

박태기나무엽의 페놀성분

김강진 · 오인세* · 황완균 · 김일혁*
중앙대학교 약학대학, *富山大學 和漢藥研究所
(Received August 29, 1995)

Phenolic Compounds from *Cercis chinensis* Leaves

Gang Jin Kim, In Se Oh*, Wan Kyunn Whang and Il Hyuk Kim

College of Pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*Department of Development for Natural Drug Resources, Research Institute for
Wakan-Yaku, Toyama Medical and Pharmaceutical University, Toyama 930-01, Japan

Abstract—Studies on the pharmaco-constituents from the leaves of *Cercis chinensis* which have been used for the treatment of inflammation, contusion, dilated blood, pain of heart and stomach, edema, etc. in Korean folk remedies were carried out. Dried leaves of the plant were extracted with MeOH. The MeOH extract was suspended in distilled water and subsequently fractionated with Et₂O and *n*-BuOH. From the Et₂O and *n*-BuOH fractions, six phenolic compounds were isolated and identified as myricitrin (C₂₁H₂₀O₁₂, m.p. 199~200°, myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside), kaempferol (C₁₅H₁₀O₆, m.p. 276°), quercetin (C₁₅H₁₀O₇, m.p. 313~314°), quercitrin (C₂₁H₂₀O₁₁, m.p. 176~178°, quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside), gallicin (C₇H₆O₅, m.p. 202~203°, methyl gallate), gallic acid (C₇H₆O₅, m.p. 260~265°) through their physico-chemical data and UV, IR, EI-MS, FAB-MS, ¹³C-NMR, and ¹H-NMR analysis with authenticals.

Keywords □ *Cercis chinensis*, Leguminosae, Leaves, Myricitrin, Kaempferol, Quercetin, Quercitrin, Gallicin, Gallic acid.

박태기 나무 *Cercis chinensis*(Leguminosae)는 일명 구슬꽃 나무라고 하며 중국이 원산인 낙엽 관목으로서 관상용으로 널리 재배하고 있으며, 높이 3~5 m로 소지(小枝)는 지름이 3~4 mm이며, 피목이 많고 골속은 사각형 비슷하며 백색이지만 점차 연한 갈색으로 변하고 수관은 녹색, 목재는 연한 녹색이다. 잎은 호생하며 단엽이고 약간 혁질이며 심장형이고 지름은 6~11 cm로써 표면은 윤기가 있으며 털이 없고 기부에서 5출맥이 발달하며, 뒷면은 황녹색이고 엽맥기부에 잔털이 있다. 엽병은 길이 3 cm 정도로 표면은 자적색, 뒷면은 황록색이다. 꽃은 4월 하순에 잎보다 먼저 피며, 길이 1.2~1.8 cm로서 자홍색이고 화편이 없으며, 7~8개, 많은 것은 20~30개씩 모여 달리고, 소화편은 길이 6~15 mm로서 꽃

받침과 더불어 적갈색이며 털이 없고 2/3 정도 되는 곳에 마디가 있어 부러진다. 수술은 연한 홍색이며 길이 10~12 mm이고, 암술은 길이 10 mm로서 황록색이지만 끝은 적색이다. 과실은 협과로서 장타원형이며 한쪽에 3개의 좁은 날개가 있고 10월에 성숙한다. 종자는 편평하고 타원형이며 길이 7~8 mm로서 황록색이다. 박태기 나무는 표고 400~800m의 전남, 전북, 경북, 충북, 경기도 등지에서 재배하며 지리적으로는 중국에 분포한다.¹⁻⁴⁾

민간요법에서 박태기 나무의 열매를 자형과(紫荊果)라 하여 해소, 심장병에, 꽃은 자형화(紫荊花)라 하여 청열량혈(淸熱涼血), 거풍해독(去風解毒), 치풍습근골통(治風濕筋骨痛)에 사용하고 있고, 7~8월에 수집한 수피를 자형피(紫荊皮) 또는 만조홍(滿條紅)이라 하여 활혈통경(活血通經), 소종해독(消腫解毒), 치풍한습비(治風寒濕痺), 부녀경폐(婦女經閉), 혈기동통(血氣疼痛), 후비(喉痺), 임질(淋疾), 용종(癰腫), 선개(癬疥),

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 02-820-5595 (팩스) 02-816-7338

질타손상(跌打損傷), 사충교상(蛇蟲咬傷) 등에 사용하며, 근피는 자형근피(紫荊根皮), 목부는 자형목(紫荊木)이라하여 약재로 사용하여 왔다.⁵⁻⁷⁾ 동속 식물로는 운남자형 *C. yunnanensis* (운남산), *C. canadensis* (북미산), *C. siliquastrum*이 있는데 우리 나라에는 *C. chinensis*가 자생한다.^{3, 4)}

*Cercis*속 식물 성분 에 관한 연구로는 1969년 Trock 등이 *C. siliquastrum*에서 myricetin-3-O- α -L-rhamnoside⁸⁾, 이어서 1971년에 myrilitoside를 분리하였으며¹⁰⁾, 1990년 Sagareishvili는 *C. siliquastrum*, 및 *C. canadensis*에서 myricetin-3-O- α -L-rhamnoside를 분리하였다.¹¹⁾ 1986년 Alibalic 등은 *C. siliquastrum*에서 pyrocatechin과 gallotannin등을 분리하였고¹²⁾, 1978년 Hayman등은 *C. siliquastrum*에서 lithospermoside를 분리했다.¹³⁾

한편 박태기 나무의 성분연구로는 1990년 Tang 등이 꽃에서 afzelin, kaempferol, pinto를 분리하였고¹⁴⁾, 1991년에는 quercetin-3-O- α -L-rhamnoside, myricetin-3-O- α -L-rhamnoside를 분리하였다.¹⁵⁾

이에 저자는 박태기 나무의 성분 연구가 꽃에서만 이루어졌을 뿐 앞에서는 연구가 없음에 착안하여, 우리나라에서 자생하는 박태기 나무의 잎의 성분에 대한 천연물약품 화학적 방법으로 본 연구를 실시하여, methanol 엑스의 ether분획과 *n*-buthanol분획에서 6종의 phenol성 물질을 분리하고, IR, UV, EI-MS, FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 등의 기기분석 data를 통하여 Compound I은 m.p. 199~200°, C₂₁H₂₀O₁₂인 myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(myricitrin), Compound II는 m.p. 276°, C₁₅H₁₀O₆인 kaempferol, Compound III는 m.p. 313~314°, C₁₅H₁₀O₇인 quercetin, Compound IV는 m.p. 176~178°, C₂₁H₂₀O₁₁인 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(quercitrin), Compound V는 m.p. 202~203°, C₈H₈O₅인 methyl gallate(gallicin), Compound VI는 m.p. 260~265°, C₇H₆O₅인 gallic acid로 확인 동정하였으며, 특히 Compound V는 4.8 g으로 다량 분리되어 gallicin의 자원 식물로의 가치가 크다고 사료된다.

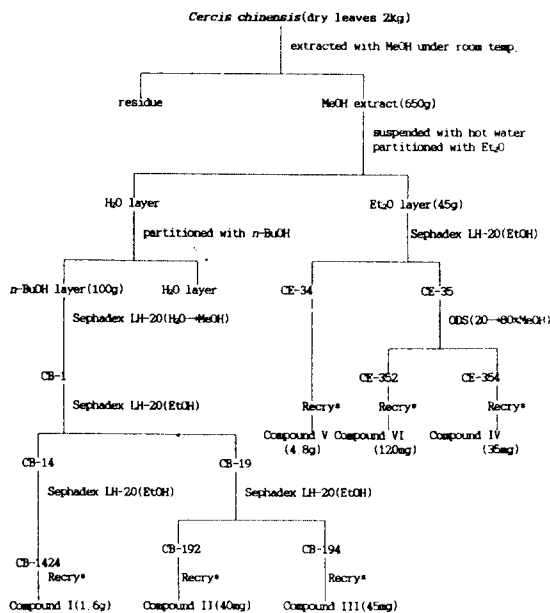
실험방법

재료 및 기기 - 박태기 나무 *Cercis chinensis*는

1993년 7월 천마산 부근에서 채배되는 것을 채집하여 식물학적 검정을 거친 후 그 잎을 세절하고 음건하여 사용하였고 분석기기로는 Gallenkamp Melting point apparatus (England), Nicolet FT-IR Spectrophotometer Magna-750 (U.S.A.), Shimadzu IR-435 (Japan), Varian Cary-3 (U.S.A.), Bruker AM-200(Germany), Bruker AMX-500(Germany), GC-MS/MS-DS, TSQ 700 (U.S.A.), VG70-VSEQ (FAB-MS, England) 및 Shimadzu GC-9A (Japan) 등이 이용되었다.

추출 및 분리 - 음건한 재료 2 kg을 MeOH를 용매로 하여 냉침법으로 3회 추출, 여과하여, 추출액을 감압 농축하였다. 그 MeOH 엑스 650 g에 증류수를 넣고 가열, 진탕하여 방치한 후, 냉시 여과하여 얻은 여액을 Et₂O로 3회 반복 추출, 분획한 후, Et₂O층을 감압 농축하여 Et₂O 엑스 45 g을 제조하였고, 남은 수층을 *n*-BuOH로 3회 반복 추출, 분획한 후, *n*-BuOH층을 감압 농축하여 *n*-BuOH 엑스 100 g을 얻었다. (Scheme 1)

Compound I, II, III의 단리 - Scheme 1의 방법으로 제조한 *n*-BuOH 엑스를 Sephadex LH-20 column chromatography(전개 용매: H₂O, 10%



* Recry : Recrystallized in EtOH added some H₂O

Scheme I - Extraction and Isolation of Compound I-VI from *Cercis chinensis* leaves.

Table I—¹³C-NMR Spectral Data(1)—Compound I-IV(50, 75, 125 MHz, DMSO-*d*₆)

Carbon No.	compound I	Compound I-a*	Compound I-b*	Compound II	Compound III	Compound III-a*	Compound IV
2	157.7	154.1	146.7	146.7	147.0	154.3	157.0
3	134.5	136.9	135.7	135.6	135.9	153.3	133.9
4	178.0	171.8	175.7	175.8	175.9	169.2	177.4
5	161.5	149.4	160.6	160.6	160.8	149.3	161.4
6	98.8	109.8	98.1	98.2	98.4	110.0	98.4
7	164.4	153.5	163.9	163.9	164.0	126.6	163.8
8	93.7	97.8	93.1	93.4	93.5	124.5	93.3
9	156.6	156.1	156.0	156.1	156.2	156.3	156.1
10	104.2	114.5	102.9	103.0	103.1	114.6	103.8
1'	119.8	127.4	120.7	121.6	122.1	127.1	120.8
2'	108.1	127.4	107.1	129.4	115.2	124.4	115.1
3'	146.0	143.4	145.6	115.4	145.2	144.4	144.9
4'	136.6	136.8	135.7	156.1	147.8	142.1	148.1
5'	146.0	143.4	145.6	115.4	115.8	133.2	115.3
6'	108.1	121.5	107.1	129.4	115.7	123.7	120.4
rha. 1''	102.1	97.8					101.3
2''	71.5	68.2					70.5
3''	70.7	68.2					70.3
4''	71.6	68.4					70.1
5''	70.2	68.1					69.8
CH ₃	17.7	16.7					17.2
OCOCH ₃		169.6				168.6	
OCOCH ₃		169.5				168.3	
OCOCH ₃		169.3				168.1	
OCOCH ₃		168.7				168.0	
OCOCH ₃		168.3(2C)				167.8	
OCOCH ₃		167.6					
OCOCH ₃		166.7					
OCOCH ₃		20.8				20.7	
OCOCH ₃		20.7				20.4	
OCOCH ₃		20.5(2C)				20.3	
OCOCH ₃		20.4(2C)				20.2	
OCOCH ₃		20.3				20.1	
OCOCH ₃		19.8					

*: acetate

**: aglycone by hydrolysis

MeOH, 20%MeOH, 30%MeOH, → 100%MeOH)를 실시, 분획하여, 그 중 H₂O분획(CB-1 fraction)을 Sephadex LH-20 column chromatography(전개용매: EtOH)를 시행하여 CB-11에서 CB-110 fraction으로 분획한 후, flavonoid 양성 반응을 나타내는 CB-14 분획을 Sephadex LH-20 column chromatography(전개용매: EtOH)를 반복 시행하여 얻은 CB-1424 fraction을 물과 EtOH로 재결정하여 Compound I 1.6 g을 분리하였다. 또한, CB-19 분획을 Sephadex LH-20 column chromatography(전개용매: EtOH)를 시행하여 CB-191에서 CB-195까지의 fraction으로 나누고, 이 중 flavonoid 양성 반응을 나타내는 CB-192, CB-194 fraction을 물과 EtOH로 재결정하여, 각각 Compound II 40mg, Compound III 45mg을 분리하였다.

Compound I - m.p. : 199~200°Anal. Calcd. for C₂₁H₂₀O₁₂ : C : 54.32, H : 4.34

Found : C : 54.27, H : 4.32

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹ :

3385(OH), 2900(C-H), 1657(C=O), 1604, 1499(aromatic ring C=C), 1074, 1057(glycosidic OH), 969, 857(aromatic ring C-H)

Negative FAB-MS(*m/z*) : 463([M-H]⁻), 317([M-(rha+H)]⁻), 152¹H-NMR : DMSO-*d*₆, δppm0.85(3H, d, J=6.0Hz, rha. CH₃), 5.21(1H, s, rha. anomeric H), 6.21(1H, d, J=1.8Hz, H-6), 6.39(1H, d, J=1.8Hz, H-8), 6.90(2H, s, H-2', 6')

¹³C-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

Table I 참조

Compound I의 acetylation - Compound I(50 mg)을 무수 pyridine과 Ac₂O를 동량 가해 24시간 반응시킨 후, 반응액에 냉수를 가해 석출된 침전을 감압 여과한 후, 냉수로 수회 세척해 감압 건조하였다.(37 mg)

m. p. : 140~142°

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ : 2996(C-H), 1790, 1754(acetyl C=O), 1656(C=O), 1214(C-O), 1060- (glycosidic OH), 968, 898(aromatic ring C-H)

EI-MS(*m/z*) : 800[M]⁺, 318{M-[rha(Ac)₃+5 Ac]}⁺, 153

¹H-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm 0.81(3H, d, J=6.0 Hz, rha. CH₃), 1.96(3H, s, COCH₃), 1.99(3H, s, COCH₃), 2.11(3H, s, COCH₃), 2.32(6H, s, COCH₃×2), 2.33(6H, s, COCH₃×2), 2.34(3H, s, COCH₃) 5.57(1H, s, rha. anomeric H), 7.13(1H, d, J=1.8Hz, H-6), 7.57(1H, d, J=1.8Hz, H-8) 7.79(2H, s, H-2',6')

¹³C-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

Table I 참조

Compound I의 가수 분해 - Compound I(50 mg)을 1,4-Dioxane 5 ml에 녹여 c-H₂SO₄ 1 ml를 가하고 수욕상에서 2시간 반응시켰다. 반응액에 냉수를 가한 후, Ethyl acetate로 분획하여 감압 농축한 후, Sephadex LH-20 column chromatography(전개용매: EtOH)하여 황색의 aglycone 결정을 얻었으며, 당부 족, 모액은 MIXED BED RESIN TMD-8로 중화시킨 후, 표품과 같이 TLC를 하여 rhamnose임을 확인하였고, 또 TMS화 하여 GC로 당을 동정하였다.

Compound I의 aglycone -EI-MS(*m/z*) : 318[M]⁺, 153

¹H-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm 6.18(1H, d, J=1.8Hz, H-6), 6.37(1H, d, J=1.8Hz, H-8), 7.24(2H, s, H-2',6'), 12.48(1H, s, 5-OH)

¹³C-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

Table I 참조

Compound II - m. p. : 276~277°Anal. Calcd. for C₁₅H₁₀O₆ : C : 62.94, H : 3.52

Found : C : 62.88, H : 3.70

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ : 3439(OH), 2923(C-H), 1632(C=O), 1189(C-O)

EI-MS(*m/z*) : 286[M]⁺, 153, 121

¹H-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm 6.19(1H, s, H-6), 6.44(1H, s, H-8), 6.93(2H, d, J=8.4Hz, H-3',5'), 8.04(2H, d, J=8.4Hz, H-2',6')

¹³C-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

Table I 참조

Compound III - m. p. : 313~314°Anal. Calcd. for C₁₅H₁₀O₇ : C : 59.61, H : 3.33

Found : C : 59.59, H : 3.31

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ : 3400(OH), 1662(C=O), 1616, 1520(C=C), 1321, 1172(C-O)

EI-MS(*m/z*) : 302[M]⁺, 153, 137¹H-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

6.23(1H, s, H-6), 6.47(1H, s, H-8), 6.92(1H, d, J=8.3Hz, H-5'), 7.57(1H, d, J=8.3Hz, H-6'), 7.67(1H, s, H-2'), 12.45(1H, s, 5-OH)

¹³C-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

Table I 참조

Compound III의 acetylation - Compound III(15 mg)을 무수 pyridine과 Ac₂O를 동량 가해 24시간 반응시킨 후, 반응액에 냉수를 가해 석출된 침전을 감압 여과한 후, 냉수로 수회 세척해 감압 건조하였다.(8 mg)

IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹ : 1783(acetyl C=O), 1663(C=O), 1265, 1247(C-O), 912(aromatic ring C-H)

¹H-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

2.32(6H, s, COCH₃×2), 2.34(9H, s, COCH₃×3), 7.17(1H, d, J=2.1Hz, H-6), 7.53(1H, d, J=8.7Hz, H-5'), 7.65(1H, d, J=2.1Hz, H-8), 7.84(1H, m, H-2'), 7.87(1H, m, H-6')

¹³C-NMR : DMSO-*d*₆, δ ppm

Table I 참조

Compound IV, V, VI의 단리 - Scheme 1의 방법으로 제조한 Et₂O 엑스 45 g을 Sephadex LH-20 column chromatography(전개 용매: EtOH)를 반복

시행하여 CE-31에서 CE-35로 분획한 후, FeCl₃ 반응에 청색을 나타내는 CE-34 fraction에 Compound V 4.8 g을 분리하였고, CE-35 fraction을 ODS gel column chromatography(전개 용매: 20% MeOH, 30%MeOH, 40%MeOH, → 100%MeOH)를 하여 CE-351에서 CE-355로 분획한 후, CE-354와 CE-352 fraction에서 각각 Compound IV 35 mg, VI 120 mg을 분리했다.

Compound IV - m.p.: 176~178°

Anal. Calcd. for C₂₁H₂₀O₁₁: C: 56.24, H: 4.50

Found: C: 56.21, H: 4.46

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3400(OH), 1657(C=O), 1626, 1554

(C=C), 1048(glycosidic OH), 967,

876(aromatic ring C-H)

Negative FAB-MS(*m/z*): 447[M-H]⁻, 301[M-(rha+H)]⁻

¹H-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

0.83(3H, d, J=5.7Hz, rha. CH₃), 5.27

(1H, s, rha. anomeric H), 6.22(1H, d,

J=1.2Hz, H-6), 6.41(1H, s, H-8), 6.89

(1H, d, J=8.4Hz, H-5'), 7.26(1H, m,

H-6'), 7.30(1H, s, H-2'), 12.67(1H, s,

5-OH)

¹³C-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

Table I 참조

Compound V - m.p.: 202~203°

Anal. Calcd. for C₈H₈O₅: C: 52.18, H: 4.38

Found: C: 52.67, H: 4.43

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3350(OH), 1694(C=O), 1619, 1535

(C=C), 1448, 1376(CH₃), 1264, 1058

(C-O), 767(aromatic ring C-H)

EI-MS(*m/z*): 184[M]⁺, 153[M-OCH₃]⁺

¹H-NMR: DMSO-*d*₆, δppm 3.75(3H, s, CH₃),

6.94(2H, s, H-2,6)

¹³C-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

Table II 참조

Compound V의 acetylation - Compound V(50 mg)을 무수 pyridine과 Ac₂O를 동량 가해 24시간 반응시킨 후, 반응액에 냉수를 가해 석출된 침전을 감압 여과한 후, 냉수로 수회 세척해 감압 건조하였다.(43 mg)

m.p.: 147~149°

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 1725(C=C), 1446(CH₃), 1200, 1607

Table II—¹³C-NMR Spectral Data(2)-Compound V-VI (50, 75 MHz, DMSO-*d*₆)

Carbon No.	Compound V	Compound V-a*	Compound VI
1	119.5	127.8	120.6
2	108.7	121.8	109.3
3	145.8	143.3	145.9
4	138.6	138.6	138.5
5	145.8	143.3	145.9
6	108.7	121.8	109.3
COOH			168.0
COOCH ₃	166.5	166.8	
COOCH ₃	51.8	52.6	
COOCH ₃		164.3	
COOCH ₃		167.3(2C)	
COOCH ₃		20.6	
COOCH ₃		20.3	
COOCH ₃		19.8	

*: acetate

(C-O), 772(aromatic ring C-H)

¹H-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

2.30(6H, s, COCH₃×2), 2.34(3H, s,

COCH₃), 3.87(3H, s, COOCH₃), 7.80

(2H, s, H-2,6)

¹³C-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

Table II 참조

Compound VI - m.p.: 260~265°

Anal. Calcd. for C₇H₆O₅: C: 49.42, H: 3.55

Found: C: 49.37, H: 3.85

IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3368(OH), 1705(C=O), 1621(C=C),

1270, 1039(C-O), 716(aromatic ring

C-H)

EI-MS(*m/z*): 170[M]⁺, 153[M-OH]⁺, 125[M-COOH]⁺

¹H-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

6.94(2H, s, H-2,6), 8.83(1H, s, 4-

OH), 9.19(2H, s, 3,5-OH)

¹³C-NMR: DMSO-*d*₆, δppm

Table II 참조

결과 및 고찰

우리 나라 각지에서 관상용으로 재배되고 있는 박태기 나무 *Cersia chinensis*의 잎을 Scheme I과 같이 천연물 화학적 방법으로 처리하여, MeOH 엑스의 Et₂O 및 *n*-BuOH 분획을 Sephadex LH-20 및 ODS gel로 column chromatography하여 *n*-BuOH 분획에서

flavonoid 3종, Et₂O 분획에서 flavonoid 1종 및 tannin 2종 등 총 6종을 분리했다. Compound I (C₂₁H₂₀O₁₂)은 담황색 결정으로 m.p. 199~200° 이고, Compound II(C₁₅H₁₀O₆)는 황색 결정으로 m.p. 276~277°이며, Compound III(C₁₅H₁₀O₇)은 황색 결정으로 m.p. 313~314°이다. 또 Et₂O 분획에서 분리된 Compound IV(C₂₁H₂₀O₁₁)는 황색 무정형으로 m.p. 176~178° 이고, Compound V(C₈H₆O₅)는 백색 결정으로 m.p. 202~203°이며, Compound VI(C₇H₆O₅)는 백색 결정으로 m.p. 260~265°이다.

Compound I - Compound I은 담황색 분말상의 결정으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서는 3385(OH), 1657(C=O), 1604, 1499(aromatic C=C), 1074, 1057(glycosidic O) cm⁻¹ 등의 흡수대를 관찰할 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 369(0.45), 257(0.55) nm의 흡수대가 나타나므로 flavonol 유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 320(0.26) nm에서 새로운 흡수대가 나타나고 NaOAc를 가했을 경우 265(0.52) nm로 band II가 8 nm 장파장쪽으로 이동하므로 7-OH를 알 수 있었고, NaOAc와 H₃BO₃를 가했을 때 band I이 382(0.47) nm로 13 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B ring에 ortho-di-hydroxy group이 있음을 알 수 있었다. AlCl₃를 가했을 때 372(0.39) nm인 band I이 AlCl₃+HCl를 가했을 때 359(0.33) nm로 흡수 파장과 강도가 작아지므로 5-OH를 확인할 수 있었다.

Negative FAB-MS spectrum에서는 m/z 463에서 [M-H]⁻를, m/z 317에서 rhamnose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 0.85 ppm에서 rhamnose의 CH₃ signal이 J=6.0 Hz로 doublet으로 나타났고, 5.21 ppm에서 rhamnose의 anomeric proton signal이 singlet으로 나타나고 있음을 알 수 있었고, 6.21 ppm과 6.39 ppm에서 각각 H-6, H-8 proton signal이 J=1.8 Hz로 doublet으로 나타났으며, 6.90 ppm에서 proton 2개분의 singlet signal은 관찰할 수 있어 대칭 위치에 있는 H-2', H-6'의 proton signal로 assignment할 수 있었다.

그리고 ¹³C-NMR spectrum에서는 myricetin과 비교했을 때 C-2, C-4 carbon이 각각 11.0 ppm, 2.8 ppm 저자장 shift되어 관찰되고, C-3이 134.5 ppm으

로 1.2 ppm 고자장 shift 되어 관찰되므로 C-3 carbon에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 확인할 수 있었고, 178.0 ppm에서 C-4의 carbonyl기의 signal을 관찰할 수 있었다. 또, 146.0(2C), 136.6 ppm에서 B ring의 C-3', 4', 5' carbon signal이 관찰되어 proton이 치환되어 있음을 알 수 있었고, 102.1 ppm에서 rhamnose anomeric carbon signal을 확인할 수 있었다.

이상의 기기분석 결과로 Compound I을 myricetin에 rhamnose가 결합되어 있는 물질로 추정하여 그 유도체를 만들어 기기분석 하였다.

Compound I을 acetate 유도체로 만들어 기기 분석한 결과, IR spectrum에서는 3385 cm⁻¹에서 OH기에 의해 나타났던 흡수대가 소실되고 1709, 1754, 1214 cm⁻¹에서 COCH₃에 의한 흡수대가 나타나 acetylation이 되었음을 확인하였고, ¹H-NMR에서는 1.96~2.34 ppm사이에서 8.mole의 acetyl기로부터 기인하는 signal을 관찰할 수 있었으며, ¹³C-NMR spectrum에서는 20 ppm부근과 167~170 ppm사이에서 acetyl기로부터 기인하는 8개씩의 signal을 관찰할 수 있었다. 또, EI-MS spectrum에서 m/z 800에서 molecular ion peak가 나타나 Compound I에서 acetyl기 8 mole의 분자량이 증가함을 알 수 있어 Compound I에 hydroxyl기가 8개 존재함을 확인할 수 있었다.

또, Compound I을 산가수분해하여 얻어진 aglycone을 기기 분석한 결과 EI-MS spectrum에서는 m/z 318에서 molecular ion peak를 관찰하였고, retro-Diels Alder fragmentation에 의한 fragment ion peak를 m/z 153에서 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 6.18 ppm과 6.37 ppm에서 각각 H-6, H-8 proton signal이 J=1.8Hz의 doublet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며, 7.24 ppm에서 대칭 위치에 있는 H-2', H-6'의 proton signal이 singlet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었고, 12.48 ppm에서 5-OH proton에 기인하는 signal이 singlet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum에서는 C-3이 135.7 ppm으로 저자장 shift되어 당이 탈락된 것을 확인할 수 있었고, 175.7 ppm에서 C-4의 carbonyl기가 나타났으며, 또, 102.1 ppm에서 나타났던 rhamnose anomeric carbon signal과 rhamnose로부터 기인하는 carbon signal이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Aglycone은 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, EI-MS의 Spectral data로 myricetin으로 추정하고 표품과 비교 동정하였다.

당분획은 MIXED BED RESIN TMD-8로 중화하여 일부는 TLC로, 나머지는 TMS화하여 rhamnose 표품과 같이 GC를 실시하여 Retention time(R_T)이 표품과 일치함을 확인하였다.

이상의 기기분석 결과와 문헌과의 비교로 Compound I은 분자식 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 이고 m.p. $199\sim 200^\circ$ 인 Myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside로 동정하였다.¹⁶⁻²³⁾

Compound II - Compound II은 황색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 $3439(\text{OH})$, $2923(\text{C-H})$, $1632(\text{C=O})$, $1189(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$ 등의 흡수대를 관찰할 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 $365(0.17)$, $267(0.26)$ nm의 흡수대가 나타나므로 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 $320(0.13)$ nm부근에서 새로운 흡수대가 나타나고 NaOAc를 가했을 경우 band II가 $274(0.29)$ nm로 7 nm 장파장쪽으로 이동하므로 7-OH를 알 수 있었고, 또 band I이 $431(0.18)$ nm로 66 nm 장파장쪽으로 이동하고 intensity가 증대되므로 C-4' 위치에 OH가 존재함을 알 수 있었으며, AlCl_3 를 가했을 때의 band I이 AlCl_3+HCl 를 가했을 때에도 변화가 일어나지 않으므로 5-OH를 확인할 수 있었고 또한 B ring의 C-3', 5' 위치의 proton이 치환되지 않았음을 알 수 있었다.

또한, EI-MS spectrum에서는 m/z 286에서 $[\text{M}]^+$ molecular ion peak, m/z 153, 121에서 retro-Diels Alder fragmentation에 의한 fragment ion peak를 관찰할 수 있어 kaempferol모핵을 갖는 물질로 추정할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 6.19, 6.44 ppm에서 각각 H-6, H-8의 proton signal이 singlet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었고, 6.93 ppm에서 H-3', 5' proton signal이 doublet으로, 8.04 ppm에서 H-2', 6' proton signal이 doublet으로 나타나는 데 이들은 각각 $J=8.4$ Hz로 ortho-coupling하고 있음을 알 수 있었다.

$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 C-3이 135.6 ppm으로 저자장 shift되어 나타나므로 proton이 hydroxyl기로 치환되어 있음을 알 수 있었고, 175.8 ppm에서 C-4의

carbonyl기를 관찰할 수 있었다. 또, 156.1 ppm에서 C-4' carbon signal이 관찰되어 C-4' 위치의 proton이 치환되어 있음을 알 수 있었다.

이상의 기기분석 결과와 표품과의 비교로 Compound II는 분자식 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 이고 m.p. $276\sim 277^\circ$ 인 Kaempferol로 동정하였다.^{16-18, 25)}

Compound III - Compound III은 황색 분말상 결정으로 FeCl_3 반응과 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 반응에 양성이며, IR spectrum에서 $3400(\text{OH})$, $1662(\text{C=O})$, 1616 , $1520(\text{aromatic C=C})$, $1321, 1172(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$ 등의 흡수대를 관찰할 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 $378(0.58)$, $259(0.76)$ nm의 흡수대가 나타나므로 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 $328(0.53)$ nm에서 새로운 흡수대가 나타나고 NaOAc를 가했을 경우 $266(0.74)$ nm로 band II가 7 nm 장파장쪽으로 이동하므로 7-OH를 알 수 있었고, NaOAc와 H_3BO_3 를 가했을 때 $389(0.66)$ nm로 band I이 11 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B ring에 ortho-di-hydroxy group이 있음을 알 수 있었으며, AlCl_3 를 가했을 때 $437(0.63)$ nm인 band I이 AlCl_3+HCl 를 가했을 때 $361(0.32)$ nm로 흡수 파장과 강도가 작아지므로 5-OH와 B ring의 3', 5'-OH의 존재를 알 수 있었다.

EI-MS spectrum에서는 m/z 302에서 $[\text{M}]^+$ molecular ion peak, m/z 153, 137에서 retro-Diels Alder fragmentation에 의한 fragment ion peak를 관찰할 수 있어 이상의 결과를 토대로 quercetin 모핵의 화합물로 추정할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 6.23 ppm과 6.47 ppm에서 각각 H-6, H-8 proton signal이 singlet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었고, 6.92 ppm에서 H-5' proton signal이 $J=8.3$ Hz의 doublet으로 나타나 6' proton과 ortho-coupling하고 있음을 알 수 있었으며, 7.57 ppm에서 H-6'의 proton signal을 관찰할 수 있었고, 7.67 ppm에서 H-2' proton의 singlet을 관찰할 수 있었으며, 12.45 ppm에서 5-OH proton에 기인하는 signal이 singlet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 C-3이 135.9 ppm으로 저자장 shift되어 관찰되어 proton이 hydroxyl기로 치환되었음을 알 수 있었고, 175.9 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 관찰할 수 있었다. 또, 145.2, 147.8 ppm에

서 C-3',4' carbon signal이 관찰되어 C-3',4' 위치의 proton이 치환되어 있음을 알 수 있었다.

이상의 기기분석 결과와 문헌과의 비교로 Compound III을 quercetin으로 추정하여 그 유도체를 만들어 기기분석 하였다.

Compound III을 acetate유도체를 만들어 기기 분석한 결과, IR spectrum에서는 3400 cm⁻¹에서 OH기에 의해 나타나던 흡수대가 소실되고 1783, 1265, 1247 cm⁻¹에서 COCH₃에 의한 흡수대가 나타나 acetylation이 되었음을 확인하였으며, ¹H-NMR에서는 2.32, 2.34 ppm에서 5 mole의 acetyl기로부터 기인하는 signal을 관찰하였으며, ¹³C-NMR spectrum에서는 20 ppm부근과 167~169 ppm사이에서 acetyl기로부터 기인하는 5개씩의 signal을 관찰할 수 있어 Compound III에 hydroxyl기가 5개 존재함을 알 수 있었다.

이상의 기기분석 결과와 표품과의 비교로 Compound III은 분자식 C₁₅H₁₀O₇이고 m.p. 313~314°인 Quercetin으로 동정하였다.^{16-18, 25)}

Compound IV - Compound IV는 황색 무정형으로 FeCl₃ 반응과 Mg+HCl 반응에 양성이며, IR spectrum에서 3400(OH), 1657(C=O), 1626,1554(C=C), 1048(glycosidicO), 967,876(aromatic ring의 C-H)cm⁻¹등의 흡수대를 관찰할 수 있었다.

UV spectrum에서는 MeOH용액에서 356(0.51), 259(0.74) nm의 흡수대를 나타내므로 flavonol유도체로 추정할 수 있었고, shift시약으로 NaOMe를 가했을 때 320(0.29) nm부근에서 새로운 흡수대가 나타나고 NaOAc를 가했을 경우 band II가 265(0.78) nm로 6 nm 장파장쪽으로 이동하므로 7-OH를 알 수 있었고, NaOAc와 H₃BO₃를 가했을 때 band I이 376(0.60) nm로 20 nm 장파장쪽으로 이동하므로 B ring에 ortho-di-hydroxy group이 있음을 알 수 있었으며, AlCl₃를 가했을 때 362(0.46)인 band I이 AlCl₃+HCl를 가했을 때 351(0.43)로 흡수 파장과 강도가 작아지므로 5-OH와 B ring의 3',5'-OH의 존재를 알 수 있어, 이상의 결과를 토대로 quercetin 모핵의 화합물로 추정할 수 있었다.

negative FAB-MS spectrum에서는 m/z 447에서 [M-H]의 molecular ion peak, m/z 301에서 rhamnose가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum을 보면 0.83 ppm에서 rhamnose CH₃ proton에 기인하는 signal이 J=5.7Hz의 doublet으로 나타나며, 5.27 ppm에서 rhamnose의 anomeric proton signal이 singlet으로 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이 외의 aromatic 영역에서 관찰되는 부분은 전반적으로 Compound III과 유사한 양상으로, 6.22ppm과 6.41 ppm에서 각각 H-6, H-8 proton signal이 singlet으로 나타났고, 6.89 ppm에서 H-5' proton signal이 J=8.4 Hz의 doublet으로 나타나 6' proton과 ortho-coupling하고 있음을 알 수 있었으며, 7.26 ppm에서 H-6'의 proton signal을 관찰할 수 있었고, 7.30 ppm에서 H-2' proton의 singlet을, 12.67ppm에서 5-OH proton에 기인하는 signal이 singlet으로 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum에서는 quercetin과 비교했을 때 C-2, C-4 carbon이 각각 10.3 ppm, 1.5 ppm 저자장 shift되어 관찰되고, C-3이 133.9 ppm으로 1.9 ppm 고자장 shift 되어 관찰되므로 C-3 carbon에 당이 치환되어 glycosylation shift가 일어난 것을 확인할 수 있었고, 177.4 ppm에서 C-4의 carbonyl기를 관찰할 수 있었다. 또, 144.9, 148.1 ppm으로 C-3',4' carbon signal이 관찰되어 C-3',4' 위치의 proton이 치환되어 있음을 알 수 있었고, 101.3 ppm에서 rhamnose anomeric carbon signal을 확인할 수 있었다.

¹³C-NMR spectrum에서도 전반적으로 Compound III과 유사한 양상이지만, 당으로부터 기인하는 101.3, 70.5, 70.3, 70.1, 69.8, 17.2 ppm의 6개의 signal을 더 관찰할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과와 표품과의 비교로 Compound III은 분자식 C₂₁H₂₀O₁₁이고 m.p. 176~178°인 Quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside로 동정하였다.^{16-18, 24, 25)}

Compound V - Compound V는 백색 결정으로 FeCl₃ 반응에 암청색을 나타내었고, IR spectrum에서 3350(OH), 1694 cm⁻¹(C=O)등의 흡수대가 나타나므로 phenolic 화합물로 추정하였다.

EI-MS spectrum에서는 m/z 184에서 [M]⁺ molecular ion peak, m/z 153에서 OCH₃가 탈락된 fragment ion peak를 관찰할 수 있었다.

¹H-NMR spectrum에서는 6.94 ppm에서 H-2,6에서 유래하는 singlet(2H)과 3.75 ppm에서 methoxyl기

에 유래하는 singlet signal(3H)을 관찰할 수 있었으며, ^{13}C -NMR spectrum에서는 gallic acid부분에서 유래하는 145.8(2C), 138.6, 119.5, 108.7(2C) ppm의 6개의 carbon signal과, 산소에 결합된 carbon signal(OC_2H_3)을 51.8ppm에서 관찰할 수 있었고, COO^- 의 carbon이 166.5 ppm으로 고자장 shift하고 있어 ester결합을 하고 있음을 알 수 있었다.

이상의 결과로 Compound V는 Methyl gallate로 추정하여 그 유도체를 만들어 기기분석 하였다.

Compound V의 acetate 유도체를 만들어 기기 분석한 결과, IR spectrum에서는 3500 cm^{-1} 에서 OH기에 의해 나타나는 흡수대가 소실되고 1200 cm^{-1} 부근에서 COCH_3 에 기인하는 흡수대가 나타나 acetylation이 되었음을 확인 하였고, ^1H -NMR spectrum의 2.3ppm부근과 ^{13}C -NMR spectrum의 20 ppm, 168 ppm부근에서 각각 3개씩의 acetyl signal을 관찰할 수 있어서 Compound V에 hydroxy기가 3개 존재함을 알 수 있었고, carboxyl기의 carbon signal δ 166.8 ppm 과 methyl기(OCH_3)의 carbon signal 이 shift하지 않으므로 ester결합을 하고 있음을 확인할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과와 문헌과의 비교로 Compound V는 분자식 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ 이고 m.p.202~203 $^\circ\text{C}$ 인 Methyl gallate (Gallicin)로 동정하였다.^{25, 27)}

Compound VI - Compound VI는 백색 결정으로 FeCl_3 반응에 암청색을 나타내었고, IR spectrum에서 3368(OH), 1705(C=O), 1270(C-O) cm^{-1} 등의 흡수대가 나타나므로 phenolic 화합물로 추정할 수 있었다.

EI-MS spectrum에서는 m/z 170에서 $[\text{M}]^+$ molecular ion peak, m/z 153에서 OH가 탈락된 fragment ion peak가 나타나고, m/z 125에서 COOH 가 탈락된 fragment ion peak가 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

^1H -NMR spectrum에서는 6.94 ppm에서 H-2,6에서 유래하는 singlet(2H)을 관찰할 수 있었으며, ^{13}C -NMR spectrum에서는 145.9(2C), 138.4, 200.9, 109.3(2C) ppm의 6개의 carbon signal과 COOH 의 carbon signal이 168.0 ppm에 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

이상의 기기분석 결과와 표품과의 비교로 Compound VI는 분자식 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ 이고 m.p.260~265 $^\circ\text{C}$ 인 Gallic acid로 동정하였다.^{25, 28)}

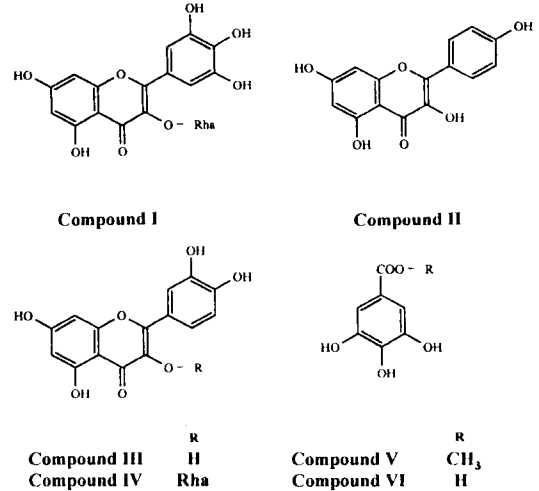


Fig. 1 - Structures of Compound I~VI.

결론

우리 나라 각지에서 재배하는 자형피의 기원 식물인 박태기 나무 *Cercis chinensis*의 잎을 천연물 약품 화학적 방법으로 약효성분에 대한 연구를 실시하였다. 음건한 잎을 Scheme 1과 같이 처리하여 flavonoid계 물질 Compound I, II, III, IV와 tannin계 물질 Compound V, VI을 분리하였다. 이들에 대하여 이화학적 성상 및 ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, IR, UV, EI-MS, FAB-MS등 각종 기기분석을 하여 다음과 같이 확인 동정하였다.

Compound I은 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, m.p. 199~200 $^\circ\text{C}$ 인 Myricetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(Myricitrin), Compound II는 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, m.p. 276~277 $^\circ\text{C}$ 인 Kaempferol, Compound III은 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, m.p. 313~314 $^\circ\text{C}$ 인 Quercetin, Compound IV는 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, m.p. 176~178 $^\circ\text{C}$ 인 Quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside(Quercitrin), Compound V는 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, m.p. 202~203 $^\circ\text{C}$ 인 Methyl gallate(Gallicin), Compound VI는 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, m.p. 260~265 $^\circ\text{C}$ 인 Gallic acid로 동정하였으며, 특히 Compound V는 많은 양(4.8 g)이 분리되어 Gallicin의 자원으로 가치가 있다고 사료된다.

문헌

- 1) 李昌福: 大韓植物圖鑑, 鄉文社, p464 (1989).
- 2) 牧野富太郎: 原色牧野日本植物圖鑑, 北隆館, 2卷, p

- 153, 3卷, p155 (1986).
- 3) 鄭台鉉: 韓國植物圖鑑, 新志社, 上, p242 (1956).
 - 4) 尹平燮: 韓國園藝植物圖鑑, 知識産業社, p508 (1989).
 - 5) 具本泓: 國譯東醫寶鑑, 民衆書閣, p1214 (1993).
 - 6) 東醫學辭典, 科學百科辭典綜合出版社, p872 (1990).
 - 7) 上海科學技術出版社: 中藥大辭典, 小學館, p1800 (1985).
 - 8) Torck, M., Bezanger, B. L. and Pinkas, M.: Flavonoids from of the Legumes, *Cercis siliquastrum*, *Onobrychis viciaefolia*, and *Melilotus alba*, *Ann. Pharm. Fr.* **27**, 419(1969).
 - 9) Torck, M., Bezanger, B. Pinkas, M. and Robelet, A.: Flavonoids of *Leguminosae*. II. Pharmacological study, *Ann. Pharm. Fr.* **29**, 297 (1971).
 - 10) Torck, M., Bezanger, B. L. and Pinkas, M.: Flavonoids of *Leguminosae*. I. Chemical study, *Ann. Pharm. Fr.*, **29**, 201 (1971).
 - 11) Sagareishvili, T. G. and Alaniya, M. D.: Phenolic compounds from *Cercis silquastrum*, *C. canadensis* and *Fraxinus ornus*, *Izv. Akad. Nauk Gruz. SSR, Ser. Khim.* **16**, 155 (1990).
 - 12) Alibalic, S. and Murko, D.: Study of changes of the tannin content in Judas tree(*Cercis siliquastrum*) leaves during the vegetative period, *Rad. Poljopr. Fak. Univ. Sarajevu*, **34**, 163 (1986).
 - 13) Hayman, P. V.: Presence of lithospermoside in *Cercis siliquastrum*, *Phytochemistry*, **17**, 1010 (1978).
 - 14) Tang, M., Zhang, Z., Qin, H. and Liu, J.: Chemical constituents of flowers of Chinese redbud (*Cercis chinensis*) (I), *Zhongcaoyao*, **21**, 246 (1990).
 - 15) Tang, M. and Li, Z.: Chemical constituents of flowers of Chinese redbud (*Cercis chinensis*) (II), *Zhongcaoyao*, **22**, 54 (1991).
 - 16) Harborne, J. B. and Mabry, T. J.: *The Flavonoids: Advances in Research* Champmam and Hall (1982).
 - 17) Agrawal, P. K.: *Carbon-13 NMR of Flavonoids*, Elsevier
 - 18) Markham, K. R.: *Techniques of Flavonoid Identification*, ACADEMIC PRESS (1982).
 - 19) Vogt, T. Proksch, P. Gulz P. G. and Wollenwever E.: Rare 6-and 8-O-Methylated Epicuticular Flavonoids from Two Citrus Species, *Phytochemistry*, **26**, 1027 (1987).
 - 20) Kumari, G. N. K., Rao, L. J. M. and Rao, N. S. P.: Myricetin Methyl Ethers from *Solanum pubescens* *Phytochemistry*, **23**, 2701 (1984).
 - 21) Vaishnava, M. M. Tripathy, A. K. and Gupta K. R.: Flavonoids from *Syzygyum cumini* Roots, *FITOTERAPIA*, **LXIII** 259 (1992).
 - 22) Hiermann, A.: Flavonoids of *Epilobium dodonaei*, *FITOTERAPIA*, **LXIV**(5) 471 (1992).
 - 23) Fang, S. Yu, N. and Mabry T. J.: Flavonoid Aglycones from *Xanthocephalum Gymnospermoides* var. *gymnospermoids*, *Phytochemistry*, **26**, 2131 (1987).
 - 24) Jung, K. Y., Son, K. H. and Do J. C.: Flavonol glycosides from the Leaves of *Kalopanax pictum*, *Kor. J. Pharmacogn.* **23**, 280 (1992).
 - 25) 安秉台: 대극과 식물의 성분 분류(Cheical and Taxonomical Study on the Korean *Euphorbiaceae* Plants) 충북대학교 대학원 박사학위 논문 (1994).
 - 26) Nishizawa, M. and Yamagishi, T.: Tannins and Related Compounds. Part 5 Isolation and Characterization of Polygalloylglucoses from Chinese Gallotannin, *J. CHEM. PERKIN TRANS.* **I**, 26 (1982).
 - 27) Silverstein, R. M. Bassler, G. C. and Morrill T. C.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds* Fifth Edition, JOHN WILEY & SONS. 240 (1991).
 - 28) Charles, J. P. and Jacqlynn, B.: The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra, 1147.