mp. $235\sim 236^\circ$, mp. $220\sim 221^\circ$, mp. $216\sim 217^\circ$, mp. $206\sim 208^\circ$, $C_{30}H_{50}O_4$, mp. $198\sim 199^\circ$ 및 $C_{31}H_{50}O_6$ mp. $218\sim 219^\circ$, 그리고 3種物質, mp. $187\sim 189^\circ$, $C_{30}H_{48}O_5$, mp. $152\sim 153^\circ$ 및 $C_{32}H_{50}O_6$ mp. $201\sim 202^\circ$ 등을 분리하여 발표하였다⁷⁹⁾.

Strophanthidin fucoside, *Adonis vernalis*에서 분리되었다⁸⁰⁾.

K-Strophanthin, *Adonis chrysocyanthus*의 뿌리속에서 분리되었으며 같은 식물의 뿌리속에서 K-strophanthin- β , cymarin, mp. 195° $[\alpha]_D^{20}$ 31.8° 도 분리되었다⁸¹⁾.

Thalictiin, 新種배 당체 thalictiin, $C_{21}H_{20}O_{10}\cdot 3\frac{1}{2}H_2O$, mp. $238\sim 239^\circ$, $[\alpha]_D^{19} - 116.19^\circ$ 을 *Thalictrum thunbergii*에서 분리하여 이물질이 apigenin 7-monogalactoside인 것으로 確認하였다⁸²⁾.

이외에 *Actaea racemosa* (black snake root)의 樹脂속에서 新種 glycoside, $C_{35}H_{56}O_9$, mp. $261\sim 264^\circ$, $[\alpha]_D + 8^\circ$ 를 분리하였으며, 이물질은 xylose와 新種의 飽和 pentacyclic triterpene인 cimigenol, $C_{30}H_{48}O_5$, mp. $227\sim 228.5^\circ$, $[\alpha]_D + 38^\circ$ 을 生成하며 이것은 3개의 hydroxyl군을 가지고 있는 hopane 또는 lupane으로 밝혀졌으며, 그리고 이것은 3級 또는 鎊해물질의 하나인 것으로 밝혀졌다⁸³⁾.

Strophadogenin, *Adonis vernalis* (pheasant-eye)에서 strophadogenin을 決定하였으며 꽃속에서는 chromatography法에 依하여 cymarin, adonitoxine, K-stropanthin-β, acetylodonitroin, strophanthidin, hydroxystrophanthidin 및 그밖 에 cardenolide化合物등이 確認되었다⁸⁴⁾.

Anemosapgoenin, 白頭翁 *Anemone chinensis*의 분말생약에서 얻은 alcohol엑기스를 加水分解하여 aneosapogenin, C₃₀H₄₈O₄, mp. 300~302, [α]_D+19°(pyridin)이 생성되었다⁸⁵⁾.

Delphinidin, *Delphinium ajacis* (lark spur)에서 diglycoside인 delphinidin을 분리하였다⁸⁶⁾.

Hellebrin, *Hellebrus purpurascens*에서 強心배당체 hellebrin과 deglucohellebrin등이 분리되었다⁸⁷⁾.

Adonitoxol, *Adonis vernalis*(pheasant-eye)에서 adonitoxol, mp. 179~184°을 분리하였으며, adonitoxologenin l-rhamnoside가 발견되었다⁸⁸⁾.

Glycoside A C₄₁H₆₆O₁₁, mp. 247~250°, glycoside B, C₃₈H₅₈O₁₁, mp. 267~279°; *Cimicifuga racemosa* 뿌리에서 2종의 glycoside A 및 glycoside B를 發表하였다⁸⁹⁾.

Ranunculin 및 aglycon의 混合物 *Clematis orientalis*, *C. integrifolia*의 건조한 지상부에서 분리하였다⁹⁰⁾.

Asparagin, *Helleborus atrorubens*, *H. odorus* 등의 뿌리에서 asparagin을 분리하였고 또한 炭水化合物 carbohydrates을 분석하였다⁹¹⁾.

Corelborin, P. 및 K., hellebrigenin 및 化合物, *Helleborus purpurascens*, *H. caucasicus*에서 분리 解説하여 發表하였다⁹²⁾.

Cyanogenetic compounds 및 ranunculin의 分布 미나리아재비科에 분포된 ranunculin 및 cyanogenetic compounds에 관한 證설을 C. A. 66453 (1967); compt. Phytochem. 175, (1966)에 자세히 서술되었다.

Protoanemonin, anemonin; *Clematis flammula*에서 위의 물질과 anemonin을 분리하였다⁹³⁾.

Adonilide, *Adonis amurensis*에서 非強心性

aglycon인 adonilide C₃₁H₂₈O₄, mp. 268~270°, [α]_D+13.2°(CHCl₃)를 分離하였다⁹⁴⁾.

Cardiotonic substance (acetate mp. 129°); *Aconitum spp.*에서 強心物質을 分離하였다⁹⁵⁾

Flavonoids

Rutin, *Ranunculus ficaria*의 葉속에서 rutin, xanthophyll의 epoxides, α-carotene등을 분리하였다⁹⁶⁾.

Clematisin, *Clematis brachyura*의 葉속에서 flavone의 季節的인 變化와 clematisin의 含量에 關하여 研究發表되었다⁹⁷⁾.

Dihydrokaempferol C₁₅H₁₂O₆, mp. 274~275°, [α]_D⁵²+77 Kaempferol; C₁₅H₁₀O₆, mp. 229~230°, [α]_D²⁵+44 의대으아리 *Clematis brachyura*의 葉에서 著者에 依하여 分離 證明되었다.

Flavonoids 및 sesquiterpenoid glycoside, *Adonis aurus* 및 *A. tianchaniensis*등에서 P. K. Evdokimov이 발견하여 1967, 1968년에 C.A. 68, 47002(1968); Farmatsiya 16, 26(1967)에 發表하였다.

其 他

Aconitic acid, itaconic acid, *Aconitum napellus*의 根과 葉속에서 chromatoprahy法에 依하여 aconic acid, itaconic acid, malic acid, citric acid, isocitric acid, tartaric acid, oxalic acid, succinic acid, malonic acid, glyceric and pyrrolidonecarboxylic acid등을 분리하였다⁹⁸⁾.

α-Carotene, β-carotene, xanthophyll, *Ranunculus ficaria*의 葉속에 소량의 α-carotene, rutin xanthophyll의 epoxid와 더불어 분리되었고 β-carotene; xanthophyll등도 동정되었다.

Dahurinol, *Cimicifuga dahurica* 根莖에서 β-sitosterol, cimigenol 및 그 xyloside 등과 더불어 新種 aglycon인 dahurinol(I)을 單離證明하였다¹⁰⁰⁾.

Fumaric acid, *Ranunculus querpaertensis*(= *R. lernatus var. glaber*)의 꽃, 줄기 및 葉속에서 fumaric acid, palmitic acid, stearic acids, stigmasterol, β-sitosterol, hexacotanol, alcohol 및 yangonin 등이 單離되었으며 熱 alcohol 可

溶性糖이 paper chromatography 法으로 發見되었다¹⁰¹⁾.

Khellol, *Cimicifuga simplex*의 根莖속에서 khellol, ammiol, caffeic acid, 및 dimethylether, cimicifigin과 新種苦味性 coumarin 유도체를 單離證明하였다¹⁰³⁾.

Phenolic compound, *Coptis japonica*의 根莖에서 過去에 columbamine으로 假定하였던 phenolic 鹽基를 jateorrhizine으로 訂正하였고¹⁰³⁾ 그밖에 *C. chinensis*의 根에서 berberine 以外에 jateorrhizine, palmatine 등 2종의 非 phenolic 性 및 phenolic 性 alkaloids등도 발표되었다¹⁰⁴⁾.

β -Sitosterol, mp. 139~140°; *Paeonia lactiflora* Pall.의 根속에서 β -sitosterol mp. 139~140°이 triterpenoid型물질과 같이 單離證明¹⁰⁵⁾ 되고 *Helleborus atrorubens*, *H. odorus*의 地下器管에서는 β -sitosterol mp. 137°, $[\alpha]_D^{20}$ -33.3°이 單離되었다¹⁰⁶⁾.

Daucosterin, *Aconitum japonicum* (*A. subcuneatum*)의 塊莖에서 daucosterin, sucrose 및 meso-inositol 등 數種의 fatty acid가 GLC에 의하여 發見되었으며 같은식물의 塊莖액기스의 非알카로이드性 fraction에서 β -sitosterol- β -d-glucoside, mesoinositol, sucrose 및 trans-aconitic, fumaric, benzoic acids, citric acid등을 單離하였다¹⁰⁷⁾.

Stigmasterol, *Clematis drummondii*의 지상부에서 stigmasterol을 비롯하여 octacosane, dotriacotane등을 확인하였다¹⁰⁸⁾.

Ranucoside, *Helleborus foetidus*에서 單離된 ranucoside의 構造를 決定하였다¹⁰⁹⁾.

Tannin, glycoside狀物質, alkaloid 및 結晶性物質, *Anemone nigricans*에서 tannin을 비롯하여 glycoside狀物質, alkaloid 및 2종의 結晶狀물질 mp. 143~144°(anemonin), 및 mp. 252~254°(flavonoid배당체로 생각된다)등을 抽出하였다¹¹⁰⁾.

Pulsatin, 할미꽃 *Anemone pratensis*(pasqueflower)에서 結晶性物質 pulsatin $C_{13}H_{11}O_5$, mp. 143~145° 및 flavonoid glucoside $C_{22}H_{25}O_9$ 등을

單離하였다¹¹¹⁾.

β -Methyl-tetradecanoic acid, β -sitosterol, 작약 *Paeonia albiflora*(=*P. lactiflora*)의 꽃잎에서 β -sitosterol, pentacosane 및 未知의 油狀물질등과 더불어 單離抽出하였으며 그밖에 작약 *P. albiflora* Pall.의 꽃속에서 gallotannino, astragalinal(kaempferol-3-glucoside), paeoside(kaempferol 3,7-glucoside, 및 populin(kaempferol 7-glucoside)등을 確認하였다¹¹²⁾.

Anemonin, *Pulsatilla grandis*를 steam distillation하여 抽出하였다¹¹³⁾.

Ranunculin, *Ranunculus glaber* 애기미나리아재비 *R. acris*(butter cup)에서 얻은 ethanol 또는 水溶液중에서 protoanemonin으로 分解되는 ranunculin, $C_{11}H_{16}O_8$ 을 確認하였다¹¹⁴⁾.

Pyrogallol, 5종의 *Ranunculus spp.*에서 pyrogallol tannin, pyrocatechol groups, 알카로이드, 強心配糖體, 사포닌, flavone化合物등이 檢出되었다.¹¹⁵⁾

Tetrahydroberberine, *Thalictrum hernandezii*의 全草와 같은 식물의 뿌리속에서 berberine 및 tetrahydroberberine이 발견되었다¹¹⁶⁾.

Carotenoids, *Adonis spp.*의 노란꽃 각종의 主成分으로 lutein, zeaxanthin등이 決定되었고 붉은 꽃은 astacin 및 astaxanthin등이 함유되어 있는 것으로 報告되었다¹¹⁷⁾.

Clematoside C, *Clematis mandshurica*에서 oleanolic acid의 decaoside인 clematoside C의 構造가 決定되었다. (R=L-Rha·1→4·D-Gl·1→6·D-Gl-1→ R'=L-Rha·1→D-Gl·1→6-D-Gl·1→4·D-XY·1→2-L-Ar+1→4-L-Rha+1→)

Acdis, *Thalictrum venulosum*의 種子油 中에서 trans-5-hexadecenoic, trans-5-octadecenoic, trans-5-cis-9-octadecadienoic, trans-5-cis-9-cis-12-octadecatrienoic, cis-5-hexadecenoic, cis-5-octadecenoic, cis-5-eicosenoic acids등이 單離되었다¹¹⁹⁾.

Apigenin, quercetin, *Thalictrum spp.*의 果實중에서 소량의 alkaloid로 magnoflorine,

berberine), flavonoid aglycons, kaempferol, quercetin 및 apigenin 등이 檢出되었다¹²⁰⁾.

Choline, *Trollius europaeus*의 지상부에 magnoflorine과 choline이 함유되었다¹²¹⁾.

이 외에 3개 alkaloids, heterophyllisine(I) mp. 178~179°, $[\alpha]_D^{25}$ 15.5°(CH₃OH), heterophylline(II), mp. 221.5~223.0° $[\alpha]_D^{25}$ 10.5°, 및 heterophyllidine(III), mp. 269~272°, $[\alpha]_D^{25}$ 4.23 등이 *Aconitum heterophyllum* Wall.의 뿌리에서 單離되었다. (I)R=CH³R'=H, (II)R=R'=H, (III)R=H, R'=OH.

Neoline, chasmanine과 neoline과의 相互關聯性を 설명하여 주고, C₁-hydroxyl을 β-orientation으로 改正하였다. 그리고 *Aconitum napellus*에서 dopamine, tyramine, 및 noradrenaline 등이 確認되었다¹²³⁾.

Dopamine, tyramine, noradrenaline이 *Aconitum paniculatum*에서도 確認되었다¹²⁴⁾.

Cammaconine, *Aconitum variegatum*의 氣根部에서 talatisamine(I) 및 cammaconine(II), mp. 36~37°, C₁₉H₂₃(NC₂H₅)(OH)₃(OCH₃)₂이 spectral study의 根據와 續性を 考慮에 넣어 部分的 構造가 (I)로 提唱 하였다¹²⁵⁾.

Acerinol, *Cimicifuga acerina*의 地上部에서 얻은 acerinol, mp. 152~153°, $[\alpha]_D^{24}$ +25.65°, 같은 식물에서 cimicifugol이 cimigenol과 더불어 確認되었다¹²⁶⁾.

Acetylacteol의 1부 構造 (I); *Cimicifuga racemosa*(= *Actaea racemosa*)에서 얻었다¹²⁷⁾.

Optical active(+)-glaupalol(I), *Glaucidium palmatum* S. et Z.의 根莖에서 光化學的으로 活性인 (+)-glaupalol (I)을 그 β-d-glucoside(II)로서 單離하였다¹²⁸⁾.

Bufadienolides, *Helleborus abchasicus*의 根 및 根莖속에서 9종의 配糖體가 檢出되었으며 그 중 1부의 배당체는 bufadienolides의 反應을 나타냈다¹²⁹⁾. 이 외에 結晶性物質로 mp. 291°, *Helleborus atrorubens*의 根에서 1종의 結晶性物質 mp. 291°이 genin 또는 heteroside fraction으로서 분리되었다¹³⁰⁾.

Hellefrin(I), deglycohellefrin(II), *Hellebo-*

*rus cyclophyllus*의 根 및 根莖에서 분리하였다¹³¹⁾. (I) R=rhamnose+glucose, (II) R=OH.

色素成分; taraxanthin, violaxanthin, flavoxanthin, anthroxanthin ester, aloxanthin ester, lutein ester, phycosanthin, α-carotene 5,6-epoxide, β-carotene, 및 α-carotene 등 11종의 色素成分이 *Ranunculus carpaticus*에서 檢출되었다¹³²⁾.

결 론

毛茛科(미나리아재비科)식물의 성분을 문헌에 의하여 종합하면 Ranunculaceae식물중에는 alkaloid를 함유하는 것이 많으며 steroidal alkaloids 15종, terpene系 alkaloids(diterpene, triterpene) 32종, isoquinoline系 alkaloids는 papaverine型 33종, berberine型 18종, hydrastine型 3종을 합하여 54종에 달하여 가장 많다.

*Delphinium*속 식물중에도 alkaloid를 함유하고 있는 식물이 많이 있으며 32종의 alkaloids가 발견 되어 있다.

其他 alkaloids 13종을 합하면 알칼로이드를 함유하는 식물은 總計 145종에 이르며, 본科는 alkaloid科로 呼稱되고 있음을 明白히 제시하여 주고 있다. 本科중 *Aconitum*속, *Delphinium*속 및 *Thalictrum*속 식물중에는 특히 alkaloid가 많으며, 附子를 비롯하여 醫藥用으로 쓰이는 식물이 많다.

配糖體로서는 adonine(*Adonis sp.*)등 cardiotonic glycoside 그밖에 자극성 물질인 anemonin 등 23종에 달하는 배당체가 알려져 있다. 최근 외대으아리 *Clematis brachyura* Max.의 葉중에서 kaempferol, dihydro-kaempferol 등 flavonoid가 발견되어 장래에 flavonoid 資源開發에 貢獻이 클 것으로 期待된다.

(1978. 4. 1 接受)

문 헌

1. 鄭東奎: 외대으아리의 成分研究, 淑大學報, 237

- (1968).
2. 鄭台鉉: 한국동식물도감, 제5권(식물편)27 (1965).
 3. 李德鳳: 한국식물도감(식물편) 15, 문교부 (1974).
 4. 牧野富太郎: 新日本植物圖鑑, 181, (1961) 北隆館
 5. 木村康一·木島正夫: 藥用植物學各論 97 (1956). 廣川書店
 6. Jacobs w. A.: *J. Org. chem.* 16, 1593 (1951). 藤田路一; 生藥學 109 (1960) 南山堂
 7. 鄭東奎: 天然藥品學, 32 (1976) 淑大出版部 Yunusov, S.: *Zhur. Obschei, Khim.* 18, 515 (1948) Okamoto. T.; *Chem. Pharmn. Bull. Japan* 7, 44 (1919).
 8. Pelletier, S. W.: *Chem. & Ind.* 16, 70 (1957). Wiesmer, K. *et al.*: *Chem & Ind.*, 173 (1957).
 9. Jacobs, W. A. and Craig, L. C.: *J. Biol. Chem.*, 143, 605 (1942). Amiya, T.: *Bull. Chem. Japan*, 30, 679 (1957).
 10. Sakai, S.: *Phar. Bull. Jap.*, 6, 448 (1958). 落合, 岡本, 坂井, 菅泷等: 日藥誌, 72, 816 (1952).
 11. 落合, 岡本: *Pharm. Bull, Japan*, 1, 152 (1953).
 12. 落合, 岡本, 坂井: 日藥誌, 75, 638 (1955). Monakhov, T. E., Platonova. T. F., Kuzovkov, A. D., & Shreter A. I.: *C. A.* 63, 6347 (1965); *Khim. Prirodn, Soedi Akad, Nauk. U. S. S. R.* 113 (1965).
 13. Chu, T. H., Hung, S. and Chou, Y.: *C.A.* 52, 14632 (1958). Vishwapaul, K. L. Handa: *Planta Medica* 12, 177 (1964). Baytop, T. and Tanker, M.: *C.A.* 58, 9410; *Bull.Fac. Med. Istanbul.* 25 157 (1962).
 14. Schneider, L., and Tausend, H.: *NaturWissensh aftern*, 44, 512 (1957).
 15. Goodson, J. A.: *J. Chem, Soc*, 245 (1945).
 16. Dvornik, D., and Edward, D. E.: *Chem. & Ind*, 952 (1957).
 17. Wieser, K., Götz, M., Simmons, D. L., Fowler, L. R., Bachelor, F. W., and Büchi, G.: *C. A.* 53, 16184 (1959); *Tetraheron Letters* 2, 15 (1959).
 18. Wiesner. K. *et al.*: *Chem. & Ind.* 132 (1954).
 19. Chu, J. H. and Lo, S. I.: *Kagaku-Gakuho* 25, 214 (1959); *C. A.* 54, 4642 (1960).
 20. Chuprova, Z. I.: *Shornik Nauch, Rabot Kafedry, Farmakol. Kazakh. Med. Inst.* 1, 127 (1957); *Zdravookharan, Kazkhstana* 3, 53 (1958); *Referat, Zhur, Khim., Biol, Khim* (1958), *Abstr*, No 30688.
 21. Platonova, T. F., Kuzovkov, A. D. and Massagetov, P. S.: *C. A.* 53, 92656 (1959), *Zhur. Obschei Khim.* 28, 3126 (1958).
 22. Abubakirov, N. K., and Chuprova, Z. I.: *C. A.* 54, 9981 (1960).
 23. Carmack, M., Mayo, D. W. and Ferris, J. P.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 4119 (1959).
 24. Bocharnikova, A. V., and Andreeva, E. I.: *C. A.* 53, 9266 (1959); *Zur. Obschei Khim*, 28, 2892(1958).
 25. Kuzovkov, A. D. and Platonova, T. F.: *C. A.* 54, 19731 (1960); *Zur Obschei Khim.*, 29, 3840 (1959); *C. A.*, 58, 2477 (1963); *Zh Obschei. Khim.*, 32, 1290 (1962).
 26. Chu, J. H., Y. L., Yang, P. C., and Huang, W. Y.: *C. A.*, 54, 17440 (1960); *Hua Hsüeh Hsüeh Pao.*, 25, 321 (1959).
 27. Palletir, S. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 2398 (1960).
 28. Katsue, N. and Hasegawa, G.: *C. A.*, 55, 7452 (1961); *Bull. Chem. Japan*, 33, 1037 (1960).
 29. Schneider, W.: *Arch. Cl. Pharm.*, 577 (1960); Kuzoukov, A. D., Platonova, T. F.: *C. A.* 58, 2477 (1963); *Zhobsch. Khim.* 32, 1290 (1962).
 30. Achmatowicz, O. Jr., Tsuda, Y., Marion, L., Okamoto, T., Natsume, M., Chang, H-H., and KaJima, K.: *Canad. J. Chem.* 43, 825 (1965).
 31. Achmatowicz, O. Jr., and Marion L.: *ibid.*, 43, 1093 (1965).
 32. Monakhova, T. E., Platonova, T. F., Kuzoukov, A. D. and Shreter, A. I.: *C. A.*, 63, 6347 (1965); *Khim, Prirodn, Soedin, Akad. Nauk Uz, S. S. R.*, 113 (1965).
 33. Pelleti, S. W.: *Chem. & Ind.*, 1016 (1956); Gilmen, R. E., Marion, L.: *Jour. Canad.*; *J. Chem.* 42, 2700 (1964).
 34. Monakhova, T. E., Plutonova., T. F., Kuzovkov, A. D. and Sbreter, A. I.: *C. A.*, 63, 6347 (1965); *Khim Prirodn. Soedin; Akad. Nauk Uz. S. S. R.*

- R., 113 (1965).
Mahfouz. M. E. and Dakhkhuny, M.: *C. A.* 58, 3790 (1963).
Egypt. Pharm. Bull. 42, 411 (1960).
35. Singh. N. and Singh A.: *J. Ind. Chem. Soc.*, 42, 49 (1965).
36. *Annual Index of the Reports on Plant Chemistry in 1965*, 55 (1972), Hirokwa Publishing Co. Tokyo. Japan.
37. Poyhdzhieva, M.: *C. A.* 166659 (1965); *Farmatsiya*, 15, 145 (1965).
38. *Annual Index of the Reports on Plant Chemistry in 1965*, 56 (1972).
39. *A. I. R. on Plant Chem, in 1959*, 42 (1962).
40. *A. I. R. P. chem. in 1962* (1967).
A. I. R. P. Chem. in 1963, in 1966 (1974).
Mamedov, G. M.: *C. A.* 63, 11922 (1965); *Uch. Zap. Azerb.*
41. *Dokl. Acad. Nauk. Azerb. S. S. R.* 20, 61(1964).
Savchenko, Ya. S.: *C. A.* 68, 57368 (1968); *Farmatsiya* 16, 30 (1967).
Savchenko Ya. S.: *C. A.* 68, 57368 (1968);
Brutko. L. I. and Mussagetov: *P, S, C, A.* 67, 32847 (1967); *Khim. Priv. Soedin.* 3, 21 (1967).
Brutko. L. I. and Mussagetov, P. S.: *C. A.* 67, 32847 (1967); *Khim. Priv. Soedin.* 3, 21 (1967).
42. Fujita, R.: *Pharmacognosy*, 83 (1960).
富田, 中野: *Pharm. Bull. Japan*, 5, 10(1960)
Kochetkov, N. K. and Chirva, V. J.: *Tetrahedron Letters* 2201 (1965)
Fujita, E. and Tomimatsu, T.: *Pharm. Bull. Jap.*, 6, 1017 (1958).
Ann. I. RP. Chem. in 1959, 42 (1962).
C. A. 67, 41095 (1967); Zolontnitskaya, S, Ya., Akopyran. G. O. and Melkumyan, I. S.: *C. A.* 67, 41095 (1967); *Dolk. Nauk, Arm, S S S R*, 43, 246 (1966).
Uch. Zap. Azerb. Gas. Univ, Ser. Khim. Nauk., 95 (1964); *Dokl. Acad. Nauk Azerb, S, S, R*, 20, 61 (1964).
43. Kusovkov, A. D. and Flatonova, T. F.: *C. A.* 54, 11064 (1960); *Zhur, Obshechi Khim.* 29, 2782 (1959).
Strzelecka, H.: *C. A.* 67, 41011 (1967); *Diss. Pharm. Pharmacol.* 19, 85 (1967).
Narzullajev. A. S. and Yunusov, N. S.: *Khim. Pri. Soedi.* 8, 498 (1978).
Mamedov. G. M. and Ismailov, N. M.: *C. A.* 62, 12975.
Dokl. Acad. Nauk. Azerb. S. S. R. 20, 61 (1964).
44. *Ann. I. R. P. Chem. in 1965*, 53 (1972).
Singh, K. L. Chopra: *C. A.* 57, 4758 (1962); *J. Pharm. Pharmacol.* 14, 288 (1962).
Benn M. H.: *Canad. J. Chem.* 44, (1966).
Strzelecka H.: *C. A.* 67, 8644 (1967); *Adh. Dekt. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Gevl.* 603 (1966)
Winek C. L., Beal T. L. and Cava M. P. C, A, 61, 10534 (1964); *J. Pharm. Sci.* 53, 734 (1964).
Constantine, G. H. Jr., Vitek, M.R. Sheth, K. Catalfomo, P. and Sciuchetti L. A. (1966): *J. Pharm. Sci.* 551, 982 (1966).
Frencel, I. M.: *Planta Medica* 14, 204 (1966).
45. Shamma, M., Greenherg, M. A., and Dudock, B. S.: *Tetrahedron Letters*, 3595 (1965).
46. Frencel: *C.A.*, 63, 18649 (1965); *Acta Polon. Pharm.*, 22, 291(1965).
47. Ismailoo Z.F. and Yunusov, S.Yu.: *C. A.* 65, 2320 (1966); *Khim Prirodn. Soedin. Akad. Nauk. Uz. SSR.* 2, 43 (1966); Mollov. N. M. Georgiev: *V. St.: Chem. & Ind.* 1178 (1966) Brochmann Haussen, E., Chen, C.H., Chiang, H. C., and McMurtrey, K.: *J. Chem. Soc.; Chem, Comm.*, 1269 (1972).
48. *Ann. I.R.P. Chem. in 1972* (1976); 47, (1969)
Dutschewska, H.B. and Mollov, N.M.: *Chem. & Ind.* 770 (1960).
49. *Ann. I.R.P. Chem in 1972*, 105 (1976), Kuchkova, K.I. and Lazurevskii, G.V.: *C.A.* 66, 95252 (1967); *Ann. Index*, 1966, 64 (1974).
50. Cooper., S.F, Mockle, J.A., and Santavy, F. Mollev, N.M. and Dutschewska, H. B.: *Tetrahedron Letters* 2210 (1964).
51. Fujita, E., Tomimatsu, T. and Kitamura, Y.: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 42, 235 (1964).
52. Shamma, M., Dudock, B. S., Cava, M. P., Rao, V., Dalton, D. R., DeJongh, D. C. and Shrader, S. R.: *Chem. Comm.* 7 (1966); Padilla, J. Herran, J. Maekh, S.Kh. Yunusov. S. Yu. Andreae, H. F. and Bradsher, C. K.: *Tetrahedron* 18, 427(1962);

- C.A. 62, 1319 (1965); *Dakledy Akad. Nauk Uz. SSR*. 21 (9), 27 (1964); *Tetrahedron Letters* 3069 (1966).
53. Abdizhabancva, S.; C.A. 68, 47002 (1968); *Khim. Prir. Soedin.* 3, 354 (1967).
55. Shamma, M., Shine, R.J. and Dudock B.S.: *Tetrahedron* 23, 2887; Pulatova, Kh. G.: Ismainlov, Z. F. and Yunusov, S. Yu.: C.A. 67, 11627 (1967); *Khim. Prir. Soedin.* 3, 67 (1967); Kuchkova, K.I. Terent'eva, I.V. and Lazurzvskii, G.V.: C.A. 67, 54327 (1967); *Khim. Prir. Soedin.* 3, 141 (1967).
56. Mollov, N.M. and Georgiev, V.St.: C.A. 67, 61598 (1967); *C. R. Akad. Bulg. Sci* 20, 329 (1967); Umarov, Kh. S. Telezhenetskaya, M.V. and Yunusov; S.Yu.: C.A. 68, 29911 (1968); *Khim. Prir. Soedin.* 3, 353 (1967).
57. Fong, H.H.S., Beal, J.L. and Cava M.P.: C. A. 65, 7229 (1966); *Lloydia* 29, 94 (1966).
58. Sponser, I.D. and Gear, J.R.: *Proc. Chem. Soc.* 228 (1962).
59. Wali B. K., Paul, V. and Handa K. L.: C. A. 61, 4149 (1964); *Indian, J. Pharm.* 26, 69 (1964).
60. Dyke, S.F. and Tiley E.P.: *Tetrahedron Letters*, 5175 (1972).
61. Tomimatsu, T. and Beal T.L.: *J. Pharm. Sci.* 55, 208 (1966).
62. Ohta, M., Tani, H. and Morzumi, S.: *Chem. Pharm. Bull. Japan.* 12, 1072 (1964); Manske, R.H.F. *Can. J. Research.* 17B, 51 (1939); Monkovic, I.: and Spenser I.D.: *Proc. Chem. Soc.* 223 (1964).
63. Maekh, S.Kh. and Yunusov S. Yu.: C.A. 64, 14233 (1966); *Isv. Akad. Nauk. S.S.S.R Ser. Khim* 112 (1966).
64. Isamarilor, Z. F., Rakhmatkariev, A.U. and Yunusov S. Yu.: C.A. 58, 3469 (1963) *Uzbeksk. Khim. Zh.* No.6, 56 (1963).
65. Shapanov V.V.: C.A. 60, 16212 (1964); *Med. Prom. S.S.S.R* 18, 21 (1964).
66. Benn., M.H. and May J.: *Experientia* 20, 252 (1964).
67. Iwasa, J. and Naruto, S.: Y.Z. 86, 585 (1966).
68. Edwards, O.E. Fonzes, L. and Marion L.: *Canad. J. Chem.* 44, 583 (1966).
69. Singh, N., Bojwa, G.S. and Singh M.G.: *Indian J. Chem.* 4, 39 (1966).
70. Bakowiecki, H. and Michalska Z.: C.A. 66, 26547 (1967); *Acta Polon. Pharm.* 23, 315 (1966).
71. Mutschler E.: *Arch. J. Pharm.* 299, 31 (1966).
72. Hauser, E., Linde, H.H.A. and Zivanov D.: *Helv* 55, 2625 (1972)
73. Stringina, L.I., Remennikova, T.M., Schedrin, A.P. and Elyakov G.B.: *Khim. Prirod. Soedi.* 8, 303 (1972).
74. Sharples, D., Spring, M.S. and Stoker J.R.: *Phytochem.* 11, 2999 (1972).
75. Cekan, Z. and Pitra, J.: *Chem. & Ind.* 497, (1960); Yaschenko, V. K., Muratova, I.O. and Novikov. V.I.: *Farm. Zhur. (Kiev)* 15, No.6, 37 (1960).
76. Paris, R.R.: C.A. 54, 18883 (1960); *Compt. Red.* 250, 2925 (1960)
77. Tropp, M.Y. and Terpilo N. I.: C.A. 55, 14821 (1961); *Aptechn. Delo* 7, 60 (1958).
78. Mitscher, L.A., Wu, Wu-Nan, Doskotch, R.W. and Beal J.L.: *Lloydia* 35, 167 (1972).
79. Takemoto, T. and Yamamoto N.: Y.Z. 86, 1006 (1966).
80. Wichtl, M., Jentzch, K. and Tuerk E.: C.A. 77, 85532 (1972); *Monatsh. Chem.* 103, 889 (1972).
81. Abubakirov, N.K. and Yamatova R.Sh.: C.A. 56, 2717 (1962); C.A. 54, 21643 (1960); *Med. Prom. S.S. S.R.* 14, No.1, 15 (1960).
82. Sekiguti, H.: Y.Z. 80, 759 (1960).
83. Cosano, S. and Spano, G.: C.A. 58, 11408 (1963).
84. Kuchkova, K.I. and Lazurevskii, G.V.: C.A. 66, 65252 (1967); *Ann. Index*, 1966, 64 (1974); Pirtra, J., Moural, J., and Chem., Z: *Collection Czech. Chem., Commo*, 27, 2985 (1962).
85. Huang, W.Y. and Chen. W.K: C.A. 51, 1692 (1963); Hua Hsueh Pao, 28, No.3, 126 (1962).
86. Singh, K.L. Chopra: C.A. 57, 4758 (1962).
87. Sikl, D., Baner, S. and Masler, L. C.A. 58, 4809, 1373 (1963).
88. Cserep, A., Masler, L., Sikl, D. and Bauer S.: C.A. 61, 9572 (1964); *Chem. Zvesti* 18, 273 (1964).
89. Linde H.: C.A. 62, 815 (1965); *Arzneimittel-Forsch.* 14, 1037 (1964).
90. Fil. U.G.: C.A. 61, 8624 (1924).

91. Mladenovic, M. and Stefanovic O.: *C.A.* **62**, 6801 (1965)
92. Reznichenko, A.A., Ya, Tropp. M. and Koensnikov D. G.: *C.A.* **62**, 13515 (1965); *Med. Prom. S.S. S.R* **18**, 12 (1964)
93. Front, J. and Pascual, J.: *C.A.* **66**, 8798 (1967); *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B*, **62**, 705 (1966).
94. Shimizu Y., Sato, Y. and Mitsuhashi H.: *Chem. Pharm. Bull. Japan* **15**, 2005 (1967).
95. Kosuge, T. and Maejima M.: *Jap. Pat.* 3166 (1966).
96. Cameroni, R. and Bernabei M. T.: *C.A.* **53**, 15215 (1959); *Atti Soc. Nat, etmat. Modena*, **87~88**, 125 (1957).
97. Kum Haw and Don Lee Ko: *C.A.* **54**, 11171 (1960); *Repts. Natl. Chem. Lab. Korea* **3**, 57 (1959).
98. Lascombes, S.: *C.A.* **53**, 4441 (1959); *Ann. Pharm. Franc.* **16**, 429 (1958).
99. Cameroni, R. and Bernabei M.T.: *C.A.* **53**, 15215 (1959); *Atti Soc. Nat. et Mat. Modena*, **87~88**, 125 (1957).
100. Sakurai, N., Inoue, T. and Nagai, M.: *Y.Z.* **62**, 724 (1972).
101. Shibata, T., Shibuya, T., Doi, K., Iriki, Y., Masuo, E, Uchiyama, K., Fruta, S., Okugama, K. and Sato Y.: *Nôgeishi*, **46**, 411 (1972).
102. Kondo, Y. and Takemoto T.: *Chem. Pharm. Bull. Japan* **20**, 1940 (1972).
103. Murayama, Y., Shinozaki, K., Tani, C. and Takao N.: *Y.Z.* **46**, 299 (1926); *ibid.* **77**, 805 (1957).
104. Wang, H.K., Yang, P.C. and Chen.H.M.: *C.A.* **62**, 10291 (1965); *Yao Hsuch Hsuch Pao* **11**, 382 (1964).
105. Inagaki, I., Hisada, S. and Noro, M.: *Meishidai-Yaku-Ki* **6**, 32 (1958).
106. Stefanovic, O. M. and Mladenovic M.: *C.A.* **55**, 14820 (1961); *Acta Pharm. Jugoslav*, **10**, 85, (1960).
107. Iwasa, I. and Naruto S.: *Y.Z.* **85**, 469 (1965).
108. Dominguez, X.A., Davila, L. and Merijanjan A.: *Phytochem*, **11**, 1185 (1972).
109. Marieczcurrena, R.A., Rasmussen, S, E.: *LAM*, J. and Wollenwebber, E.: *Tetrahedron Letters* 3091, (1972).
110. Fil, U.G.: *C.A.* **59**, 6165 (1963); *Nauchn. Sb. and Dnepropetr. Tr.: Gos. Med. Inst.* **19**, 189 (1961).
111. Fil, U.G.: *C.A.* **59**, 5493 (1963); *Farmatsevt, Zh.* (Kiev) **17**, (5), 47 (1962).
112. Kasprzyk, Z., Pars, L., Chemielewska, I., Jachymczyk, W., Kanningo, Z., Lewak, S., Paszewski, A., Zandrozyska, E. and Egger K.: *C.A.* **56**, 2718 (1962); *Z. Naturfosch* **16b**, 430 (1961).
113. Cokaç, Z. and Pitra. J.: *Chem. & Ind.* 467 (1960); *Yaschenko, V.K., Muratova, I.O., and Novikov, V.I.: C.A.* **55**, 18012 (1961); *Farm. Zhur.* (Kiev) **15**, No. 6, 37 (1960).
114. Bredevberg, J.B.: *C.A.* **56**, ; Fil, V.G. *C.A.*: **61**, 8624(1964); *Farmatsevt, Zh(Kriev)* **19**, 59 (1966).
115. Kolesnik, O.V.: *C.A.* **59**, 7856 (1963); *Nauchvt. Sb. and Dnepropetri, Tr.: Gas. Med. Inst.* **18**, 191 (1961)
116. Matsui, M., Tomimatsu, T., and Fuiita, E. *Y.Z.* **82**, 308 (1962).
117. Khorlin, A.YA, Chirva, V.Ya, and Kochetkov, N.K: *C.A.* **67**, 117188 (1967); *izv. Akad.*
118. Kochetkov, N.K., et al: *Tetrahedron Letters*, 2201 (1965); *C.A.*, **59**, 11887 (1963); *Dokl. AKad. Nauk. SSSR*, **150**, 1289 (1963).
119. Bhotty, M.K. and Graiz, B.M.: *C.A.*, **64**, 13086 (1966) *Can.J. Biochem.*, **44**, 311 (1966).
120. Kowalewski, Z., Frenol, I, and Schmacher, J: *C.A.*, **66**, 17030 (1967); *Acta. Polon. Pharm.*, **23**, 305 (1966); *Tomimatsu, T.: C.A.*, **66**, 88265 (1967); *Tokushima Dai Yaku.*, **14**, 24 (1965).
121. Frencl, T.: *C. A.*, **66**, 170431 (1967); *Diss. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 381 (1966).
122. Pelletier, S. W. and Aneja. R.: *Tetrahedron Letters*, 557 (1967).
123. Freudenberg, W. and Rogers, E. F.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2572 (1937); *Wiesner, K., Brewer, H. W., Simmons, D. L., Palun, D. R., Bickelhaupt F., Kallos, J., and Bogri, T.: Tetrahedron Letters*, **17** (1960); *Marion, L., Boca, J P. and Kalles, J.: Tetrahedron, Suppl.* No. 8,

- Pt. 1. 101 (1966).
124. Frangrans, G.: *C. A.*, **68**, 905 (1968); *Plant. Med. Phytother* **1**, 87 (1967).
125. Khaimova, M. A., Palamareva, M. D., Grozdanova, L. G., Mollov, N. M. and Panow, P. P.: *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, **20**, 193 (1967).
126. Takemoto, T., Kusano, G. and Yamamoto N.: *Yakugaku Zashi*, **87**, 1489 (1967); Takemoto, T., and Kusano, G.; *ibid*, **87**, 1569 (1967).
127. Linde, H.; *Arch. d. Pharm.* **300**, 982 (1967); Corsano, S. and Piancatelli, G.: *C. A.* **68**, 3022 (1968); *Ric. Sci.*, **37**, 366 (1967); Takemoto, T. and Kusano, G.; *Y. Z.* **87**, 1569 (1967); Corsano, S., Linole, H., Piancatelli, T. and Panzzi, L.: *C.A.*, **67**, 22044, (1967); *Chimia.*, **21**, 130 (1967); Corsans, S. and Panzzi, L.: *C. A.*, **64**, 3666 (1966); *Atti. Acad. Nazl. Linceri. Rend. Classe. Sci. Fus. Mat. Nat.*, **38**, 600 (1965).
128. Irie, H., Uveo, S., Yamamoto, K. and Kinoshita, K.: *Chem. Commun.*, 547 (1967).
129. Keniertelidze, E. P. and Dalakishvili, T. M.: *C.A.*, **68**, 112166 (1968); *Jr. Inst. Farmakohim. Akad. Nauk. Gruz. SSR. Ser. 1*, 206 (1967).
130. Stefanovic, O. M. and Mlaclenovic, M. D.: *C. A.*, **70**, 35064 (1969); *Sci. Pharm. Proc.*, 25th, **1**, 279 (1965).
131. Philianos, S. M.: *Arch. d. Pharm.* **23**, 65 (1967).
132. Neamtu, G., Tomas, V. and Bodea, C.: *C. A.* **6**, 41033 (1967); *Rev. Roum. Biochem.* **4**, 59 (1967).