



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



2014년 2월  
박사학위 논문

택사(*Alismatis Rhizoma*)와  
목통(*Akebiae Caulis*)의  
성분연구

조선대학교 대학원

약 학 과

김 홍 광

# 택사(*Alismatis Rhizoma*)와 목통(*Akebiae Caulis*)의 성분연구

Phytochemical studies on the chemical constituents of  
*Alismatis Rhizoma* and *Akebiae Caulis*

2014년 2월 25일

조선대학교 대학원

약 학 과

김 홍 광

택사(*Alismatis Rhizoma*)와  
목통(*Akebiae Caulis*)의  
성분연구

지도교수      우 은 란

이 논문을 약학 박사학위 신청 논문으로 제출함

2013년 10월

조선대학교 대학원

약 학 과

김      홍      광

# 김홍광의 박사학위논문을 인준함

위원장 전남대학교 교수 이익수(인)

위원 조선대학교 교수 유진철(인)

위원 조선대학교 교수 흥준희(인)

위원 조선대학교 교수 김은애(인)

위원 조선대학교 교수 우은란(인)

2013년 12월

조선대학교 대학원

# Contents

Contents .....	i
List of Schemes .....	iv
List of Figures .....	v
Abstract .....	ix

I. 서 론 .....	1
II. 실 험 .....	4
1. 실험재료 .....	4
2. 시약 및 기기 .....	4
2-1. 시약 .....	4
2-2. 기기 .....	5
3. 화합물의 분리 .....	6
3-1. 택사의 성분 .....	6
3-1-1. 추출 및 분획 .....	6
3-1-2. 택사 Hexane 분획으로부터 화합물의 분리 .....	6
3-1-2-1. Hexane 분획으로부터 얻은 화합물 .....	8
3-1-3. 택사 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 분획으로부터 화합물의 분리 .....	11
3-1-3-1. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 분획으로부터 얻은 화합물 .....	13
3-2. 목통의 성분 .....	21
3-2-1. 추출 및 분획 .....	21
3-2-2. 목통 $n\text{-BuOH}$ 분획으로부터 화합물의 분리 .....	21
3-2-2-1. $n\text{-BuOH}$ 분획으로부터 얻은 화합물 .....	23

III. 결과 및 고찰 .....	35
1. Compound 1의 구조 .....	35
2. Compound 2의 구조 .....	35
3. Compound 3의 구조 .....	35
4. Compound 4의 구조 .....	36
5. Compound 5의 구조 .....	36
6. Compound 6의 구조 .....	39
7. Compound 7의 구조 .....	39
8. Compound 8의 구조 .....	39
9. Compound 9의 구조 .....	40
10. Compound 10의 구조 .....	40
11. Compound 11의 구조 .....	40
12. Compound 12의 구조 .....	41
13. Compound 13의 구조 .....	41
14. Compound 14의 구조 .....	42
15. Compound 15의 구조 .....	42
16. Compound 16의 구조 .....	42
17. Compound 17의 구조 .....	46
18. Compound 18의 구조 .....	46
19. Compound 19의 구조 .....	46
20. Compound 20의 구조 .....	47
21. Compound 21의 구조 .....	47
22. Compound 22의 구조 .....	48
23. Compound 23의 구조 .....	48
24. Compound 24의 구조 .....	48
25. Compound 25의 구조 .....	49
26. Compound 26의 구조 .....	49
27. Compound 27의 구조 .....	50

28. Compound 28의 구조 .....	50
29. Compound 29의 구조 .....	51
30. Compound 30의 구조 .....	52
31. Compound 31의 구조 .....	53
<b>IV. 결 론 .....</b>	<b>58</b>
<b>V. 참 고 문 헌 .....</b>	<b>60</b>
<b>APPENDIX .....</b>	<b>64</b>

## List of Schemes

Scheme I . Extraction and fractionation of MeOH extract from Alismatis Rhizoma .....	6
Scheme II . Isolation of compounds 1–5 from Hexane extract of Alismatis Rhizoma .....	7
Scheme III . Isolation of compounds 6–16 from CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> extract of Alismatis Rhizoma .....	12
Scheme IV . Extraction and fractionation of MeOH extract from Akebiae Caulis .....	21
Scheme V . Isolation of compounds 17–31 from <i>n</i> -BuOH extract of Akebiae Caulis .....	22

## List of Figures

Fig. 1. Structures of compounds 1–5 isolated from Alismatis Rhizoma .....	38
Fig. 2. Structures of compounds 6–16 isolated from Alismatis Rhizoma .....	44
Fig. 3. Selected $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}(\rightarrow)$ long-range correlations in HMBC spectrum and NOE correlations in NOE spectrum of compound 16 .....	45
Fig. 4. Structures of compounds 17–26 isolated from Akebiae Caulis .....	54
Fig. 5. Structures of compounds 27–31 isolated from Akebiae Caulis .....	55
Fig. 6. Selected $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ COSY(—) and $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}(\rightarrow)$ long-range correlations in HMBC spectrum of compound 27, 29 .....	56
Fig. 7. Selected key NOE correlations in NOE spectrum of compound 27, 29 .....	56
Fig. 8. Selected $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ COSY(—) and $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}(\rightarrow)$ long-range correlations in HMBC spectrum of compound 28, 30 .....	57
Fig. 9. Selected key NOE correlations in NOE spectrum of compound 28, 30 .....	57
Fig. 10. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 1 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	65
Fig. 11. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 1 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	66
Fig. 12. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 2 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	67
Fig. 13. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 2 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	68
Fig. 14. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 3 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	69
Fig. 15. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 3 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	70
Fig. 16. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 4 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	71
Fig. 17. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 4 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	72
Fig. 18. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 5 (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	73

Fig. 19. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 5 (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	74
Fig. 20. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 6 (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	75
Fig. 21. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 6 (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	76
Fig. 22. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 7 (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	77
Fig. 23. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 7 (150 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	78
Fig. 24. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 8 (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	79
Fig. 25. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 8 (150 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	80
Fig. 26. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 9 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	81
Fig. 27. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 9 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	82
Fig. 28. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 10 (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	83
Fig. 29. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 10 (150 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	84
Fig. 30. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 11 (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	85
Fig. 31. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 11 (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	86
Fig. 32. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 12 (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	87
Fig. 33. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 12 (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	88
Fig. 34. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 13 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	89
Fig. 35. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 13 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	90
Fig. 36. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 14 (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	91
Fig. 37. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 14 (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	92
Fig. 38. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 15 (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	93
Fig. 39. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 15 (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	94
Fig. 40. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 16 (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	95
Fig. 41. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 16 (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	96
Fig. 42. HSQC spectrum of compound 16 .....	97
Fig. 43. HMBC spectrum of compound 16 .....	98
Fig. 44. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 16 (Pyridine- <i>d</i> <sub>5</sub> , 600 MHz) .....	99
Fig. 45. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 16 (Pyridine- <i>d</i> <sub>5</sub> + D <sub>2</sub> O, 600 MHz) .....	99
Fig. 46. NOE spectrum of compound 16 δ 6.40 (OH-17) .....	100
Fig. 47. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 17 (500 MHz, CD <sub>4</sub> O) .....	101
Fig. 48. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 17 (125 MHz, CD <sub>4</sub> O) .....	102
Fig. 49. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 18 (500 MHz, CD <sub>4</sub> O) .....	103

Fig. 50. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 18 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	104
Fig. 51. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 19 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	105
Fig. 52. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 19 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	106
Fig. 53. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 20 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	107
Fig. 54. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 20 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	108
Fig. 55. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 21 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	109
Fig. 56. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 21 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	110
Fig. 57. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 22 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	111
Fig. 58. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 22 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	112
Fig. 59. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 23 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	113
Fig. 60. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 23 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	114
Fig. 61. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 24 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	115
Fig. 62. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 24 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	116
Fig. 63. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 25 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	117
Fig. 64. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 25 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	118
Fig. 65. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 26 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	119
Fig. 66. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 26 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	120
Fig. 67. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 27 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	121
Fig. 68. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 27 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	122
Fig. 69. HSQC spectrum of compound 27 .....	123
Fig. 70. HMBC spectrum of compound 27 .....	124
Fig. 71. NOE spectrum of compound 27 δ 3.96 (H-9) .....	125
Fig. 72. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 28 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	126
Fig. 73. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 28 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	127
Fig. 74. HSQC spectrum of compound 28 .....	128
Fig. 75. HMBC spectrum of compound 28 .....	129
Fig. 76. NOE spectrum of compound 28 δ 5.56 (H-7) .....	130
Fig. 77. NOE spectrum of compound 28 δ 3.54 (H-8) .....	131
Fig. 78. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 29 (500 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	132
Fig. 79. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 29 (125 MHz, CD <sub>3</sub> O) .....	133
Fig. 80. HSQC spectrum of compound 29 .....	134

Fig. 81. HMBC spectrum of compound 29	135
Fig. 82. NOE spectrum of compound 29 $\delta$ 3.91 (H-8)	136
Fig. 83. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 30 (500 MHz, CD <sub>4</sub> O)	137
Fig. 84. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 30 (125 MHz, CD <sub>4</sub> O)	138
Fig. 85. HSQC spectrum of compound 30	139
Fig. 86. HMBC spectrum of compound 30	140
Fig. 87. NOE spectrum of compound 30 $\delta$ 5.52 (H-7)	141
Fig. 88. NOE spectrum of compound 30 $\delta$ 3.54 (H-8)	142
Fig. 89. $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 31 (500 MHz, CD <sub>4</sub> O)	143
Fig. 90. $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 31 (125 MHz, CD <sub>4</sub> O)	144

## ABSTRACT

### Phytochemical studies on the chemical constituents of Alismatis Rhizoma and Akebiae Caulis

Jin Hongguang

Advisor : Prof. Woo Eun-Rhan, Ph.D.

Department of Pharmacy,

Graduate School of Chosun University

*Alisma orientale* (Sam.) Juz. belongs to the family Alismataceae, and the dried rhizomes of *A. orientale* have been used as traditional Oriental medicine to treat diuretics, hypolipidemic, and diabetes. Previous phytochemical and pharmacological investigations on this plant established the major chemical constituents as prostane-type triterpenes and various sesquiterpenes. As part of our ongoing search for biologically active compounds from nature, the dried rhizomes of *A. orientale* were phytochemically examined. As a result a new triterpenoid, named alisol Q 23-acetate(16), and fifteen known terpenes, alisol B 23-acetate (1), alisol B (2), alismol (3),  $\beta$ -sitosterol (4), 10- $\alpha$ -methyl-alismoxide (5), alismoxide (6), 4 $\beta$ ,12-dihydroxyguaian-6,10-diene (7), 16 $\beta$ -hydroxyalisol B 23-acetate (8), alisol C 23-acetate (9), 11-deoxyalisol C (10), 13 $\beta$ ,17 $\beta$ -epoxyalisol B 23-acetate (11), alisol A (12), alisolide (13), 16 $\beta$ -methoxyalisol B monoacetate (14), and alisol A 24-acetate (15), have been isolated from hexane and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> soluble parts by various chromatographic methods, including silica gel, RP-18, and MCI. The structures of compounds (1-16) were identified based on extensive spectroscopic analyses, including UV, IR, NMR, MS, and HRMS, as well as comparison with literature data.

*Akebia quinata* Decaisene (Lardizabalaceae) is a creeping woody vine widely distributed in East Asia, including Korea, China, and Japan. Traditionally,

its dried stem is used mainly as a diuretic agent for the treatment of edema and rheumatic pain. Previous studies on the lignum of *A. quinata* yielded some saponins and triterpenoid compounds, such as akebosides Stb~f, h~k, quinatosides A~D, and norajunolic acid. During our phytochemical investigation of the *n*-butanol soluble part of this plant, three new lignan glycosides, akequintoside A (**30**), akequintoside B (**28**), and akequintoside C (**29**), and a new megastigmane glycoside, akequintoside D (**27**), along with eleven known compounds, vanilloloside (**17**), 3,4-dihydroxyphenylethyl alcohol 8-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**18**), cuneataside D (**19**), salidroside (**20**), 3,4,5-trimethoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (**21**), 3,4-dimethoxyphenyl-6-*O*( $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside (**22**), 3-*O*-caffeylquinic acid (**23**), E-Syringin (**24**), (6*S*,9*R*)-3-oxo- $\alpha$ -ionol-9-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**25**), methyl-3-*O*-caffeylquinate (**26**), and calceolarioside B (**31**), were isolated by repeated silica gel, Sephadex LH-20, LiChroprep RP-18, and MCI gel column chromatography. The chemical structures of compounds **17**–**31** were identified on the basis of 1D and 2D NMR, including  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, HSQC, HMBC, and NOE, as well as UV, IR, and MS spectroscopic analyses. These compounds were isolated from this plant for the first time.

Keywords: *Alismatis Rhizoma*; *Akebiae Caulis*; Triterpenoid; Megastigmane glycoside; Lignan glycosides; alisol Q 23-acetate; Akequintosides

## I. 서론

천연물로부터 그 기능성과 화학구조의 구명, 생물활성의 탐색, 효과적인 생산 및 재료의 이용기술의 연구는 18세기말부터 본격적으로 시작되었으며, 스웨덴의 약사 Scheele가 포도에서 tartaric acid, 레몬에서 citric acid, 사과에서 malic acid, 우유에서 lactic acid, 요(尿)에서 uric acid 등을 분리한 것이 천연물 화학의 과학적 연구의 시초라 볼 수 있다. 19세기 들어 독일의 약사 Sertürner에 의해 아편에서 morphine이 분리된 이래 많은 alkaloid, terpenoid, 배당체 등이 분리되고 그 화학구조가 결정되었다. 20세기 초 형가리의 유기 화학자 Pregl에 의해 미량 원소 분석이 발명됨에 따라 소량의 원료로 천연 유기 화합물의 연구가 가능하게 되었으며, 소련의 식물학자 Tswet에 의해 column chromatography법이 개발되어 미량 유사물질 분리가 용이하게 되어서 많은 생리활성물질이 발견됨으로써 천연물의 중요성이 인식되어 천연물화학이 성립되었다.

한방 천연 약재의 경우 우리나라에는 전통 의약 분야이므로 외국과 비교하여 상대적 우위를 확보하고 있어, 국제경쟁력 확보가 가능한 분야이다. 그리고 천연물 신약연구 개발 사업은 최소의 투자로 최대의 성과를 얻을 수 있는 투자효율성이 매우 높은 분야이므로 국가의 첨단 기술 산업으로 발전시켜야 할 분야이다.

1개의 신약제품이 개발될 경우, 국제인 기준으로 연간 1조~2조원의 매출과 매출의 20~50%의 순이익의 창출이 가능한 것으로 추정되고 있다. 천연물은 대부분 식물, 동물, 미생물의 2차 대사산물과 1차 대사산물의 일부 (polysaccharide 등)와 광물로 이루어져 있으며, 이러한 천연물의 기능성이 확인되면 천연물 의약으로, 고기능성 식품으로, 천연물 화장품 및 천연 살충제 등의 고부가 가치의 상품으로 활용된다.

최근 국내외 의약품 개발의 패러다임이 합성의약품을 소재로 이용하는 것에서 천연물 유래 화합물, 추출물 및 분획물을 소재로 하는 연구 개발로 변화하고 있다. 이러한 경향은 합성의약품이 가지고 있는 부작용과 소재로서 화학적 제한이라는 단점을 극복하고자, 상대적으로 부작용이 적고, 화학적 다양성이 확보된 천연물 소재로의 개발이 유리함에 근거한다고 할 수 있다.<sup>(1)</sup>

천연물의 천연유래로 이미지가 좋으며 또한 생분해성이 높고 환경 친화적인 장점 때문에 자연 지향적이고 환경 친화적인 추세에 따라 천연물 소재로부터 천연물 신약뿐만 아니라 기능성 식품, 화장품의 개발에서도 생약을 포함한 식물성 원료에서 해양원료에

이르기까지 다양한 천연소재를 이용한 제품들이 개발되어 천연, 한방의 전성시대가 오고 있다. 천연물 소재로부터 천연물 신약 및 건강기능성 식품 등을 개발하는 기초단계의 연구는 의약품개발에서 매우 중요하다고 판단된다.

위와 같은 연구 배경을 바탕으로 천연물, 특히 생약으로부터 새로운 화합물의 발견은 기초연구단계에서 유효한 연구방법으로 판단된다. 택사(*Alismatis Rhizoma*)와 목통(*Akebiae Caulis*)은 전통적 생약의 대표약물로 그들의 관한 연구는 많이 기록하고 있지만 다양한 분리방법으로 새로운 화합물을 얻을 수 있다고 본다. 따라서 본 연구는 택사와 목통에 대한 성분연구에 착수하였다.

택사 *Alisma orientale* Juz. 또는 기타 동속근연식물(택사과 Alismataceae)의 덩이줄기로서 잔뿌리 및 주피를 제거한 것이다.<sup>(2)</sup> 택사는 질경이택사와 택사(*Alisma canaliculatum* A.Br.et Bouche)의 2종류가 기록되어 있으나, 두 종의 택사는 외관상 모양이 비슷하지만 잎의 모양이 질경이택사의 잎은 아래 부분이 둥근 모양이며 택사는 피침형 또는 넓은 피침형으로 양끝이 좁고 밑 부분이 밑으로 훌려 구별이 가능하다.<sup>(3)</sup>

택사는 신농본초경 상품에 수재되어 있는 중요한 한약재이다. 동의보감에는 택사의 성질은 차고 맛이 달며 짜고 독이 없으며, 방광에 물린 오줌을 잘 나가게 하고 방광의 열을 없애는 것으로 기재되어 있다.<sup>(4)</sup> 한방에서 택사는 우리 몸의 습기(濕氣)를 빨아들이고, 소변을 잘 보게 하며, 설사를 멈추게 하고 부종을 없애주는 약물이다. 또 남성의 설정(泄精)을 없애주기도 한다. 한방에서는 차가운 성질을 이용하여 갈증과 종양을 없애고 땀을 많이 흘리는 병을 치료한다. 택사는 담미(淡味)를 지니고 있어 습기를 빼주고 배설시키며, 차가운 성질은 신장의 화기(火氣)를 없애주는 효능이 있다. 택사는 간 보호, 고지혈증개선, 항보체, 항알러지 작용 등이 알려져 있으며, 성분으로는 많은 triterpenoid, sesquiterpenoid 화합물들이 보고되어져 있다.<sup>(5,6)</sup>

본 연구는 silica gel, RP-18, MCI gel 컬럼 크로마토그라피로 택사에 존재하는 식물 화학적 성분을 탐색하고자 실험을 진행하였으며 그중에서 Hexane 과 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 분획으로부터 16종의 화합물을 분리, 동정하였고 이중 1개의 새로운 화합물 alisol Q 23-acetate (**16**), 그리고 alisol B 23-acetate (**1**), alisol B (**2**), alismol (**3**), β-sitosterol (**4**), 10-*O*-methyl-alismoxide (**5**), alismoxide (**6**), 4 β,12-dihydroxyguaian-6,10-diene (**7**), 16 β-hydroxyalisol B 23-acetate (**8**), alisol C 23-acetate (**9**), 11-deoxyalisol C (**10**), 13 β,17 β-epoxyalisol B 23-acetate (**11**), alisol A (**12**), alisolide (**13**), 16 β-methoxyalisol B monoacetate (**14**), alisol A 24-acetate (**15**)등을 분리, 동정하였다.

목통(Akebiae Caulis)은 으름덩굴(*Akebia quinata* Decaisne.) 또는 기타 동속식물의 줄기로 주피를 제거하고 가로로 자른 것으로 한국·일본·중국 등지에 분포한다.<sup>(7)</sup> 목통의 이명으로 만년등(萬年藤), 부지(附支), 정옹(丁翁), 통초(通草), 복등(蓄藤)이라고도 하며 씨앗은 연복(燕覆)이라고 하고 열매를 예지자(預知子)라고 부른다. 목통은 원형 또는 타원형의 자른 조각으로 바깥쪽의 코르크층은 회갈색이며 원형 또는 가로로 긴 타원형의 피목(皮目)이 있다. 목부는 얇은 갈색의 도관부와 회백색의 방사조직이 엇갈려서 방사상으로 배열되어 일정한 배열 무늬를 보인다. 한방에서는 뿌리와 줄기가 소염·이뇨·통경 작용에 효능이 있으므로 약재로 쓴다.

약리작용은 이뇨작용, 진균억제작용, 위액분비 억제작용, 지질저하 작용 및 산후 유즙분비를 촉진해서 젖이 잘 돌게 하는 것으로 알려져 있다.<sup>(8)</sup> 목통으로부터 분리된 saponin 과 sapogenin의 항 진통, 항염증 작용에 관한 보고가 있으며 목통 추출물은 항균활성, 급성신부전 및 통풍 억제 효과가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>(9,10)</sup>

지금까지 알려져 있는 목통의 식물 화학적 성분 이외 새로운 성분을 탐색하기 위하여 본 실험을 진행하였으며 그중에서 *n*-BuOH 분획으로부터 15종의 화합물을 분리, 동정하였다. 분리된 화합물은 분광학적 분석방법과 화학적 기기분석 그리고 문헌과의 비교를 토대로 하여 그 화학구조를 확인, 동정할 수 있었다. 4개의 새로운 화합물 중 3개는 새로운 lignan glycosides, akequintoside A (30), akequintoside B (28), akequintoside C (29)이고 다른 하나는 새로운 megastigmane glycoside, akequintoside D (27), 그리고 vanilloloside (17), 3,4-dihydroxyphenylethyl alcohol 8-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (18), cuneataside D (19), salidroside (20), 3,4,5-trimethoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (21), 3,4-dimethoxyphenyl-6-*O*-( $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside (22), 3-*O*-caffeylquinic acid (23), E-syringin (24), (6*S*,9*R*)-3-oxo- $\alpha$ -ionol-9-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (25), methyl-3-*O*-caffeylquinate (26), calceolarioside B (31)로 각각 확인, 동정하였다. 모든 화합물은 모두 목통에서 처음 분리된 화합물들이다.

## II. 실험

### 1. 실험재료

실험에 이용된 택사(Alismatis Rhizoma)와 목통(Akebiae Caulis)은 조선대학교 약학대학 약초원에서 채취하여 전문가의 동정 과정을 거쳐 사용하였으며, 표본은 조선대학교 약학대학 표본실에 보관 중이다.

### 2. 시약 및 기기

#### 2-1. 시약

##### ① 용매

추출 및 분획용 시약은 1급 시약을 사용하였으며, TLC와 chromatography용 시약은 1급 또는 특급 시약을 사용하였다.

##### ② Packing materials

Column chromatography의 packing material로는 Kieselgel 60(63–200 μm, Art. 7734, Merck)과 Kieselgel 60(40–63 μm, Art. 9385, Merck), Lipophilic Sephadex LH-20(25–100 μm, Lot 81K1092, Sigma), LiChroprep RP-18(40–63 μm, L610400 138, Merck), MCI gel CHP20P(75–150 μm, Mitsubishi Chemical Corporation) 등을 사용하였다.

##### ③ TLC

Thin layer chromatography용 plate는 precoated silica gel 60 F<sub>254</sub> plate(layer thickness 0.25 mm, 20 × 20 cm. Art. 5715, Merck)와 precoated RP-18 F<sub>254S</sub> plate(layer thickness 0.25 mm, 20 × 20 cm. Art. 5423, Merck)를 사용하였다. preparative thin layer chromatography (PTLC)용은 plate는 precoated silica gel 60 F<sub>254</sub> plate(layer thickness 0.5 mm, 20 × 20 cm. Art. 5744, Merck)와 precoated RP-18 F<sub>254S</sub> plate(layer thickness 1 mm, 20 × 20 cm. Art. 5434, Merck)를 사용하였다.

## 2-2. 기기

실험에 사용한 기기는 다음과 같다.

IR : JASCO FT/IR-300E (Jasco Co., Japan)

UV : JASCO V-550 (Jasco Co., Japan)

FAB-MS : JMS 700(JEOL)

$^1\text{H}$ -NMR : Varian Unity Inova 600 MHz, 500 MHz and 300 MHz

$^{13}\text{C}$ -NMR : Varian Unity Inova 150 MHz, 125 MHz and 75 MHz

Polarimeter : AUTOPOL<sup>®</sup> IV automatic polarometer

(Rudolph Research Flangers, NJ 07836)

HPLC pump : Waters 600 controller pump

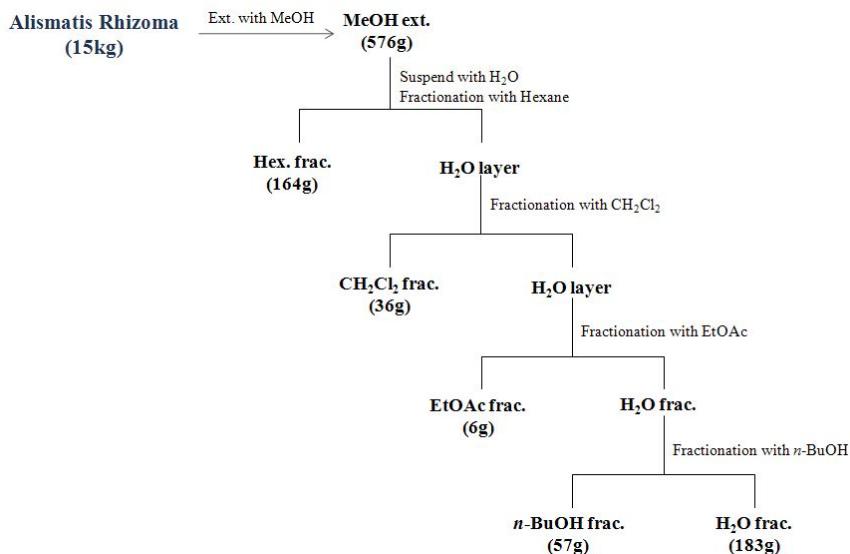
HPLC UV Detector : Waters 2487  $\lambda$  Absorbance Detector

### 3. 화합물의 분리

#### 3-1. 택사의 성분

##### 3-1-1. 추출 및 분획

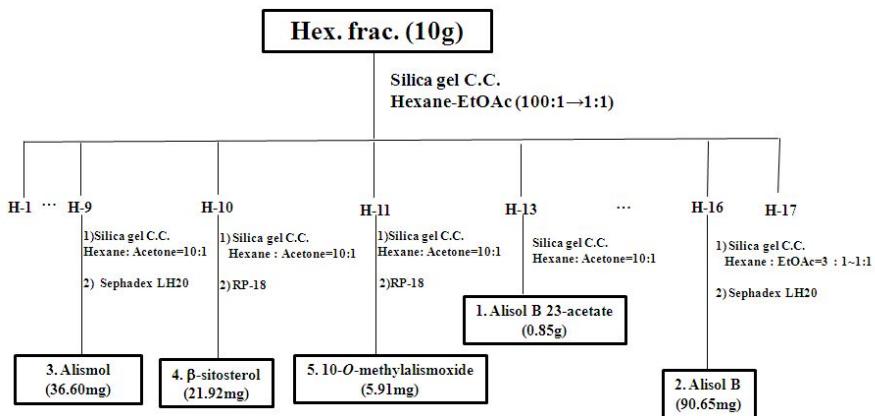
택사 (*Alismatis Rhizoma*) 15 kg을 MeOH로 3시간 동안 80°C에서 3회에 걸쳐 진탕하면서 추출한 후 여과, 감압 농축하여 576 g의 MeOH extract를 얻었다. 이를 종류수로 혼탁하고 Hexane, Methylene chloride ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Ethyl acetate (EtOAc), *n*-Butanol (*n*-BuOH) 순서로 분획하여 Hexane frac. 164 g,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  frac. 36 g, EtOAc frac. 6 g, *n*-BuOH frac. 57 g, 수총 183 g를 얻었다. (scheme I).



Scheme I . Extraction and fractionation of MeOH extract from  
*Alismatis Rhizoma*

##### 3-1-2. 택사 Hexane 분획으로부터 화합물의 분리

택사 Hexane frac.에 대해 실리카겔 컬럼 크로마토그라피를 실시하였다. 처음 사용한 전개용매는 Hexane : Acetone = 100 : 1 ~ 1 : 1 순으로 극성을 높여 주면서 용출시키고 각각의 분획들은 TLC pattern에 따라 유사한 것들을 합쳐 17개 (Fraction H-1 ~ H-17)의 소분획을 얻었다. (scheme II)



Scheme II. Isolation of compounds 1–5 from Hexane extract of *Alismatis Rhizoma*

소분획 Fraction H-13에 대해 용출용매로 Hexane : Acetone = 10 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그라피를 실시하여 compound 1 (alisol B 23-acetate)을 얻었다. 소분획 Fraction H-16에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 10 : 1 ~ 1 : 2로 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 6개의 소분획을 얻었으며 이 중 소분획 Fraction H-16-4에 대해 50% MeOH 용매를 이용하고 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 2 (alisol B)를 얻었다. 소분획 Fraction H-9에 대해 용출용매로 Hexane : Acetone = 100 : 0 ~ 10 : 1을 사용하여 나온 소분획 1~3중 소분획 Fraction H-9-2에 대해 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 3 (alismol)를 얻었다. 소분획 Fraction H-10에 대해 용출용매로 Hexane : Acetone = 100 : 0 ~ 10 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 나온 소분획 1~3중 소분획 Fraction H-10-2에 대해 용출용매로 50% MeOH를 사용하여 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 4 ( $\beta$ -sitosterol)를 얻었다. 소분획 Fraction H-11에 대해 용출용매로 Hexane : Acetone = 100 : 0 ~ 10 : 1을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 3개의 소분획을 얻었고 이 중 소분획 Fraction H-11-1에 대해 용출용매로 50% MeOH를 사용하여 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 Fraction H-10-2에서 얻어진 물질과 같은 compound 4 ( $\beta$ -sitosterol)을 얻었다. 그리고 소분획 Fraction H-11-3을 RP-18 컬럼 크로마토그래피

를 사용하여 compound 5 (10-O-methyl-alismoxide) 추정을 얻었다.

### 3-1-2-1. Hexane 분획으로부터 얻은 화합물

#### Compound 1

Prisms (MeOH)

Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>

MP: 170–171.5 °C

IR (nujol): 3490, 1740, 1700 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 514 [M<sup>+</sup>]

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 121° (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

4.61 (1H, ddd, *J* = 2.6, 8.4, 10.6 Hz, H-23), 3.81 (1H, ddd, *J* = 5.5, 10.6, 11.0 Hz, H-11), 2.73 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-24), 2.56 (1H, dd, *J* = 6.0, 13.3 Hz, H<sub>a</sub>-12), 2.07 (3H, s, -OAc), 1.72 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-9), 1.06 (3H, d, *J* = 8.0 Hz, H-21), 1.33, 1.31, 1.14, 1.04, 1.03, 1.01, 0.97 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

220.1 (C-3), 170.0 (-OAc), 138.1 (C-13), 134.2 (C-17), 71.5 (C-23), 70.2 (C-11), 65.1 (C-24), 58.4 (C-25), 57.0 (C-14), 50.0 (C-9), 48.5 (C-5), 46.9 (C-4), 40.7 (C-8), 36.9 (C-10), 36.7 (C-2), 34.5 (C-12), 34.2(C-7), 33.7 (C-22), 30.9 (C-1), 30.7 (C-15), 29.5 (C-28), 29.2 (C-16), 27.8 (C-20), 25.7 (C-19), 24.7 (C-27), 23.8 (C-30), 23.2 (C-18), 21.2 (-OAc), 20.1 (C-6), 20.1 (C-21), 20.0 (C-29), 19.4 (C-26).

#### Compound 2

Prisms (Acetone)

Molecular formula: C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>

MP: 165.5–168 °C

IR (KBr): 3430, 1700 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 472 [M<sup>+</sup>]

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 130° (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

3.87 (1H, ddd, *J* = 5.9, 10.6, 10.6 Hz, H-11), 3.21 (1H, ddd, *J* = 2.0, 8.1, 10.6 Hz, H-23), 2.90 (2H, m, Hb-22 and 20), 2.79 (1H, dd, *J* = 5.9, 13.3 Hz, H-12), 2.69 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-24), 1.73 (1H, d, *J* = 10.6 Hz, H-9), 1.55 (1H, ddd, *J* = 3.7, 10.6, 14.2 Hz, Ha-22), 1.05 (3H, d, *J* = 8.8 Hz, H-21), 1.32, 1.24, 1.12, 1.07, 1.06, 1.02, 0.99 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

220.2 (C-3), 137.9 (C-13), 135.0 (C-17), 70.1 (C-11), 69.1 (C-23), 67.7 (C-24), 59.2 (C-25), 57.0 (C-14), 49.7 (C-9), 48.5 (C-5), 46.9 (C-4), 40.6 (C-8), 38.7 (C-22), 36.9 (C-10), 34.5 (C-7), 34.3 (C-12), 33.7 (C-2), 30.9 (C-1), 30.6 (C-15), 29.6 (C-28), 29.1 (C-16), 27.7 (C-20), 25.5 (C-19), 24.9 (C-27), 24.0 (C-30), 23.4 (C-18), 20.2 (C-21), 20.1 (C-6), 20.0 (C-29), 19.2 (C-26).

### Compound 3

Colorless oil

Molecular formula: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O

IR (neat): 3400, 1745, 1705 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 220 [M<sup>+</sup>]

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 7.9° (*c* 0.5, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

5.56 (1H, s, H-6), 4.71, 4.76 (1H each, s, CH<sub>2</sub>-15), 1.25 (3H, s, CH<sub>3</sub>-14), 1.00 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-13), 0.99 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-12).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ:

153.9 (C-10), 149.6 (C-7), 121.4 (C-6), 106.4 (C-15), 80.6 (C-4), 55.1 (C-1), 47.3 (C-5), 40.3 (C-3), 37.4 (C-11), 37.1 (C-9), 30.0 (C-8), 24.8 (C-2), 24.1 (C-14), 21.5 (C-13), 21.3 (C-12).

#### Compound 4

Colorless needles

Molecular formula: C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O

MP: 140 °C

EI-MS *m/z*: 414 [M<sup>+</sup>]

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: -35° (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ:

5.35 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, 19-Me), 0.92 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 21-Me), 0.86 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, 29-Me), 0.81, 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 26, 27-Me), 0.68 (3H, s, 18-Me).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ:

140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.7 (C-14), 56.0 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-13), 42.3 (C-4), 39.7 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 31.6 (C-2), 29.1 (C-25), 28.2 (C-16), 26.0 (C-23), 24.3 (C-15), 23.0 (C-28), 21.1 (C-11), 19.8 (C-27), 19.4 (C-19), 19.0 (C-26), 18.8 (C-21), 11.9 (C-29), 11.8 (C-18).

#### Compound 5

Colorless oil

Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>

IR (nujol): 3450, 1660 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 252.2 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

5.47 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 3.17 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 1.19, 1.20 (3H each, s, CH<sub>3</sub>-14 and 15), 0.97, 0.99 (3H each, d, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-12 and 13).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :

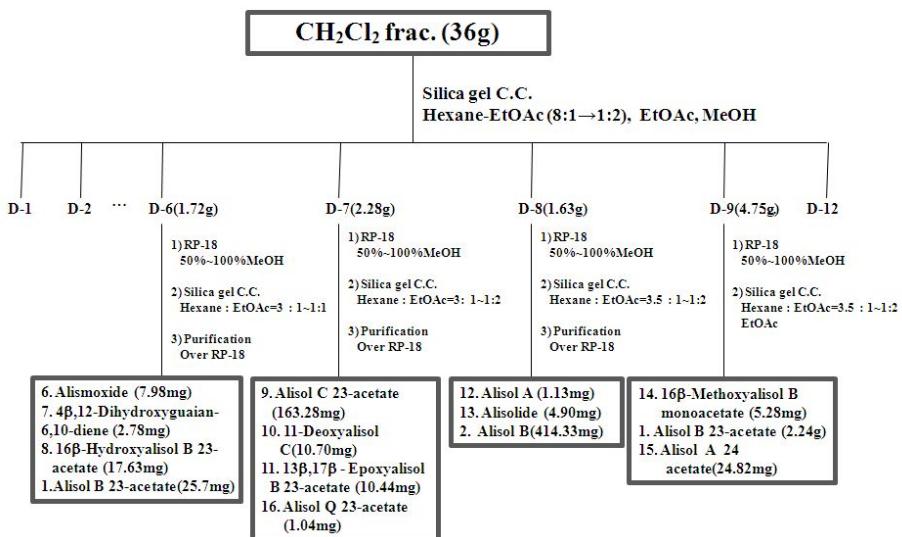
149.1 (C-7), 121.0 (C-6), 80.0 (C-4), 79.1 (C-10), 50.2 (C-5), 48.7 (-OCH<sub>3</sub>), 48.1 (C-1), 40.7 (C-3), 37.4 (C-11), 35.7 (C-9), 24.8 (C-8), 22.7 (C-14), 21.9 (C-13), 21.8 (C-2), 21.5 (C-12), 18.2 (C-15).

### 3-1-3. 택사 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 분획으로부터 화합물의 분리

택사 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> frac.에 대해 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 사용한 전개 용매는 Hexane : EtOAc = 10 : 1 ~ 1 : 1 순으로 극성을 높여 주면서 용출시키고 각각의 분획들은 TLC pattern에 따라 유사한 것들을 합쳐 12개 (Fraction D-1 ~ D-12)의 소분획을 얻었다. (scheme III)

소분획 Fraction D-6에 대해 용출용매로 50% MeOH ~ 100% MeOH를 사용하고 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 18개의 소분획을 얻었다. 이 중 소분획 Fraction D-6-6에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3 : 1 ~ 1 : 1 용매를 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 나온 소분획 1~3 중 소분획 Fraction D-6-6-2에 대해 용출용매로 60% MeOH를 사용하고 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 6 (alismoxide)을 얻었다. 소분획 Fraction D-6-13에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3.5 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피은 실시하여 compound 7 (4  $\beta$ , 12-dihydroxyguaian-6,10-diene)을 얻었다. 소분획 Fraction D-6-15에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3.5 : 1 ~ 1 : 1 을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 8 (16  $\beta$ -hydroxyalisol B 23-acetate)을 얻었다. 소분획 Fraction D-6-17에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 4 : 1 ~ 1 : 1을 사용하여 실리카겔 컬럼

크로마토그래피를 실시하여 compound 1 (alisol B 23-acetate)을 얻었다.



Scheme III. Isolation of compounds 6–16 from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extract of *Alismatis Rhizoma*

소분획 Fraction D-7에 대해 용출용매로 50% MeOH ~ 100% MeOH를 사용하고 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 12개의 소분획을 얻었으며 이 중 소분획 Fraction D-7-6에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 9 (alisol C 23-acetate)을 얻었다. 소분획 Fraction D-7-9에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 4 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 10 (11-deoxyalisol C)을 얻었다. 소분획 Fraction D-7-10에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 8 : 1 용매를 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 소분획 3개를 얻었으며, 그 중 major spot이 있는 분획 D-7-10-2에 대해 용출용매로 50% MeOH를 사용하고 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 11 (13 $\beta$ ,17 $\beta$ -epoxyalisol B 23-acetate)을 얻었다. 소분획 Fraction D-7-11에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 16을 얻었다. 구조규명 결과 신규화합물로 확인하였고 alisol Q 23-acetate로 명명하였다.

소분획 Fraction D-8에 대해 용출용매로 50% MeOH ~ 100% MeOH를 사용하고 RP-18 컬럼 크로마토그래피은 실시하여 총 17개의 소분획을 얻었다. 이 중 소분획 Fraction

D-8-13에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3.5 : 1 ~ 1 : 2을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 4개의 소분획을 얻었으며 이 중 소분획 D-8-13-1으로부터 compound 12 (alisol A)를 얻었다. 소분획 D-8-13-3에 대해 용출용매로 80% MeOH를 사용하여 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 13 (alisolide)을 얻었다. 소분획 Fraction D-8-14에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 2 (alisol B)을 얻었다.

소분획 Fraction D-9에 대해 용출용매로 50% MeOH ~ 100% MeOH를 사용하여 RP-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 17개의 소분획을 얻었으며 이 중 소분획 Fraction D-9-10에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 14 ( $16\beta$ -methoxyalisol B monoacetate)를 얻었다. 소분획 Fraction D-9-12에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3.5 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 1 (alisol B 23-acetate)을 얻었다. 소분획 Fraction D-9-15에 대해 용출용매로 Hexane : EtOAc = 3 : 1 ~ 1 : 1을 사용하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 compound 15 (alisol A 24-acetate)를 얻었다.

### 3-1-3-1. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 분획으로부터 얻은 화합물

#### Compound 6

Prisms (MeOH)

Molecular formula:  $C_{15}H_{26}O_2$

MP: 140–142 °C

IR (nujol): 3280, 1655  $\text{cm}^{-1}$

EI-MS  $m/z$ : 220 [ $M - \text{H}_2\text{O}$ ]<sup>+</sup>

$[\alpha]_D^{25}$ : + 8.7° ( $c$  0.29,  $\text{CHCl}_3$ )

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) δ :

5.52 (1H, *br s*, H-6), 1.20, 1.26 (3H each, *s*,  $\text{CH}_3$ -14 and 15), 0.96, 0.97 (3H each, *d*,  $J$  = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ -12 and 13).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

149.6 (C-7), 121.3 (C-6), 80.2 (C-4), 75.2 (C-10), 50.7 (C-1), 50.3 (C-5), 42.6 (C-9), 40.4 (C-3), 37.3 (C-11), 25.1 (C-8), 22.5 (C-14), 21.4 (C-2), 21.4 (C-13), 21.3 (C-15), 21.2 (C-12).

### Compound 7

Colourless viscous liquid

Molecular formula: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>

IR (neat): 3380, 3055, 1640, 1140, 960, 880 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 218 ([M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>)

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: - 54.20° (c 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

5.95 (1H, dd, *J* = 1.2, 3.6 Hz, H-6), 4.77 (1H, s, H-15), 4.74 (1H, s, H-15), 2.52 (1H, dd, *J* = 8.4, 13.2 Hz, H-9), 2.32 (1H, dd, *J* = 3.6, 11.4 Hz, H-1), 2.26 (1H, m, H-5), 1.34, 1.35 (3H each, s, CH<sub>3</sub>-12 and 13), 1.28 (3H, s, CH<sub>3</sub>-14).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

153.5 (C-10), 150.2 (C-7), 121.7 (C-6), 106.8 (C-15), 80.7 (C-4), 73.9 (C-11), 55.1 (C-1), 47.2 (C-5), 40.3 (C-3), 37.2 (C-9), 28.7 (C-12), 28.6 (C-13), 28.6 (C-8), 24.6 (C-2), 24.4 (C-14).

### Compound 8

Needles (MeOH)

Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>

MP: 196–197 °C

IR (nujol): 3450, 1740, 1695 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 530.36 [M<sup>+</sup>]

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 110° (c 0.32, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

4.76 (1H, s, H-16), 4.66 (1H, ddd, *J* = 2.2, 8.4, 11.4 Hz, H-23), 3.90 (1H, m, H-11), 2.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-24), 2.08 (3H, s), 1.07 (3H, d, *J* = 7.0 Hz), 1.34, 1.28, 1.26, 1.16, 1.06, 1.05, 0.85 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

219.9 (C-3), 170.3 (-OAc), 143.1 (C-17), 136.0 (C-13), 77.4 (C-16), 72.1 (C-23), 69.9 (C-11), 65.5 (C-24), 58.8 (C-25), 54.9 (C-14), 49.3 (C-9), 48.4 (C-5), 46.9 (C-4), 43.7 (C-15), 40.3 (C-8), 38.1 (C-22), 36.8 (C-10), 34.6 (C-7), 34.4 (C-12), 33.6 (C-2), 30.9 (C-1), 29.5 (C-28), 27.8 (C-20), 25.6 (C-18), 24.9 (C-27), 24.8 (C-19), 23.7 (C-30), 21.4 (-OAc), 20.0 (C-6), 19.9 (C-29), 19.7 (C-21), 19.6 (C-26).

### Compound 9

Prisms (MeOH)

Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>

MP: 232–234 °C (lit. 232–233 °C)

IR (KBr): 3470, 1742, 1700, 1680, 1640 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 528 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

4.52 (1H, ddd, *J* = 2.2, 8.4, 11.4 Hz, H-23), 4.00 (1H, ddd, *J* = 5.9, 12.1, 12.1 Hz, H-11), 2.72 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-24), 2.69 (1H, ddd, *J* = 6.2, 11.4, 14.5 Hz, H-2), 2.60 (1H, ddd, *J* = 4.0, 7.0, 12.4 Hz, H-20), 2.42 (1H, d, *J* = 18.1 Hz, Hb-15), 1.88 (1H, d, *J* = 12.1 Hz, H-9), 1.84 (1H, d, *J* = 18.1 Hz, Ha-15), 1.76 (1H, ddd, *J* = 4.0, 11.4, 15.3 Hz, Ha-22), 2.07 (3H, s), 1.20 (3H, d, *J* = 7.0 Hz), 1.33, 1.29, 1.23, 1.10, 1.08, 1.07, 0.89 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

219.4 (C-3), 208.0 (C-16), 176.8 (C-13), 170.1 (-OAc), 138.4 (C-17), 71.9 (C-23), 69.9 (C-11), 64.9 (C-24), 58.6 (C-25), 49.7 (C-14), 48.8 (C-9), 48.4 (C-5), 46.9 (C-4), 45.7 (C-15), 40.1 (C-8), 36.9 (C-10), 35.6 (C-12), 35.0 (C-22), 34.8 (C-7), 33.5 (C-2), 30.8 (C-1), 29.5 (C-28), 26.7 (C-20), 25.5 (C-19), 24.6 (C-27), 23.1 (C-18), 23.0 (C-30), 21.2 (-OAc), 20.0 (C-21), 19.9 (C-6), 19.7 (C-26), 19.3 (C-29).

### Compound 10

Colorless powder

Molecular formula: C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>

IR (KBr): 3400, 1680, 1620 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 470.339 [M<sup>+</sup>]

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 70.1° (c 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

3.08 (1H, ddd, *J* = 2.4, 8.1, 10.4 Hz, H-23), 2.91 (1H, qdd, *J* = 4.0, 7.0, 11.4 Hz, H-20), 2.68 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-24), 2.46 (1H, d, *J* = 18.8 Hz, Hb-15), 1.79 (1H, d, *J* = 18.8 Hz, Ha-15), 1.64 (2H, m, H-22), 1.23 (3H, d, *J* = 7.0 Hz), 1.29, 1.25, 1.16, 1.07, 1.05, 0.94, 0.87 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

219.5 (C-3), 208.5 (C-16), 179.9 (C-13), 139.1 (C-17), 69.6 (C-23), 67.6 (C-24), 59.1 (C-25), 50.1 (C-14), 47.9 (C-5), 46.9 (C-4), 45.8 (C-15), 42.8 (C-9), 40.3 (C-8), 37.9 (C-22), 36.2 (C-10), 34.5 (C-1), 33.6 (C-2), 31.6 (C-7), 29.3 (C-30), 26.1 (C-20), 24.9 (C-21), 24.5 (C-12), 23.7 (C-27), 23.4 (C-18), 22.2 (C-11), 22.1 (C-19), 19.9 (C-6), 19.7 (C-29), 19.5 (C-26), 19.1 (C-28).

### Compound 11

Plates (MeOH)

Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>

MP: 199–201 °C

IR (KBr): 3550, 1715, 1700, 1695  $\text{cm}^{-1}$

EI-MS  $m/z$ : 530.36 [ $\text{M}^+$ ]

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 139.4° ( $c$  0.96,  $\text{CHCl}_3$ )

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :

4.86 (1H, ddd,  $J$  = 6.6, 6.6, 8.8 Hz, H-23), 4.02 (1H, ddd,  $J$  = 4.6, 11.0, 11.0 Hz, H-11), 2.77 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-24), 2.08 (3H, s), 1.05 (3H, d,  $J$  = 7.7 Hz), 1.37, 1.32, 1.11, 1.09, 1.07, 1.06, 1.04 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :

219.7 (C-3), 170.1 (-OAc), 77.9 (C-17), 73.3 (C-13), 72.1 (C-23), 68.7 (C-11), 64.9 (C-24), 59.1 (C-25), 49.9 (C-14), 49.2 (C-9), 48.9 (C-5), 46.9 (C-4), 40.3 (C-8), 36.9 (C-10), 35.9 (C-22), 35.3 (C-12), 35.1 (C-7), 33.6 (C-2), 31.8 (C-20), 31.0 (C-15), 30.7 (C-1), 29.6 (C-28), 26.5 (C-16), 25.8 (C-19), 24.7 (C-30), 24.6 (C-27), 21.2 (-OAc), 20.1 (C-6), 20.0 (C-18), 19.8 (C-26), 19.2 (C-29), 16.8 (C-21).

## Compound 12

Powder

Molecular formula:  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$

IR (nujol): 3500, 1705, 1655  $\text{cm}^{-1}$

EI-MS  $m/z$ : 472 [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :

3.88 (1H, ddd,  $J$  = 5.9, 10.7, 10.7 Hz, H-11), 3.77 (1H, dd,  $J$  = 3.5, 9.3 Hz, H-23), 3.00 (1H, brs, H-24), 2.79 (1H, dd,  $J$  = 5.8, 13.2 Hz, Ha-12), 1.75 (1H, d,  $J$  = 10.6 Hz, H-9), 1.66 (1H, ddd,  $J$  = 4.2, 9.3, 13.9 Hz, H-22), 1.27, 1.22, 1.14, 1.07 (3H each, s), 1.06 (6H, s), 1.02 (3H, d,  $J$  = 6.9 Hz), 1.00 (3H, s).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

220.0 (C-3), 137.4 (C-13), 135.7 (C-17), 77.5 (C-24), 74.2 (C-25), 70.1 (C-11), 69.4 (C-23), 57.0 (C-14), 49.7 (C-9), 48.5 (C-5), 46.9 (C-4), 40.5 (C-8), 40.0 (C-22), 36.9 (C-10), 34.6 (C-12), 34.3 (C-7), 33.7 (C-2), 31.0 (C-1), 30.5 (C-15), 29.5 (C-28), 29.2 (C-16), 28.3 (C-20), 27.3 (C-26), 26.1 (C-27), 25.6 (C-19), 24.1 (C-30), 23.1 (C-18), 20.1 (C-29), 20.1 (C-6), 20.0 (C-21).

### Compound 13

Colorless crystal

Molecular formula: C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>

IR (KBr): 3447, 2980, 1782, 1705, 1663 cm<sup>-1</sup>;

APCI-MS *m/z*: 413 [M + H]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

5.82 (1H, s, H-12), 2.84 (1H, dd, *J* = 8.0, 17.6 Hz, H-22), 2.62 (1H, m, H-20), 2.59 (1H, m, H-9), 2.41 (1H, dd, *J* = 7.2, 17.6 Hz, H-22), 1.07 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-21), 1.29, 1.27, 1.11, 1.10, 1.07 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

218.9 (C-3), 199.0 (C-11), 174.7 (C-23), 166.3 (C-13), 124.2 (C-12), 93.8 (C-17), 55.3 (C-9), 51.3 (C-14), 48.3 (C-5), 46.9 (C-4), 44.4 (C-8), 37.8 (C-20), 37.2 (C-10), 36.9 (C-22), 35.9 (C-16), 33.7 (C-2), 33.3 (C-7), 32.4 (C-1), 30.1 (C-15), 29.4 (C-28), 25.1 (C-19), 24.4 (C-18), 22.4 (C-30), 20.2 (C-6), 19.4 (C-29), 15.8 (C-21).

### Compound 14

Colourless prisms

Molecular formula: C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>

MP: 164–166 °C

IR (KBr): 3500, 1740, 1700 cm<sup>-1</sup>

EI-MS  $m/z$ : 544.376 [M $^+$ ]

[ $\alpha$ ] $_D^{25}$ : + 89.4° (c 0.92, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ :

5.17 (1H, ddd,  $J$  = 2.3, 8.3, 10.6 Hz, H-23), 4.35 (1H, ddd,  $J$  = 1.4, 3.7, 7.9 Hz, H-16), 4.03 (1H, dddd,  $J$  = 5.6, 6.5, 10.0, 11.1 Hz, H-11), 3.19 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.88 (1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-24), 2.24 (1H, dd,  $J$  = 7.9, 14.3 Hz, H-15), 1.96 (3H, s, Ac-CH<sub>3</sub>), 1.29 (1H, dd,  $J$  = 3.7, 14.3 Hz, H-15), 1.15 (3H, d,  $J$  = 6.9 Hz, H-21), 1.44, 1.36, 1.36, 1.26, 1.18, 1.10, 0.99 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ :

220.1 (C-3), 170.3 (-OAc), 142.9 (C-17), 134.6 (C-13), 86.3 (C-16), 72.4 (C-23), 70.0 (C-11), 65.7 (C-24), 58.7 (C-25), 56.2 (16-OCH<sub>3</sub>), 55.1 (C-14), 49.3 (C-9), 48.4 (C-5), 46.9 (C-4), 40.3 (C-8), 38.6 (C-15), 37.9 (C-22), 36.9 (C-10), 34.6 (C-12), 34.4 (C-1), 33.7 (C-2), 30.9 (C-7), 29.5 (C-29), 27.8 (C-20), 25.6 (C-21), 24.8 (C-27), 24.6 (C-18), 23.7 (C-19), 21.4 (C-30), 20.1 (C-28), 20.0 (-OAc), 19.5 (C-6), 19.4 (C-26).

### Compound 15

Needles (MeOH)

Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>

MP: 194–196 °C

IR (KBr): 3450, 1740, 1700 cm<sup>-1</sup>

EI-MS  $m/z$ : 514 [M - H<sub>2</sub>O] $^+$

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ :

4.60 (1H, s, H-24), 3.83 (2H, overlapped, H-11 and 23), 2.19 (3H, s), 1.75 (1H, d,  $J$  = 11.0 Hz, H-9), 1.08 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz), 1.30, 1.16, 1.14, 1.06, 1.00, 0.99, 0.98 (3H each, s).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

220.4 (C-3), 170.9 (-OAc), 138.2 (C-13), 135.4 (C-17), 78.8 (C-24), 74.1 (C-25), 70.2 (C-11), 69.2 (C-23), 57.2 (C-14), 49.8 (C-9), 48.7 (C-5), 47.1 (C-4), 40.6 (C-8), 39.9 (C-22), 37.1 (C-10), 34.7 (C-12), 34.5 (C-7), 33.9 (C-2), 31.2 (C-1), 30.7 (C-15), 29.7 (C-28), 29.6 (C-16), 28.1 (C-20), 27.6 (C-26), 26.7 (C-27), 25.7 (C-19), 24.3 (C-30), 23.4 (C-18), 21.0 (-OAc), 20.2 (C-29), 20.1 (C-21), 20.0 (C-6).

### Compound 16 (new)

Colorless prisms

Molecular formula: C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>

IR (KBr): 3450, 1740, 1710, 1670 cm<sup>-1</sup>

HR-TOF-MS *m/z*: 529.3532 (calcd.for: 529.3529) [M + H]<sup>+</sup>

[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 67.7° (c 0.05, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

5.69 (1H, s, H-12), 4.81 (1H, ddd, *J* = 4.8, 8.4, 8.4 Hz, H-23), 2.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-24), 2.66 (1H, s, H-9), 2.23 (1H, m, H-5), 2.08 (3H, s, OAc), 1.70 (1H, m, H $\alpha$ -22), 1.48 (1H, m, H $\beta$ -22), 1.13 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 1.38, 1.37, 1.27, 1.26, 1.11, 1.10, 1.07 (3H each, s).

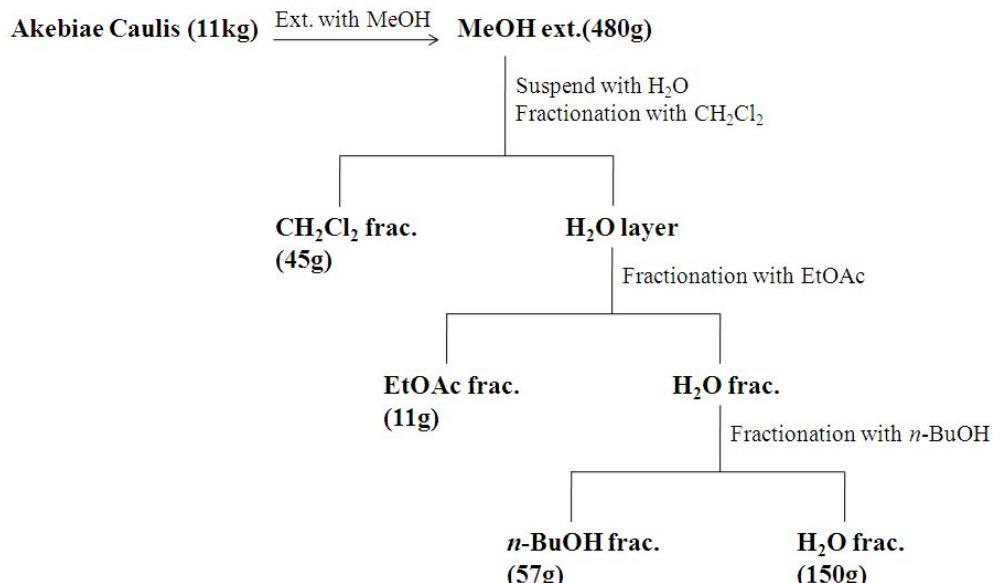
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ :

219.4 (C-3), 200.1 (C-11), 175.4 (C-13), 170.4 (-OAc), 120.9 (C-12), 84.3 (C-17), 72.5 (C-23), 64.5 (C-24), 59.2 (C-25), 55.7 (C-9), 52.3 (C-14), 48.3 (C-5), 47.0 (C-4), 44.1 (C-8), 37.2 (C-10), 35.3 (C-16), 35.2 (C-22), 33.7 (C-2), 33.3 (C-7), 32.8 (C-15), 32.5 (C-1), 29.5 (C-20), 29.4 (C-28), 25.1 (C-19), 24.6 (C-27), 24.3 (C-30), 21.8 (C-18), 21.2 (-OAc), 20.2 (C-6), 19.8 (C-26), 19.4 (C-29), 15.3 (C-21).

## 3-2. 목통의 성분

### 3-2-1. 추출 및 분획

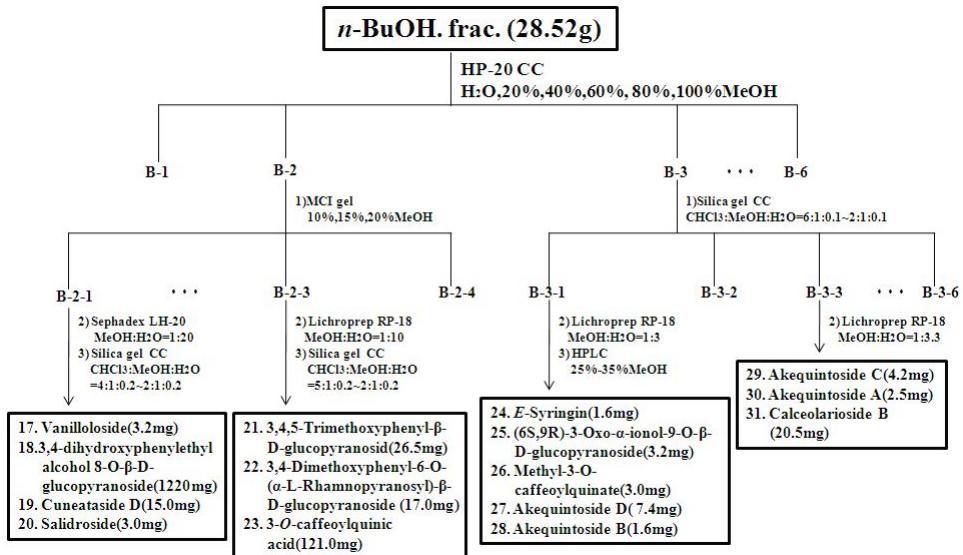
목통(Akebiae Caulis) 11 kg을 MeOH로 80°C에서 3시간씩 3회에 걸쳐 진탕하면서 추출한 후 여과, 감압 농축하여 480 g의 MeOH extract를 얻었다. 이를 종류수로 혼탁하고 Methylene chloride( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Ethyl acetate(EtOAc), *n*-Butanol(*n*-BuOH) 순서로 분획하여  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  frac. 45 g, EtOAc frac. 11 g, *n*-BuOH frac. 57 g, 수총 150 g을 얻었다. (scheme IV).



Scheme IV. Extraction and fractionation of the MeOH extract from  
Akebiae Caulis

### 3-2-2. 목통 *n*-BuOH 분획으로부터 화합물의 분리

목통 *n*-BuOH frac. 28.52g을 HP-20을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 전개용매는 100% Water, 20% MeOH, 40% MeOH, 60% MeOH, 80% MeOH, 100% MeOH 순으로 용출시켜 6개(Fraction B-1 ~ B-6)의 소분획을 얻었다. (Scheme V )



**Scheme V. Isolation of compounds 17–31 from *n*-BuOH extract of *Akebiae Caulis***

소분획 Fraction B-2에 대해 용출용매로 10% MeOH ~ 20% MeOH를 사용하고 MCI gel 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 4개의 소분획을 얻었다. 이 중 소분획 Fraction B-2-1에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 20을 사용하고 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 나온 소분획 3개를 얻었다. 이 중 소분획 B-2-1-2에 대해 용출용매로 Chloroform : MeOH : Water = 4 : 1 : 0.2 ~ 2 : 1 : 0.2을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 compound 17 (vanilloloside), compound 18 (3,4-dihydroxyphenylethyl alcohol 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)을 얻었다. 이 중 소분획 B-2-1-3에 대해 용출용매로 Chloroform : MeOH : Water = 3 : 1 : 0.2 ~ 1.5 : 1 : 0.2를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 compound 19 (cuneataside D), compound 20 (salidroside)을 얻었다. 소분획 Fraction B-2-3에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 10을 사용하고 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 나온 소분획 4개를 얻었다. 이 중 소분획 B-2-3-2에 대해 용출용매로 Chloroform : MeOH : Water = 5 : 1 : 0.2 ~ 3 : 1 : 0.2를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 compound 21 (3,4,5-trimethoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside), compound 22 (3,4-dimethoxyphenyl-6-O-( $\alpha$ -

-L-Rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside)을 얻었다. 이 중 소분획 B-2-3-4에 대해 용출용매로 Chloroform : MeOH : Water = 3 : 1 : 0.2 ~ 1 : 1 : 0.2를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 compound 23 (3-O-caffeoylquinic acid)을 얻었다.

소분획 Fraction B-3에 대해 용출용매로 Chloroform : MeOH : Water = 6 : 1 : 0.1 ~ 2 : 1 : 0.1을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 실시하고 총 6개의 소분획을 얻었다. 이 중 소분획 Fraction B-3-1에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 3을 사용하여 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 나온 소분획 11개를 얻었다. 이 중 소분획 B-3-1-1 대해 용출용매로 25% MeOH를 사용하고 YMC ODS column을 이용하여 Prep-HPLC로 정제하여 compound 24 (*E*-syringin)을 얻었다. 소분획 B-3-1-2 대해 용출용매로 30% MeOH를 사용하고 YMC ODS column을 이용하여 Prep-HPLC로 정제하여 compound 25 ((6S,9R)-3-oxo- $\alpha$ -ionol 9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)을 얻었다. 이 중 소분획 B-3-1-3 대해 용출용매로 35% MeOH를 사용하여 YMC ODS column을 이용하여 Prep-HPLC로 정제하여 compound 26 (methyl 3-O-caffeoyleinate)을 얻었다. 소분획 B-3-1-4에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 2.5를 사용하고 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 New compound 27 (akequintoside D)을 얻었다. 이 중 소분획 B-3-1-7에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 2.0을 사용하여 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 New compound 28 (akequintoside B)을 얻었다. 소분획 Fraction B-3-3에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 3.3을 사용하고 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 나온 소분획 9개를 얻었다. 이 중 소분획 B-3-3-3에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 3.3 ~ 1 : 2.0을 사용하고 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 New compound 29 (akequintoside C)을 얻었다. 소분획 B-3-3-5에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 3.0을 사용하고 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 New compound 30 (akequintoside A)을 얻었다. 소분획 B-3-3-8에 대해 용출용매로 MeOH : Water = 1 : 2.5를 사용하고 Lichroprep PR-18 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 compound 31 (calceolarioside B)을 얻었다.

### 3-2-2-1. *n*-BuOH 분획으로부터 얻은 화합물

### Compound 17

Needles (MeOH)

Molecular formula: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>

Molecular weight: 316

MP: 115–117 °C;

FAB-MS *m/z*: 315 [M – H]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: – 79.3° (c 0.5, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

7.14 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.02 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.87 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.54 (2H, s, H-7), 3.87 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (1H, dd, *J* = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.69 (1H, dd, *J* = 5.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.34 – 3.51 (4H, m, H-2', 3', 4', 5').

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

150.9 (C-3), 147.3 (C-4), 137.8 (C-1), 120.8 (C-6), 118.0 (C-5), 112.7 (C-2), 103.0 (C-1'), 78.3 (C-5'), 77.9 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.4 (C-4'), 65.1 (C-7), 62.6 (C-6'), 56.8 (OCH<sub>3</sub>).

### Compound 18

Pale yellowish amorphous powder

Molecular formula: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>

Molecular weight: 316

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{Bxr}}$ : 3400, 1598, 1517, 1274, 1092 cm<sup>-1</sup>

FAB-MS *m/z*: 317 [M + H]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: – 23.8°C (c 1.00, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

6.68 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.66 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.55 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.28 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.02 (1H, dd, *J* = 3.5, 8.0 Hz, H-8), 3.86 (1H, dd, *J* = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.70 (1H,

dd,  $J = 7.5, 8.0$  Hz, H-8), 3.66 (1H, dd,  $J = 5.5, 12.0$  Hz, H-6'), 3.34 (1H, dd,  $J = 7.5, 10.0$  Hz, H-3'), 3.23 – 3.32 (2H, m, H-4', 5'), 3.18 (1H, dd,  $J = 8.0, 9.0$  Hz, H-2'), 2.78 (2H, dt,  $J = 3.5, 8.0$  Hz, H-7).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$ :

146.3 (C-3), 144.8 (C-4), 131.6 (C-1), 121.4 (C-6), 117.2 (C-5), 116.4 (C-2), 104.5 (C-1'), 78.2 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.3 (C-2'), 72.2 (C-8), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 36.7 (C-7).

### Compound 19

White amorphous powder

Molecular formula: C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>

Molecular weight: 448

IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3400, 1618, 1514, 1441, 1250, 1203, 1055 cm<sup>-1</sup>

ESI-MS  $m/z$ : 471 [M + Na]<sup>+</sup>, 447 [M - H]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: - 60.3° (c 0.10, H<sub>2</sub>O)

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$ :

6.74 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-5), 6.71 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2), 6.58 (1H, dd,  $J = 2.5, 8.5$  Hz, H-6), 4.71 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 4.71 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-1''), 4.02 (1H, dd,  $J = 1.5, 11.0$  Hz, H-6'), 3.83 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.82 (1H, m, H-2''), 3.57 – 3.68 (3H, m, H-3'', 5'' and H-5'), 3.36 – 3.51 (4H, m, H-2', 3', 4' and H-4''), 1.22 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'').

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$ :

152.6 (C-1), 149.4 (C-3), 143.2 (C-4), 116.2 (C-5), 110.2 (C-6), 104.1 (C-2), 103.9 (C-1'), 102.3 (C-1''), 78.1 (C-3'), 77.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 74.2 (C-4''), 72.5 (C-5''), 72.3 (C-2''), 71.7 (C-4'), 70.0 (C-3''), 68.1 (C-6'), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>), 18.1 (C-6'').

## Compound 20

Needles

Molecular formula: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>

Molecular weight: 300

MP: 161–164 °C

FD-MS *m/z*: 323 [M + Na]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: - 28.3° (c 0.87, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

7.06 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.68 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 4.29 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.03 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-8), 3.86 (1H, dd, *J* = 2.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.70 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-8), 3.66 (1H, dd, *J* = 5.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.35 (1H, dd, *J* = 7.5, 9.0 Hz, H-3'), 3.23 – 3.32 (2H, m, H-4', 5'), 3.18 (1H, dd, *J* = 8.0, 9.0 Hz, H-2'), 2.83 (2H, dt, *J* = 2.0, 7.5 Hz, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

157.0 (C-4), 131.1 (C-2, 6), 130.9 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 104.5 (C-1'), 78.2 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.3 (C-2'), 72.2 (C-8), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 36.5 (C-7).

## Compound 21

White needles

Molecular formula: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>

Molecular weight: 346

MP: 201–203 °C

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{Bxr}}$ : 3410, 2910, 1650, 1075 cm<sup>-1</sup>

EI-MS *m/z*: 346 [M<sup>+</sup>]

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: - 22.3° (c 0.38, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

6.49 (2H, s, H-2, 5), 4.81 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.92 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.81 (6H, s, 3, 5- $\text{OCH}_3$ ), 3.70 (3H, s, 4- $\text{OCH}_3$ ), 3.66 (1H, dd,  $J$  = 6.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.33 – 3.47 (4H, m, H-2', 3', 4', 5').

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, CD<sub>4</sub>O)  $\delta$ :

156.2 (C-1), 154.9 (C-3), 154.9 (C-5), 134.6 (C-4), 103.3 (C-1'), 96.2 (C-2), 96.2 (C-6), 78.6 (C-5'), 78.2 (C-3'), 75.1 (C-2'), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 61.4 (4- $\text{OCH}_3$ ), 56.7 (3, 5- $\text{OCH}_3$ ).

### Compound 22

Amorphous solid

Molecular formula: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>

Molecular weight: 462

MP: 111–112 °C

ESI-MS  $m/z$ : 501 [M + K]<sup>+</sup>, 485 [M + Na]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: – 56.8° (c 1.2, MeOH)

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, CD<sub>4</sub>O)  $\delta$ :

6.87 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-5), 6.76 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-2), 6.66 (1H, dd,  $J$  = 2.5, 9.0 Hz, H-6), 4.75 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 4.71 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-1''), 4.02 (1H, dd,  $J$  = 1.5, 11.0 Hz, H-6'), 3.82 (1H, dd,  $J$  = 1.5, 10.0 Hz, H-2''), 3.81 (3H, s, 3- $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (3H, s, 4- $\text{OCH}_3$ ), 3.57 – 3.69 (3H, m, H-3'', 5'' and H-5'), 3.34 – 3.55 (4H, m, H-2', 3', 4' and H-4''), 1.21 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-6'').

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, CD<sub>4</sub>O)  $\delta$ :

153.9 (C-1), 151.2 (C-3), 146.3 (C-4), 114.1 (C-5), 109.4 (C-6), 104.4 (C-2), 103.5 (C-1''), 102.3 (C-1'''), 78.1 (C-3'), 77.1 (C-5'), 75.1 (C-2'), 74.2 (C-4''), 72.5 (C-5''), 72.3 (C-2''), 71.7 (C-4'), 70.0 (C-3''), 68.1 (C-6'), 57.3 (3- $\text{OCH}_3$ ), 56.7 (4- $\text{OCH}_3$ ), 18.1 (C-6'''').

### Compound 23

Brown powder (MeOH)

Molecular formula: C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>

Molecular weight: 354

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{Bxr}}$ : 3412, 2928, 1689, 1082, 853 cm<sup>-1</sup>

FAB-MS *m/z*: 353 [M - H]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup>: -134.6° (*c* 0.44, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

7.57 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8'), 5.38 (1H, dd, *J* = 5.0, 10.0 Hz, H-3), 4.13 (1H, dd, *J* = 3.0, 6.0 Hz, H-5), 3.68 (1H, dd, *J* = 3.0, 10.0 Hz, H-4), 2.15 (1H, dd, *J* = 3.0, 15.0 Hz, H-6), 2.10 (1H, m, H-2), 2.00 (1H, m, H-2), 1.94 (1H, dd, *J* = 3.0, 15.0 Hz, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

181.1 (C-7), 169.3 (C-9'), 149.7 (C-4'), 147.0 (C-7'), 146.9 (C-3'), 127.9 (C-1'), 123.1 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.7 (C-2'), 115.2 (C-8'), 77.9 (C-1), 75.2 (C-4), 73.2 (C-5), 72.8 (C-3), 40.8 (C-2), 39.2 (C-6).

### Compound 24

Colorless needles (MeOH)

Molecular formula: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>

Molecular weight: 372

MP: 193–194 °C

ESI-MS *m/z*: 395 [M + Na]<sup>+</sup>, 373 [M + H]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O) δ :

6.76 (2H, s, H-2, 6), 6.55 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, *J* = 5.5, 16.0 Hz, H-8), 4.86 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.22 (2H, d, *J* = 5.5

Hz, H-9), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (1H, dd, *J* = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.66 (1H, dd, *J* = 5.5, 12.0 Hz, H-6'), 3.21 – 3.47 (4H, m, H-2', 3', 4', 5').

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

154.5 (C-3), 154.5 (C-5), 135.9 (C-4), 135.4 (C-1), 131.4 (C-7), 130.2 (C-8), 105.5 (C-2), 105.5 (C-6), 105.4 (C-1'), 78.5 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.8 (C-2'), 71.4 (C-4'), 63.7 (C-9), 62.7 (C-6'), 57.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 57.1 (5-OCH<sub>3</sub>).

### Compound 25

Colorless gum

Molecular formula: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>

Molecular weight: 386

IR(film)  $\nu_{\text{max}}$ : 3400, 1653, 1076, 1035 cm<sup>-1</sup>

ESI-MS *m/z*: 409.18 [M + Na]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>: + 118.8° (*c* 0.87, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

5.87 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-7), 5.87 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-8), 5.86 (1H, s, H-4), 4.42 (1H, qdd, *J* = 1.5, 3.0, 6.5 Hz, H-9), 4.34 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd, *J* = 2.0, 11.5 Hz, H-6'), 3.63 (1H, dd, *J* = 5.5, 11.5 Hz, H-6'), 3.38 (1H, m, H-3'), 3.30 (1H, m, H-4'), 3.29 (1H, m, H-5'), 3.18 (1H, dd, *J* = 7.5, 9.0 Hz, H-2'), 2.53 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-2), 2.15 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-2), 1.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>-13), 1.29 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, CH<sub>3</sub>-10), 1.04 (3H, s, CH<sub>3</sub>-11), 1.03 (3H, s, CH<sub>3</sub>-12).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

201.3 (C-3), 167.4 (C-5), 135.4 (C-8), 131.7 (C-7), 127.3 (C-4), 102.9 (C-1'), 80.1 (C-6), 78.2 (C-3'), 78.2 (C-5'), 77.4 (C-9), 75.4 (C-2'), 71.8 (C-4'), 63.0 (C-6'), 50.8 (C-2), 42.6 (C-1), 24.8 (C-12), 23.6

(C-11), 21.3 (C-10), 19.3 (C-13).

### Compound 26

Pale brownish powder (MeOH)

Molecular formula: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>

Molecular weight: 368

ESI-MS *m/z*: 367 [M - H]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup>: - 30.7° (c 0.15, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

7.53 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.22 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8'), 5.27 (1H, dd, *J* = 5.0, 7.5 Hz, H-3), 4.13 (1H, dt, *J* = 3.0, 7.5 Hz, H-5), 3.73 (1H, dt, *J* = 3.0, 7.5 Hz, H-4), 3.69 (3H, s, H-8), 2.20 (1H, dd, *J* = 3.0, 13.5 Hz, H-6), 2.17 (2H, dd, *J* = 7.5, 13.5 Hz, H-2), 2.01 (1H, dd, *J* = 7.5, 13.5 Hz, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

175.6 (C-7), 168.4 (C-9'), 150.0 (C-4'), 147.4 (C-7'), 147.1 (C-3'), 127.7 (C-1'), 123.1 (C-6'), 116.7 (C-5'), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-8'), 75.9 (C-1), 72.6 (C-4), 72.3 (C-3), 70.4 (C-5), 53.1 (C-8), 38.2 (C-6), 37.9 (C-2).

### Compound 27 (new)

Colorless gum (MeOH)

Molecular formula: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>

Molecular weight: 386

ESI-MS *m/z*: 409.1841 (calc. for C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>Na, 409.1838) [M + Na]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup>: - 19.6° (c 0.37, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

6.10 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-7), 5.96 (1H, s, H-4), 4.93 (1H, dd,  $J$  = 4.0, 9.5 Hz, H-8), 4.38 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.96 (1H, dd,  $J$  = 4.0, 6.5 Hz, H-9), 3.86 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 11.5 Hz, H-6'), 3.67 (1H, dd,  $J$  = 5.0, 11.5 Hz, H-6'), 3.37 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 9.0 Hz, H-3'), 3.29 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 9.0 Hz, H-4'), 3.29 (1H, ddd,  $J$  = 2.0, 5.0, 9.0 Hz, H-5'), 3.20 (1H, dd,  $J$  = 7.5, 9.0 Hz, H-2'), 2.37 (2H, s, H-2), 2.14 (3H, s, H-13), 1.38 (3H, s, H-12), 1.34 (3H, s, H-11), 1.24 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-10).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$  :

202.1 (C-3), 159.2 (C-5), 145.1 (C-6), 135.5 (C-7), 127.2 (C-4), 103.1 (C-1'), 79.6 (C-9), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 71.4 (C-8), 62.8 (C-6'), 54.6 (C-2), 40.1 (C-1), 29.9 (C-11), 29.8 (C-12), 22.9 (C-13), 15.6 (C-10).

### Compound 28 (new)

Amorphous powder (MeOH)

Molecular formula: C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>

Molecular weight: 520

ESI-MS  $m/z$ : 543.1841 (calc. for C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>Na, 543.1843) [M + Na]<sup>+</sup>

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>27</sup>: - 50.4° (c 0.77, MeOH)

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$  :

7.18 (1H, s, H-3'), 7.07 (1H, s, H-6'), 6.98 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 6.86 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.5 Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 6.56 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-7'), 6.18 (1H, dt,  $J$  = 6.5, 15.5 Hz, H-8'), 5.56 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-7), 5.04 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1''), 4.05 (2H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-9'), 3.84 (1H, m, H-6''), 3.79 – 3.83 (2H, m, H-9), 3.82 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, m, H-6''), 3.54 (1H, m, H-8), 3.45 (1H, dd,  $J$  = 7.5, 8.5 Hz, H-2''), 3.44 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 8.5 Hz, H-3''), 3.40 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 8.5 Hz, H-4''), 3.40 (1H, ddd,  $J$  = 2.5, 5.5, 8.5 Hz, H-5''), 3.35 (3H, s, H-10').

<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

149.5 (C-5'), 149.3 (C-3), 148.0 (C-4), 142.9 (C-2'), 134.2 (C-1), 134.1 (C-7'), 132.6 (C-1'), 131.3 (C-4'), 124.8 (C-8'), 120.2 (C-6), 118.2 (C-6'), 116.7 (C-3'), 116.4 (C-5), 110.8 (C-2), 103.0 (C-1''), 90.0 (C-7), 78.4 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.1 (C-2''), 74.4 (C-9'), 71.5 (C-4''), 64.9 (C-9), 62.6 (C-6''), 58.1 (C-10'), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 55.0 (C-8).

### Compound 29 (new)

Brownish powder (MeOH)

Molecular formula: C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>13</sub>

Molecular weight: 538

ESI-MS *m/z*: 561.1581 (calc. for C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>13</sub>Na, 561.1584) [M + Na]<sup>+</sup>

[α]<sub>D</sub><sup>28</sup>: - 26.7° (c 0.21, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

7.56 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7''), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2''), 6.98 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6''), 6.79 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 6.72 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.27 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8''), 4.56 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-7), 4.50 (1H, dd, *J* = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 4.33 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.30 (1H, dd, *J* = 6.0, 12.0 Hz, H-6'), 4.01 (1H, dd, *J* = 3.0, 10.0 Hz, H-9), 3.91 (1H, dt, *J* = 3.0, 6.0 Hz, H-8), 3.82 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (1H, dd, *J* = 6.0, 10.0 Hz, H-9), 3.52 (1H, ddd, *J* = 2.0, 6.0, 9.0 Hz, H-5'), 3.39 (1H, dd, *J* = 9.0, 9.0 Hz, H-3'), 3.36 (1H, dd, *J* = 9.0, 9.0 Hz, H-4'), 3.26 (1H, dd, *J* = 7.5, 9.0 Hz, H-2').

<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

169.2 (C-9''), 149.8 (C-4''), 148.9 (C-3), 147.4 (C-7''), 147.1 (C-4), 147.0 (C-3''), 134.6 (C-1), 127.8 (C-1''), 123.6 (C-6''), 121.1 (C-6), 116.6 (C-5''), 115.9 (C-5), 115.2 (C-2''), 114.9 (C-8''), 111.9 (C-2),

105.2 (C-1'), 77.8 (C-3'), 75.6 (C-8), 75.6 (C-7), 75.6 (C-5'), 75.3 (C-2'), 72.8 (C-9), 71.8 (C-4'), 64.7 (C-6'), 56.5 ( $\text{OCH}_3$ ).

### Compound 30 (new)

Amorphous powder (MeOH)

Molecular formula:  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$

Molecular weight: 508

ESI-MS  $m/z$ : 531.1847 (calc. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{Na}$ , 531.1842)  $[\text{M} + \text{Na}]^+$

$[\alpha]_D^{20}$ : - 35.1° (c 0.12, MeOH)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

6.97 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.92 (1H, s, H-3'), 6.85 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6), 6.82 (1H, s, H-6'), 6.78 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 5.52 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-7), 5.01 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''), 3.87 (1H, dd,  $J = 2.5, 12.0$  Hz, H-6''), 3.84 (1H, m, H-9), 3.82 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.76 (1H, m, H-9), 3.68 (1H, dd,  $J = 5.5, 12.0$  Hz, H-6''), 3.57 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9'), 3.52 (1H, m, H-8), 3.45 (1H, dd,  $J = 8.0, 8.5$  Hz, H-2''), 3.44 (1H, dd,  $J = 8.5, 8.5$  Hz, H-3''), 3.40 (1H, dd,  $J = 8.5, 8.5$  Hz, H-4''), 3.39 (1H, ddd,  $J = 2.5, 5.5, 8.5$  Hz, H-5''), 2.62 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-7'), 1.82 (2H, m, H-8');

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, CD<sub>4</sub>O) δ :

149.3 (C-3), 147.9 (C-4), 147.6 (C-5'), 142.6 (C-2'), 137.2 (C-1'), 134.4 (C-1), 130.7 (C-4'), 120.2 (C-6), 119.7 (C-6'), 118.1 (C-3'), 116.4 (C-5), 110.9 (C-2), 102.9 (C-1''), 89.6 (C-7), 78.3 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.0 (C-2''), 71.5 (C-4''), 65.0 (C-9), 62.6 (C-6''), 62.3 (C-9'), 56.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.2 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7').

### Compound 31

Amorphous powder

Molecular formula:  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$

IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3350 (OH), 2940, 1690, 1650(olefinic C=C), 1600, 1515  $\text{cm}^{-1}$

Molecular weight: 478

ESI-MS  $m/z$ : 501 [M + Na]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$ :

7.56 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7''), 7.03 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2''), 6.98 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6''), 6.77 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5''), 6.67 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 6.63 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5), 6.53 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.28 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-8''), 4.50 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 12.0 Hz, H-6'), 4.33 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 4.32 (1H, dd,  $J$  = 6.0, 12.0 Hz, H-6'), 3.96 (1H, m, H-8), 3.70 (1H, m, H-8), 3.51 (1H, m, H-5'), 3.34 – 3.40 (2H, m, H-3', 4'), 3.22 (1H, m, H-2'), 2.78 (2H, dt,  $J$  = 2.0, 7.5 Hz, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>O)  $\delta$ :

169.3 (C-9''), 148.8 (C-4''), 147.4 (C-3''), 146.9 (C-7''), 146.3 (C-3), 144.8 (C-4), 131.5 (C-1), 127.8 (C-1''), 123.3 (C-6''), 121.4 (C-6), 117.2 (C-2), 116.6 (C-5''), 116.5 (C-5), 115.1 (C-2''), 114.8 (C-8''), 104.7 (C-1'), 78.0 (C-3'), 75.6 (C-5'), 75.2 (C-2'), 72.6 (C-8), 71.8 (C-4'), 64.8 (C-6'), 36.8 (C-7).

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Compound 1의 구조

Compound 1은 침상결정 화합물로  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  2.07 (3H), 1.33 (3H), 1.31 (3H), 1.14 (3H), 1.06 (3H), 1.04 (3H), 1.03 (3H), 1.01 (3H), 0.97 (3H)에서 8개 singlet signal 의 methyl group 및 1개 dual signal의 methyl group이 나타나며,  $\delta$  4.61 (1H, ddd,  $J = 2.6, 8.4, 10.6$  Hz, H-23), 3.81 (1H, ddd,  $J = 5.5, 10.6, 11.0$  Hz, H-11)에서 2개 oxymethine protons이 관찰되었고,  $\delta$  H 2.07 (3H, s) 와  $\delta$  C 21.2, 170.0에서 1개 acethyl group을 확인할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 32개 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 triterpenoid 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 특히  $\delta$  1.06 (3H, d,  $J = 8.0$ , H-21)이  $\delta$  C 27.8 (C-20)에 연결된 methyl group의 존재,  $\delta$  65.1 (C-24), 58.4 (C-25)에서 epoxyethyl group의 존재,  $\delta$  220.1 (C-3)에서 carbonyl group의 존재,  $\delta$  134.2 (C-17), 138.1 (C-13)에서 double bond carbon의 존재를 알 수 있었다. 또한  $\delta$  71.5 (C-23)에서 acethyl group이 연결 되고,  $\delta$  70.2 (C-11)에서 hydroxyl group이 연결되는 것을 확인할 수 있었다. EI-MS에서는 분자이온이  $m/z$  514에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>와 비교하여 alisol B 23-acetate로 동정하였다.

#### 2. Compound 2의 구조

Compound 2는 침상결정 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 보면 화합물 1 과 매우 유사한 것으로 보여 1 과 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 1 과 달리  $\delta$  3.21 (1H, ddd,  $J = 2.0, 8.1, 10.6$  Hz, H-23)에서 proton signal이 고 자장 쪽으로 이동 하였다. 또  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 30개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  69.1 (C-23)에서는 acethyl group이 없고 hydroxyl group의 연결을 확인할 수 있다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  220.2 (C-3), 69.1 (C-23), 137.9 (C-13), 135.0 (C-17), 67.7 (C-24), 59.2 (C-25)와 EI-MS data로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup> 와 비교하여 alisol B로 동정하였다.

#### 3. Compound 3의 구조

Compound 3은 무색의 오일로 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  220에서 나타났음을 통해 분자식은  $C_{15}H_{24}O$  이고, 불포화도는  $\alpha = 4$ 으로 결정하였다.  $^{13}C$ -NMR data에서 15개 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sesquiterpene계열의 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^1H$ -NMR data를 보면  $\delta$  5.56 (1H, s, H-6), 4.71, 4.76 (1H each, s, H<sub>2</sub>-15)에서 3개 singlet signal이 나타났고, 1개 olefinic protons ( $\delta$ H 5.56,  $\delta$ C 121.4), 1개 exo-methylene protons ( $\delta$ H 4.76 과 4.71,  $\delta$ C 106.4)의 존재를 확인할 수 있었다. 또한  $\delta$ C 80.6 (C-4)에서 methyl group ( $CH_3$ -14) 과 hydroxyl group이 연결되고 있었다.  $\delta$  2.05 (1H, m, H-11), 1.00 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz,  $CH_3$ -13), 0.99 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz,  $CH_3$ -12)에서 isopropyl group의 존재를 확인할 수 있었다.  $^{13}C$ -NMR data를 보면  $\delta$  153.9 (C-10), 106.4 (C-15)에서 olefinic carbons이 관찰되고,  $\delta$  149.6 (C-7), 121.4 (C-6)에서 double bond carbons이 관찰되었다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup> 와 비교하여 alismol로 확인 동정하였다.

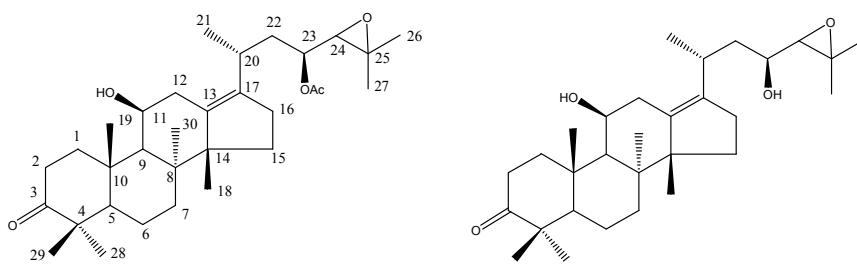
#### 4. Compound 4의 구조

Compound 4는 백색의 분말상태의 화합물로서 10% 황산용액에 의하여 분홍색으로 발색된다.  $^1H$ -NMR data를 보면  $\delta$  0.85 (3H), 0.94 (3H)에서 각각 H-18, 19에 기인하는 methyl group peak가 나타났고,  $\delta$  0.85 (3H)에서 H-21에 기인하는 methyl group peak가  $J = 6.6$  Hz의 doublet으로 관찰되었다. 또한  $^{13}C$ -NMR data에서 29개 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sterol계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 특히  $\delta$  71.4 (C-3)에서 hydroxyl group의 존재를 확인 하였으며  $\delta$  121.7과  $\delta$  140.7로부터 C-5와 C-6사이 이중결합의 존재를 확인하였다. EI-MS에서는 분자이온이  $m/z$  414에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(11~13)</sup> 와 비교하여  $\beta$ -sitosterol로 확인 동정하였다.

#### 5. Compound 5의 구조

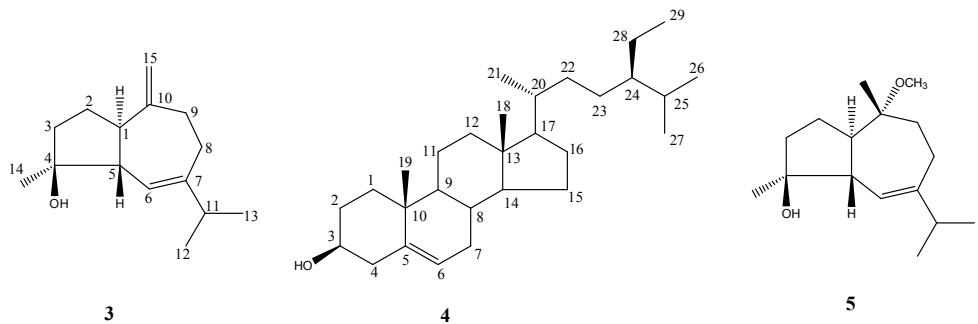
Compound 5는 무색의 오일로서 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  252에서 나타났음을 통해 분자식은  $C_{16}H_{28}O_2$  이고, 불포화도는  $\alpha = 3$ 으로 결정하였다.  $^1H$ -NMR data를 보면 화합물 3 과 매우 유사하여 3 과 같은 sesquiterpene계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}C$ -NMR data에서 16개 carbon signal이 나타났고,  $\delta$ C 48.4 와  $\delta$ H 3.17 (3H, s)에서

methoxyl group의 존재를 확인 하였다. 그리고  $\delta$  79.1 (C-10)에 연결 되는 olefinic protons이 없어졌고, methyl group ( $\text{CH}_3$ -15) 와 methoxyl group이 나타났다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C}$ -NMR data  $\delta$  149.1 (C-7), 121.0 (C-6), 80.0 (C-4), 79.1 (C-10)에서도 확인 할 수 있었다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup> 와 비교하여 10-O-methyl-alismoxide로 확인 동정하였다.



1

2



3

4

5

Fig. 1. Structures of compounds 1–5 isolated from  
Alismatis Rhizoma

## 6. Compound 6의 구조

Compound 6은 무색의 결정으로서 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  238에서 나타났음을 통해 분자식은  $C_{15}H_{26}O_2$  이고, 불포화도는  $\alpha = 3$ 으로 결정하였다.  $^1H$ -NMR data가 화합물 5과 매우 유사하여 5와 같은 sesquiterpene계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}C$ -NMR data에서 15개 carbon signal이 나타났고, 원래  $\delta$  76.6 (C-10)에 연결되는 methoxyl group이 없어지고 hydroxyl group이 있다. 이상의 결과는  $^{13}C$ -NMR data  $\delta$  149.6 (C-7), 121.3 (C-6), 80.2 (C-4), 76.6 (C-10)에서도 확인할 수 있었다. 이와 같은 모든 data와 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>를 비교하여 alismoxide로 확인 동정하였다.

## 7. Compound 7의 구조

Compound 7은 무색의 오일로서 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  236에서 나타났음을 통해 분자식은  $C_{15}H_{24}O_2$  이고, 불포화도는  $\alpha = 4$ 로 결정하였다.  $^1H$ -NMR data가 화합물 3과 매우 유사하여 3과 같은 sesquiterpene계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}C$ -NMR data에서 15개 carbon signal이 나타났다. 특히  $\delta$  73.9 (C-11), 28.7 (C-12), 28.6 (C-13)에서 3개 carbon signal이 저 자장 쪽으로 이동하였다. 그래서 hydroxyl group의 존재를 판단하여, 그 위치를  $\delta$  73.9 (C-11)에 연결된 것으로 확인했다. 이상의 결과는  $^{13}C$ -NMR data  $\delta$  153.5 (C-10), 150.2 (C-7), 121.7 (C-6), 106.8 (C-15), 80.7 (C-4)에서도 확인할 수 있었다. 이와 같은 모든 data와 기존에 보고된 문헌 치<sup>(14)</sup>를 비교하여  $4\beta, 12\text{-dihydroxyguaian-6,10-diene}$ 로 확인 동정하였다.

## 8. Compound 8의 구조

Compound 8은 침상결정 화합물로서  $^1H$ -NMR data가 화합물 1과 매우 유사하여 1과 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}C$ -NMR data에서 32개 carbon signal이 나타나고 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  530에서 나타났음을 통해 분자식은  $C_{32}H_{50}O_6$ 으로 결정하였다. 특히  $\delta$  4.76 (1H, s, H-16)에서 proton signal이 저 자장에서 나타났고  $\delta$  C 143.1 (C-17)과 43.6 (C-15)도 저 자장 쪽으로 이동하여  $\delta$  C 77.4 (C-16)에 hydroxyl group이 연결된 것으로 판단하였다. 이상의 결과는  $^{13}C$ -NMR data  $\delta$  219.9 (C-3), 170.3 (-OAc), 143.1 (C-17), 136.0 (C-13), 72.1 (C-23), 65.5 (C-24), 58.8 (C-25)에서도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>와 비교하여 16 $\beta$ -hydroxyalisol B 23-acetate으로 동정하였다.

## 9. Compound 9의 구조

Compound 9는 침상결정 화합물로서  $^{13}\text{C-NMR}$  data가 화합물 1과 매우 유사하여 1과 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 32개 carbon signal이 나타나고 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  528에서 나타났음을 통해 분자식은  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$ 로 결정하였다. 특히  $\delta$  208.0 (C-16)에서 carbon signal이 저 자장에서 나타났고,  $\delta$  176.8 (C-13) 과 45.7 (C-15)도 저 자장 쪽으로 이동 한 걸로 보아 C-16에서 carbonyl group의 존재를 판단하였다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  219.4 (C-3), 208.0 (C-16), 170.1 (-OAc), 138.4 (C-17), 71.9 (C-23), 69.9 (C-11), 64.9 (C-24), 58.6 (C-25)로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>와 비교하여 alisol C 23-acetate 으로 동정하였다.

## 10. Compound 10의 구조

Compound 10은 백색의 분말 화합물로서  $^{13}\text{C-NMR}$  data가 화합물 9와 매우 유사하여 9와 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 30개 carbon signal이 나타나고 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  470에서 나타났음을 통해 분자식은  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 로 결정하였다. 특히  $\delta$  3.08 (1H, ddd,  $J = 2.4, 8.1, 10.4$  Hz, H-23)에서 proton signal이 고 자장 쪽으로 이동 하였고,  $\delta$  69.6 (C-23)에는 hydroxyl group가 존재한다고 판단하였다. 또한  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 보면 화합물 9에서 C-11에 연결된 hydroxyl group이 없어졌고, 대신 methylene group의 존재가 관찰 되었다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  219.5 (C-3), 208.5 (C-16), 179.9 (C-13), 139.1 (C-17), 69.6 (C-23), 67.6 (C-24), 22.2 (C-11)로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(15)</sup>와 비교하여 11-deoxyalisol C 으로 동정하였다.

## 11. Compound 11의 구조

Compound 11은 무색의 침상결정 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data가 화합물 1과 매우 유사하여 1과 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 32개 carbon signal이 나타나고 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  530에서 나타났음을 통해 분자식은  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_6$ 로 결정하였다. 그러나  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 보면 화합물 1에서 C-13 과 C-17사이의 이중결합이 없고,  $\delta$  77.9 (C-17)와 73.3 (C-13)의 carbon signal이 나타났다. 그

래서 C-13 과 C-17의 위치에 epoxyethyl group의 존재가 있다고 판단하였다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data  $\delta$  219.7 (C-3), 170.1 (-OAc), 77.9 (C-17), 73.3 (C-13), 72.1 (C-23), 68.7 (C-11), 64.9 (C-24), 59.1 (C-25)에서도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>와 비교하여  $13\beta, 17\beta$ -epoxyalisol B 23-acetate 으로 동정하였다.

## 12. Compound 12의 구조

Compound 12는 백색의 분말 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data가 화합물 2 과 매우 유사하여 2 와 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 30개 carbon signal이 나타나고 EI-MS에서 분자이온이 m/z 472에서 나타났음을 통해 분자식은  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$  이고, 불포화도는  $u = 6$ 으로 결정하였다.  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  3.77 (1H, dd,  $J = 3.5, 9.3$  Hz, H-23), 3.00 (1H, br s, H-24)에서 proton signal이 저 자장 쪽으로 이동 하였고,  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  77.5 (C-24), 74.2 (C-25)의 2개 carbon signal이 저 자장에서 나타났다. 그리고 C-24와 C-25 사이에 존재했던 epoxide ring이 열려서 대신 hydroxyl group이 연결 되었다고 판단했다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data  $\delta$  220.0 (C-3), 137.4 (C-13), 135.7 (C-17), 77.5 (C-24), 74.2 (C-25), 69.4 (C-23)에서도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>와 비교하여 alisol A 으로 동정하였다.

## 13. Compound 13의 구조

Compound 13은 무색의 결정 화합물로서  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 26개 carbon signal이 나타나고 EI-MS에서 분자이온이 m/z 412에서 나타났음을 통해 분자식은  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4$  이고, 불포화도는  $u = 9$ 로 결정하였다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 보고  $\delta$  218.9 (C-3), 199.0 (C-11)에서 2개 carbonyl group의 존재를 예상할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  1.29 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.11 (3H, s), 1.10 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.07 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-21)에서 6개 methyl group이 나타나며, 이중  $\delta$  1.07 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-21)이 C-20에 연결된 methyl group의 존재를 확인할 수 있으며,  $\delta$  5.28 (1H, s, H-12)에서 olefinic protons이 관찰 되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 보면  $\delta$  218.9 (C-3), 199.0 (C-11), 174.7 (C-23)에서 3개 carbonyl group의 존재를 확인할 수 있다. 또  $\delta$  166.3 (C-13), 124.2 (C-12)에서 double bond carbon의 존재를 판단하였다.  $^1\text{H}^1\text{H COSY}$ 에서

$\delta$  2.62 (1H, m, H-20)는 1.07 (3H, H-21)/2.84 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 17.6 Hz, H-22a)/2.41 (1H, dd,  $J$  = 7.2, 17.6 Hz, H-22b) 와 연결되고 있었다. 또한 HMBC에서  $\delta$  2.62 (1H, m, H-20) 와 174.7 (C-23)/93.8 (C-17)/36.9 (C-22)가 연결되어 lactone ring의 존재를 판단할 수 있었다. 특히  $\delta$  C 98.3 (C-17)에 산소가 연결된 carbon signal이다. 이와 같은 모든 data와 기존에 보고된 문헌 치<sup>(16)</sup>를 비교하여 alisolide 으로 동정하였다.

#### 14. Compound 14의 구조

Compound 14는 무색의 결정 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data가 화합물 8과 매우 유사하여 8과 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 8과 비교할 때 16번 위치에 4.76 (1H, m)이 고 자장으로 이동하였다. 또 연결된 hydroxyl group이 없고  $\delta$  3.19 (3H, s)와  $\delta$  C 56.2를 보면 16번 위치에 methoxyl group의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  142.9 (C-17), 86.3 (C-16), 38.6 (C-15)과 EI-MS data로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(17)</sup>와 비교하여 16 $\beta$ -methoxyalisol B monoacetate 으로 동정하였다.

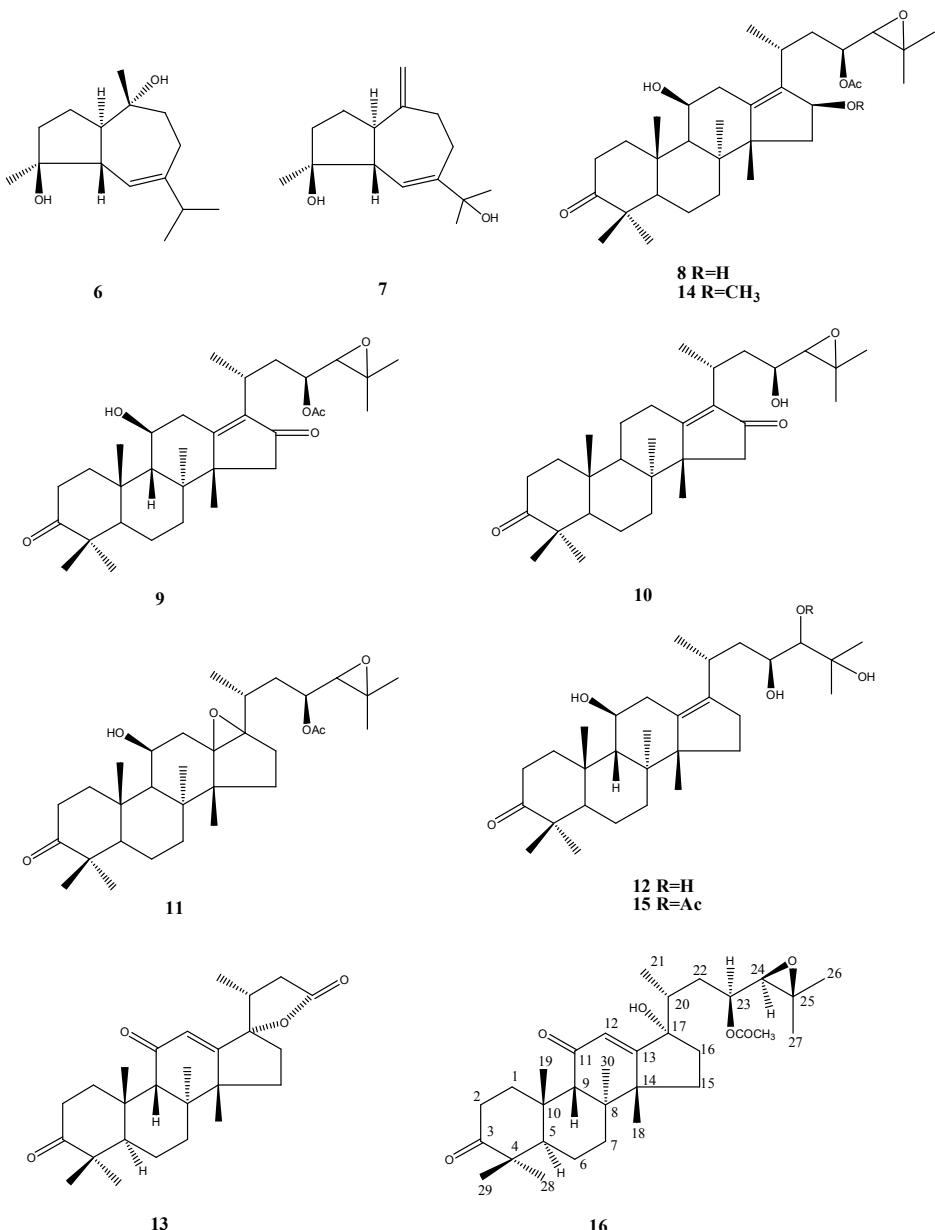
#### 15. Compound 15의 구조

Compound 15는 무색의 침상결정 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data가 화합물 12와 매우 유사하여 12와 같은 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 12와 비교할 때 24번 위치에  $\delta$  3.00 (1H, m)이 저 자장으로 이동 하였다. 또 연결된 hydroxyl group 가 없고  $\delta$  2.19 (3H, s)와  $\delta$  C 21.0, 170.9 보면 24번 위치에 acethyl group의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  170.9 ( $-\underline{\text{COCH}_3}$ ), 78.8 (C-24), 69.2 (C-23)와 EI-MS로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(6)</sup>와 비교하여 alisol A 24-acetate 으로 동정하였다.

#### 16. Compound 16의 구조(new)

Compound 16은 무색의 결정 화합물로서 HR-TOF-MS ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  peak가 m/z 529.3532에서 나타났음)을 통하여 분자식은  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$  으로 결정하였다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 32개 carbon signal이 나타났고 triterpenoid계 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  data에서  $\delta$  5.69 (1H, s, H-12)에 olefinic protons의 존재를 확인할 수 있었다. 또한  $\delta$

4.81 (1H, ddd,  $J = 4.8, 8.4, 8.4$  Hz, H-23), 2.75 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-24)에서 2개 oxymethine protons를 관찰 하였다.  $\delta$  1.07, 1.10, 1.11, 1.26, 1.27, 1.37, 1.38에서 7개 singlet signal의 methyl group과  $\delta$  1.13 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21)에서 1개 dual signal의 methyl group이 나타나고,  $\delta$  2.08 (3H, s)과  $\delta$  C 170.4에 acetyl group의 존재를 판단하였다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서  $\delta$  219.4 (C-3), 200.1 (C-11)에서 2개 carbonyl group의 존재를 알 수 있고,  $\delta$  175.4 (C-13), 120.9 (C-12)에서 double bond carbons의 존재,  $\delta$  84.3 (C-17)에서 hydroxyl group의 존재가 관찰되고,  $\delta$  64.5 (C-24), 59.2 (C-25)에서 epoxyethyl group의 존재를 판단하였다.  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR data를 보면 화합물 16은 alisol J 23-acetate와 매우 유사하다. 그러나 화합물 16은 C-16 (35.3) 와 C-17 (84.3)가 alisol J 23-acetate보다 각각 고 자장에 -28.7 ppm 와 저 자장에 +13.6 ppm 이동 하였다.<sup>(18)</sup> 또, alisol J 23-acetate의 C-16과 C-17 사이에 epoxide ring이 있는 것과 달리, epoxide ring이 열려서 C-17에 hydroxyl group이 연결 되었다고 판단하였다. 그리고 HMBC에서  $\delta$  C 84.3 (C-17) 와 H-12/H-16/H-21/H-22가 연결 되고,  $\delta$  2.66 (H-9) 와 C-1/C-8/C-10/C-11/C-14/C-30이 연결 되고,  $\delta$  5.69 (H-12) 와 C-9/C-14/C-17이 연결 되어있음을 판단하였다.(Fig. 3. 16a)  $^1\text{H}$ -NMR data에서 CDCl<sub>3</sub> 용매 대신 pyridine-d<sub>5</sub>용매를 사용하여  $\delta$  H 6.40 (br. s)의 hydroxyl group이 나타났고, 이 peak가 D<sub>2</sub>O를 소량 첨가 하게 되면 없어지는 실험을 확인할 수 있었다. 화합물 16의 상대적 공간구조를 보고된 문헌 치<sup>(6, 17~19)</sup>와 비교하고 NOE분석을 통하여 확인했다. 이 눈문에서 NOE에 H-5 과 CH<sub>3</sub>-28/CH<sub>3</sub>-30, H-23 과 CH<sub>3</sub>-21, H-23 과 H-24/CH<sub>3</sub>-26 사이의 크로스 피크로부터 이들은 같은  $\alpha$ -방향임을 알 수 있다.(H-9 과 CH<sub>3</sub>-18/CH<sub>3</sub>-19  $\beta$ -방향) 따라서 pyridine-d<sub>5</sub>용매를 사용하여 NOE에서 17-OH은 CH<sub>3</sub>-21/CH<sub>3</sub>-30 과 같은  $\alpha$ -방향임을 알았다.(Fig. 3. 16b) 이와 같은 모든 data를 종합하여 화합물 16을 23  $\beta$ -Ac-24  $\beta$ , 25  $\beta$ -epoxy-17  $\alpha$ -hydroxyprost-12(13)-en-3,11-dione로 동정하였고 alisol Q 23-acetate로 명명 하였다.



**Fig. 2. Structures of compounds 6–16 isolated from *Alismatis Rhizoma***

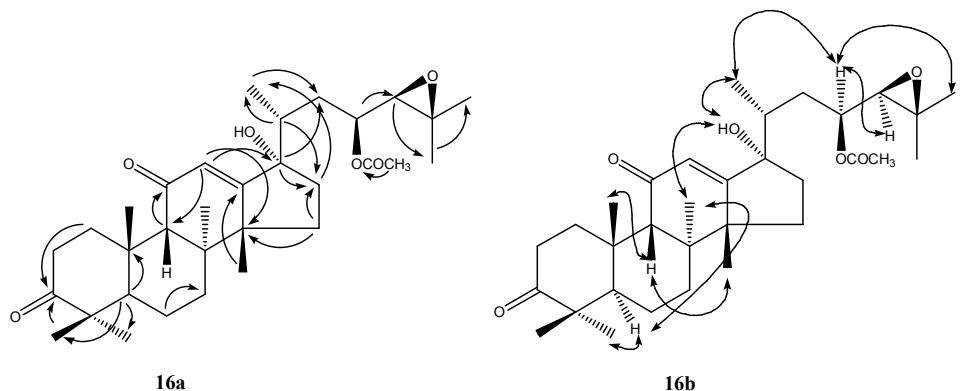


Fig. 3. Selected  $^1\text{H}-^{13}\text{C}(\rightarrow)$  long-range correlations in HMBC spectrum and NOE correlations in NOE spectrum of compound 16

## 17. Compound 17의 구조

Compound 17은 침상결정의 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  7.14 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5), 7.02 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 6.88 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6)에서 ABX aromatic protons의 존재를 확인할 수 있다.  $\delta$ H 3.87 (3H, s) 과  $\delta$ C 56.8에서 methoxyl group이 있고  $\delta$  4.54 (2H, s, H-7)에서 1개 hydroxymethyl group이 있다. 그리고  $\delta$  4.87 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.34 - 3.51 (4H, m)에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group의 존재를 판단하였다. 또한  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 14개 carbon signal이 나타났고,  $\delta$  150.9 (C-3)에서 methoxyl group이 연결 되고,  $\delta$  147.3 (C-4)에  $\beta$ -D-glucopyranosyl group이 연결되며,  $\delta$  65.1 (C-7)에 hydroxymethyl group이  $\delta$  137.8 (C-1)와 연결되었다고 판단하였다. EI-MS에서는 분자이온이  $m/z$  316에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(20)</sup>와 비교하여 vanilloloside으로 확인 동정하였다.

## 18. Compound 18의 구조

Compound 18은 무정형의 분말 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  6.68 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 6.66 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5), 6.55 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6)에서 ABX aromatic protons의 존재를 확인할 수 있다.  $\delta$  4.02 (1H, dd,  $J$  = 3.5, 8.0 Hz, H-8a), 3.70 (1H, dd,  $J$  = 7.5, 8.0 Hz, H-8b) 과  $\delta$  2.78 (2H, dt,  $J$  = 3.5, 8.0 Hz, H-7)에서 산소가 연결되어있는 ethyl group이 있다. 그리고  $\delta$  4.28 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.18 - 3.34 (4H, m)에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group의 존재를 판단하였다. 또한  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서 14개 carbon signal이 나타났고,  $\delta$  146.3 (C-3), 144.8 (C-4)에 hydroxyl group이 연결되며,  $\delta$  131.6 (C-1)에  $\beta$ -D-glucopyranosyl group이 연결 되는 것을 판단하였다. 그리고 EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  316에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(21,22)</sup>와 비교하여 3,4-dihydroxyphenylethyl alcohol 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside으로 확인 동정하였다.

## 19. Compound 19의 구조

Compound 19는 무정형의 분말 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  6.74 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-2), 6.71 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 6.58 (1H, dd,  $J$  = 2.5, 8.5 Hz, H-6)에서 ABX aromatic protons의 존재를 확인할 수 있다.  $\delta$ H 3.83 (3H, s) 과  $\delta$ C 56.6

에 methoxyl group이 있고,  $\delta$  4.71 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 4.71 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-1''), 3.36 – 3.51 (4H, m), 3.57 – 3.68 (3H, m)에서 2개 glycosyl group의 존재를 판단하였다. 그리고  $\delta$  1.22 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz)에 methyl group이 있어서  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl의 존재를 판단하였다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 20개 carbon signal이 나타났고, HMBC에서 보면  $\delta$  149.4 (C-3)에 methoxyl group이 연결되고,  $\delta$  143.2 (C-4)에 hydroxyl group이 연결되며,  $\delta$  152.6 (C-1)에  $\beta$ -D-glucopyranosyl이 연결되어 있다고 판단하였다.  $\beta$ -D-glucose의 C-6' ( $\delta$  C 68.1)이 저 자장에서 나타나는 것으로 보아  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl가  $\beta$ -D-glucopyranosyl의 C-6'에 연결되었다고 판단하였다. 그리고 EI-MS에서는 분자이온이  $m/z$  448에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(23)</sup>와 비교하여 cuneataside D으로 확인 동정하였다.

## 20. Compound 20의 구조

Compound 20은 무색의 침상결정 화합물로서  $^1\text{H}$ -NMR data가 화합물 18 과 매우 유사하여 18 와 같은 phenyl ethyl alcohol glycosides계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나  $\delta$  7.06 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.68 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3, 5)에서 2개 dual signal이 나타나는 것으로 보아 AA'BB' aromatic protons의 존재를 확인할 수 있다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 14개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  157.0 (C-4)에 hydroxyl group이 연결되어 있고  $\delta$  130.9 (C-1)에  $\beta$ -D-glucopyranosyl group이 연결되었다고 판단하였다. 이상의 결과는 EI-MS로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(24)</sup>와 비교하여 salidroside로 동정하였다.

## 21. Compound 21의 구조

Compound 21은 침상결정의 화합물로서  $^1\text{H}$ -NMR data를 보면  $\delta$  H 3.81 (6H, s), 3.70 (3H, s)에서 singlet signal이 나타나는 것으로 보아 3개 methoxyl group의 존재를 판단하고,  $\delta$  6.49 (2H, s)에서 singlet signal이 나타나는 것으로 aromatic protons의 존재를 확인할 수 있다. 그리고  $\delta$  4.81 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.33 – 3.47 (4H, m)에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group이 존재를 판단하였다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 15개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  156.2 (C-1)에  $\beta$ -D-glucopyranosyl group이 연결되었다고 판단하였다. EI-MS에서는 분자이온이  $m/z$  346에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(25)</sup>와 비교하여 3,4,5-trimethoxyphenyl- $\beta$

-D-glucopyranoside으로 확인 동정하였다.

## 22. Compound 22의 구조

Compound 22는 무정형의 분말 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면 화합물 19 와 매우 유사하여 19 와 같은 phenyl double indican계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나  $\delta$  3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>)에서 singlet signal이 나타나는 것으로 2개 methoxyl group의 존재를 확인할 수 있다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서  $\delta$  153.9 (C-1), 151.2 (C-3), 146.3 (C-4), 114.1 (C-5), 109.4 (C-6), 104.4 (C-2) 와 EI-MS로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(26)</sup>와 비교하여 3,4-dimethoxyphenyl-6-O-( $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였다.

## 23. Compound 23의 구조

Compound 23은 갈색의 분말 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  7.05 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5')에서 3,4-dihydroxyphenyl의 존재를 확인할 수 있다. 또,  $\delta$  7.57 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7'), 6.29 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-8')에서 trans double bond proton이 관찰되었다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서는  $\delta$  181.1 (C-7), 169.3 (C-9')에 2개 carbonyl group의 관찰되어 caffeoyl group가 존재를 판단할 수 있었다. 그리고  $\delta$  5.38 (1H, dd,  $J$  = 5.0, 10.0 Hz, H-3), 4.13 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 6.0 Hz, H-5), 3.68 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 10.0 Hz, H-4)에서 3개의 산소와 연결된 methine group이 관찰되었고, 또한  $\delta$  C 181.1 (C-7)에서 carbonyl carbon로부터 carboxyl group이 나타나고 있는 것으로 보아 quinic acid 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 이상의 결과는  $^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$  77.9 (C-1), 75.2 (C-4), 73.2 (C-5), 72.8 (C-3), 40.8 (C-2), 39.2 (C-6) 와 EI-MS로도 확인할 수 있었다. 따라서 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(27,28)</sup>와 비교하여 3-O-caffeoylequinic acid로 확인 동정하였다.

## 24. Compound 24의 구조

Compound 24는 무색의 침상결정 분말로서  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  6.76 (2H, s, H-2, 6), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>)에서 3,5-dimethoxyphenyl group의 존재를 확인할

수 있다. 또,  $\delta$  6.55 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7), 6.33 (1H, dt,  $J$  = 5.5, 16.0 Hz, H-8)에서 *trans* double bond proton이 관찰되었고, 4.22 (2H, d,  $J$  = 5.5 Hz, H-9)에서 hydroxymethyl group이 나타나고 있는 것으로 보아 sinapyl alcohol계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 그리고  $\delta$  4.86 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.21 – 3.47 (4H, m)에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group의 존재를 판단하였다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 17개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  135.9 (C-4)에  $\beta$ -D-glucopyranosyl가 연결되었다고 판단하였다. EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  372에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(29,30)</sup>와 비교하여 *E*-syringin으로 확인 동정하였다.

## 25. Compound 25의 구조

Compound 25는 무색의 검질 화합물로서  $^1\text{H}$ -NMR data를 보면  $\delta$  1.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>-13), 1.29 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, CH<sub>3</sub>-10), 1.04 (3H, s, CH<sub>3</sub>-11), 1.03 (3H, s, CH<sub>3</sub>-12)에서 4개 methyl group의 존재를 확인할 수 있다.  $\delta$  5.86 (1H, s, H-4), 5.87 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-7), 5.87 (1H, d,  $J$  = 3.0 Hz, H-8)에서 3개 olefinic protons의 존재,  $\delta$  4.42 (1H, qdd,  $J$  = 1.5, 3.0, 6.5 Hz, H-9)에서 1개 oxymethine protons이 존재,  $\delta$  2.15 (1H, d,  $J$  = 17.0 Hz, H-2a), 2.53 (1H, d,  $J$  = 17.0 Hz, H-2b)에서 1개 methylene protons의 존재를 확인 하였다. 그리고  $\delta$  4.34 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.18 – 3.86 (6H, m)에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group이 나타나고 있는 것으로 보아 megastigmane glycoside계열의 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 19개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  201.3 (C-3)에 carbonyl이 있고  $\delta$  80.1 (C-6)에 hydroxy가 연결되어 있다고 판단하였다. 그리고  $\delta$  102.9 (C-1'), 78.2 (C-3'), 78.2 (C-5'), 75.4 (C-2'), 71.8 (C-4'), 63.0 (C-6')에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group의 존재를 판단하였다. EI-MS에서는 분자이온이  $m/z$  386에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(31,32)</sup>와 비교하여 (6*S*,9*R*) 3-oxo- $\alpha$ -ionol 9-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인 동정하였다.

## 26. Compound 26의 구조

Compound 26은 갈색의 분말 화합물로서  $^1\text{H}$ -NMR data가 화합물 23과 매우 유사하여 23과 같은 caffeoyl quinic acid계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나  $\delta$  3.68 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>)에서 singlet signal이 나타나는 것으로 보아 methoxyl group의 존재

를 판단할 수 있다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 17개 carbon signal이 나타나고  $\delta$  175.6 (s, C-7)에서 carbonyl group의 존재를 확인하였다. EI-MS에서 분자이온이  $m/z$  368에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 기존에 보고된 문헌 치<sup>(20)</sup>와 비교하여 methyl 3-O-caffeoylequinate로 확인 동정하였다.

## 27. Compound 27의 구조(new)

Compound 27은 무색의 검질 화합물로서 HR-TOF-MS ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  peak가  $m/z$  409.1841에서 나타났음)을 통하여 분자식은  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$ 이고, 불포화도는  $\nu = 5$ 으로 결정하였다.  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR data를 보면 화합물 25와 매우 유사하여 25와 같은 megastigmane glycoside 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다.  $^1\text{H}$ -NMR data에서  $\delta$  5.96 (1H, s, H-4), 6.10 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-7)에 2개 olefinic protons이 관찰되었고,  $\delta$  4.93 (1H, dd,  $J = 4.0, 9.5$  Hz, H-8), 3.96 (1H, dd,  $J = 4.0, 6.5$  Hz, H-9)에서 2개 oxygenated methine protons의 존재,  $\delta$  2.37 (2H, s, H-2)에서 1개 methylene protons의 존재를 확인할 수 있다.  $^{13}\text{C}$ -NMR data에서는 19개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  202.1 (C-3)에 carbonyl group이 있고,  $\delta$  71.4 (C-8), 79.6 (C-9)에 2개 oxygenated methine carbons이 존재,  $\delta$  127.2 (C-4), 135.5 (C-7)에는 2개 olefinic carbons이 있다. 그리고  $\delta$  103.1 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6')에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl group의 존재를 판단하였다. HMBC에서 보면  $\beta$ -D-glucose의 H-1' ( $\delta$ H 4.38)가 megastigmane의 C-9 ( $\delta$ C 79.6)에 연결되고, H-4 ( $\delta$ H 5.96) 와 C-2/C-6/C-13, H-7 ( $\delta$ H 6.10) 와 C-1/C-5/C-6/C-9가 관련성이 있는 것으로 관찰되었다.  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY에서는 H-7 ( $\delta$ H 6.10) 와 H-8/H-9/H-10이 연결되고 있었다.(Fig. 6) 화합물 27의 상대적 공간구조를 문헌 치<sup>(32~35)</sup>와 비교하고 NOE 분석을 통하여 확인했다. NOE에서는 H-9 ( $\delta$ H 3.96) 와 H-1' ( $\delta$ H 4.38)/H-8 ( $\delta$ H 4.93) 사이의 상대 배치부터로 이들은 같은  $\alpha$ -방향임을 알 수 있다.(Fig. 7) 이와 같은 모든 data를 종합해서 화합물 27를 *re*-(8S,9R)-megastigman-3-one-4,6-diene-8,9-diol-9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였고 akequintoside D로 명명했다.

## 28. Compound 28의 구조(new)

Compound 28은 비 결정 분말 화합물로서 HR-TOF-MS ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  peak가  $m/z$  543.1841

에서 나타났음)을 통하여 분자식은  $C_{26}H_{32}O_{11}$  으로 결정하였다.  $^1H$ -NMR data에서 보면  $\delta$  7.18 (1H, s, H-3'), 7.07 (1H, s, H-6'), 6.98 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 6.86 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.5 Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5)에서 5개 aromatic protons 이 관찰되었고,  $\delta$  5.56 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-7)에 oxygenated methine protons 이 존재,  $\delta$  3.54 (1H, m, H-8)에 methine protons 이 존재,  $\delta$  3.79 – 3.83 (2H, m, H-9)에서 hydroxymethyl group이 관찰되었다. 그리고  $\delta$  6.56 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-7'), 6.18 (1H, dt,  $J$  = 6.5, 15.5 Hz, H-8')에 trans double bond protons 이 있고,  $\delta$  3.82 (3H, s), 3.35 (3H, s)에서 2개 methoxyl group의 존재를 확인할 수 있다.  $\delta$  5.04 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'')에서는 glucosyl anomeric proton이 나타나는데, 이는 1N-HCl/MeOH에서 2시간 역류 후  $\beta$ -D-glucose 와 비교해서 결정 했다.(산 가수분해)  $^{13}C$ -NMR data에서는 26개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  90.0 (C-7)에 1개 oxygenated methine carbons 이 존재,  $\delta$  134.1 (C-7'), 124.8 (C-8')에 2개 olefinic carbons 이 존재,  $\delta$  64.9 (C-9)에서 1개 hydroxymethyl group carbon 이 관찰되었다. 그리고  $\delta$  103.0 (C-1''), 78.4 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.1 (C-2''), 71.5 (C-4''), 62.6 (C-6'')에서  $\beta$ -D-glucopyranosyl이 나타나고 있는 것으로 보아 dihydrobenzofuran-type lignan glucoside<sup>(36,37)</sup> 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. HMBC 와  $^1H$ - $^1H$  COSY에서 보면  $\beta$ -D-glucose의 H-1'' ( $\delta$ H 5.04) 와 C-2' ( $\delta$ C 142.9)에 연결 되고, H-7 ( $\delta$ H 5.56) 과 C-2/C-6/C-9/C-4'/C-5'이 연결, H-7' ( $\delta$ H 6.56) 과 C-6'/C-3'/C-9'이 연결되었다.(Fig. 8) 화합물 28의 H-7, H-8 공간구조를 NOE 와 CD 분석을 통하여 확인했다. NOE에서는 H-7 ( $\delta$ H 5.56) 과 H-8/H-9/H-2/H-6 및 H-8 ( $\delta$ H 3.54) 와 H-7/H-9/H-2/H-6/H-6'사이의 크로스 피크로부터 이들은 같은 방향 임을 알 수 있다.(Fig. 9) 또한 CD에서 246 nm (+), 291 nm (+)에 Cotton effect가 나타나, 문현 치<sup>(38,39)</sup>와 비교해서 7R, 8R-configurations를 결정했다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 화합물을 28은  $(7R,8R)-7,8-dihydro-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1'-(9'-methoxy-7'-propenyl) benzofuran 2'-O-\beta-D-glucopyranoside$ 로 동정하였고 akequintoside B로 명명했다.

## 29. Compound 29의 구조(new)

Compound 29는 갈색의 분말 화합물로서 HR-TOF-MS ( $[M+Na]^+$  peak가 m/z 561.1581

에서 나타났음)을 통하여 분자식은  $C_{25}H_{30}O_{13}$  으로 결정하였다.  $^1H$ -NMR data에서 보면  $\delta$  7.04 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'')/6.98 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 6.94 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6'')/6.79 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.77 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'')/6.72 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5)에서 반상 두 뿐 ABX aromatic protons이 관찰되었고,  $\delta$  4.56 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-7), 3.91 (1H, dt,  $J$  = 3.0, 6.0 Hz, H-8)에 2개 oxymethine protons이 존재,  $\delta$  4.01 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 10.0 Hz, H-9a), 3.62 (1H, dd,  $J$  = 6.0, 10.0 Hz, H-9b)에서 oxymethylene protons이 관찰되었다. 그리고  $\delta$  7.56 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7''), 6.27 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-8'')에 trans double bond protons이 있고,  $\delta$  3.82 (3H, s)에서 methoxyl group의 존재를 확인할 수 있었다.  $^{13}C$ -NMR data에서는 25개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  169.2 (C-9'')에 1개 carbonyl carbon이 존재,  $\delta$  75.6 (C-7), 75.6 (C-8)에 2개의 oxygenated methine carbons이 존재,  $\delta$  72.8 (C-9)에 1개 oxygenated methylene carbon이 존재,  $\delta$  147.4 (C-7''), 114.9 (C-8'')에서 olefinic carbon이 관찰되었다. 그리고  $\delta$  105.2 (C-1'), 77.8 (C-3'), 75.6 (C-5'), 75.3 (C-2'), 71.8 (C-4'), 64.7 (C-6')에서  $\beta$ -D-glucosyl group를 예상할 수 있어서, 화합물을 28에서와 같은 산 가수분해 실험을 통해 결정했다. HMBC에서 보면  $\beta$ -D-glucose의 H-1' ( $\delta$  H 4.33)과 C-9 ( $\delta$  C 72.8)가 연결 되고, H-6' ( $\delta$  H 4.50, 4.30)과 C-4' ( $\delta$  C 71.8)/C-9'' ( $\delta$  C 169.2)의 연결을 관찰하였다. 또한 H-7 ( $\delta$  H 4.56)과 C-2/C-6/C-9가 연결, H-7'' ( $\delta$  H 7.56)과 C-2''/C-6''/C-9''이 연결되었다.  $^1H$ - $^1H$  COSY에서는 H-8 ( $\delta$  H 3.91)과 H-7/H-9가 연결되어 있었다.(Fig. 6) 화합물을 29의 H-7, H-8 공간구조를 NOE와 NMR 분석을 통하여 확인했다. NOE에서는 H-8 ( $\delta$  H 3.91)과 H-1' ( $\delta$  H 4.33)/H-7 ( $\delta$  H 4.56) 사이의 상대 배치부터로 이들은 같은  $\alpha$ -방향임을 알 수 있다.(Fig. 7) 이와 같은 모든 data를 종합해서 문헌 치( $^{40\sim 42}$ )와 비교하여 화합물을 29를  $7\beta, 8\beta$ -dihydroxy-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-glycerol  $9-O-\beta$ -D-(6'-O-caffeyl)-glucopyranoside으로 동정하였고 akequintoside C로 명명했다.

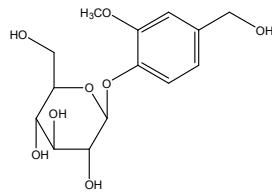
### 30. Compound 30의 구조(new)

Compound 30은 비 결정 분말 화합물로서 HR-TOF-MS ( $[M+Na]^+$  peak가  $m/z$  543.1847에서 나타났음)을 통하여 분자식은  $C_{25}H_{32}O_{11}$  으로 결정하였다.  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR data를 보면 화합물을 28과 매우 유사하여 28과 같은 lignan glucoside 계열의 화합물임을 예상

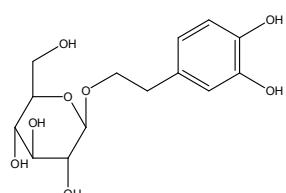
할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  data에서 보면  $\delta$  3.84 (1H, m, H-9a), 3.76 (1H, m, H-9b)에서 hydroxymethyl group이 관찰되었고,  $\delta$  3.57 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9'), 2.62 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-7') $,$  1.82 (2H, m, H-8')에 hydroxypropyl group의 존재를 확인할 수 있다. 그러나 화합물 28에 존재하는 H-7', H-8'에 double bond protons과  $\delta$  3.82 (3H, s)에 있는 methoxyl group이 화합물 30에서는 존재하지 않았다.  $\delta$  5.01 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'')에서 glucosyl anomeric proton이 나타났고, 화합물 28에서와 같은 산 가수분해 실험을 통해 결정했다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서는 25개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  62.3 (C-9'), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7')에서 hydroxypropyl carbon이 관찰되었다. HMBC 와  $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 에서 보면  $\beta$ -D-glucose의 H-1'' ( $\delta$  H 5.01) 와 C-2' ( $\delta$  C 142.6)가 연결되고, H-7 ( $\delta$  H 5.52) 과 C-2/C-6/C-8/C-9/C-4'/C-5'가 연결, H-7' ( $\delta$  H 2.62) 와 C-8'/C-9'/C-3'/C-6'가 연결되었다.(Fig. 8) 화합물 30의 H-7, H-8 공간구조를 NOE 와 CD 분석을 통하여 확인했다. NOE에서 H-7 ( $\delta$  H 5.52) 과 H-8/H-9/H-2/H-6 및 H-8 ( $\delta$  H 3.52) 과 H-7/H-9/H-2/H-6사이의 크로스 피크로부터 이들은 같은 방향임을 알 수 있다.(Fig. 9) 또한 CD에서 246 nm (-), 291 nm (-)에 Cotton effect가 나타나, 문현치와 비교해서 7S,8S-configurations 를 결정 했다. 이와 같은 모든 data를 종합해서 문현 치<sup>(37~39)</sup>와 비교하여 화합물 30을 (7S,8S)-7,8-dihydro-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuranopropanol 2'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였고 akequintoside A로 명명했다.

### 31. Compound 31의 구조

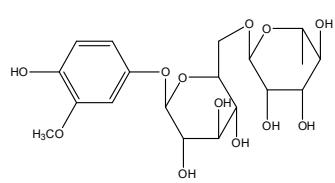
Compound 31은 비 결정 분말 화합물로서  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 보면 화합물 29 와 매우 유사하여 29 와 같은 (6'-O-caffeyl)-glucopyranoside 의 존재를 확인할 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  data를 보면  $\delta$  6.67 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.63 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.53 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6)에서 ABX aromatic protons 이 관찰되었고,  $\delta$  3.96 (1H, m, H-8a), 3.70 (1H, m, H-8b), 2.78 (2H, dt,  $J = 2.0, 7.5$  Hz, H-7)에서 oxyethyl protons 의 존재를 판단하였다.  $^{13}\text{C-NMR}$  data에서는 23개 carbon signal이 나타나고,  $\delta$  146.3 (C-3), 144.8 (C-4)에서 3,4-dihydroxyphenyl group의 존재를 판단하였다. 이상의 결과는 EI-MS data로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문현 치<sup>(43,44)</sup> 와 비교하여 calceolarioside B로 동정하였다.



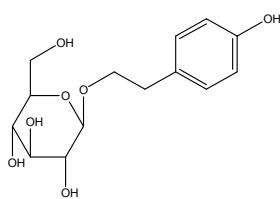
17



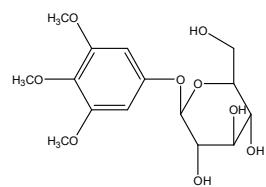
18



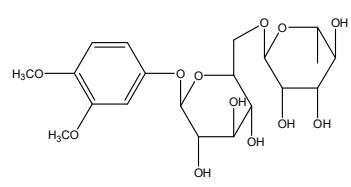
19



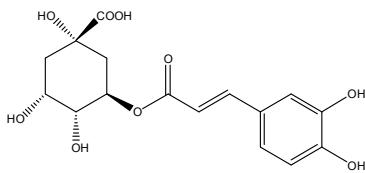
20



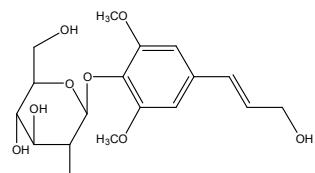
21



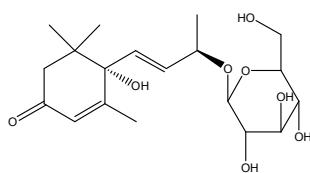
22



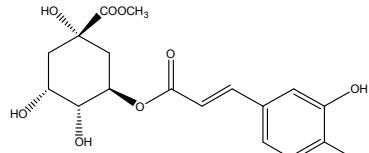
23



24

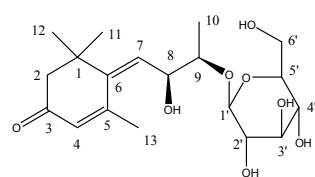


25

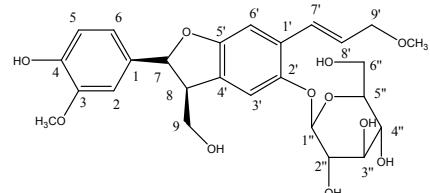


26

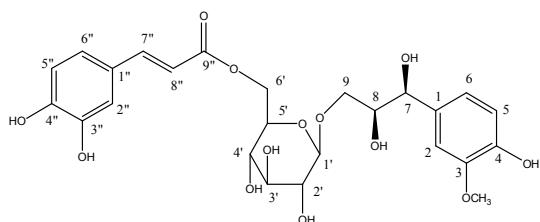
Fig. 4. Structures of compounds 17-26 isolated from  
Akebiae Caulis



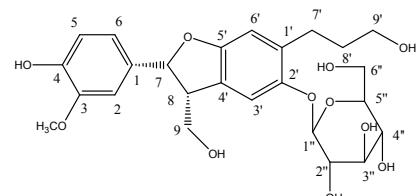
**27**



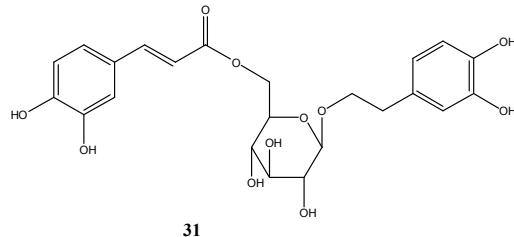
**28**



**29**



**30**



**31**

**Fig. 5. Structures of compounds 27–31 isolated from *Akebiae Caulis***

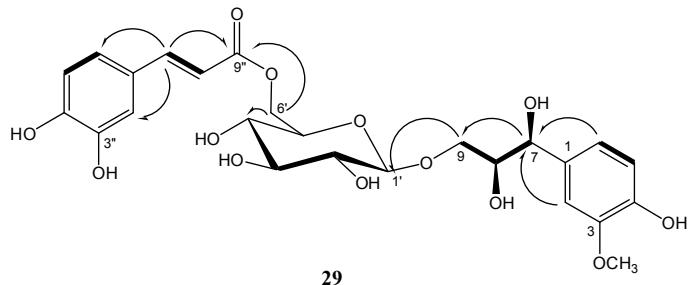
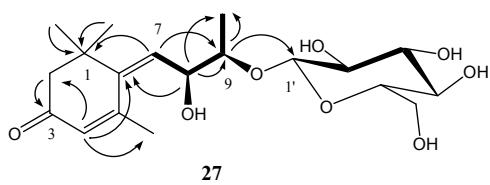


Fig. 6. Selected  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY(■) and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (→) long-range correlations in HMBC spectrum of compounds 27, 29

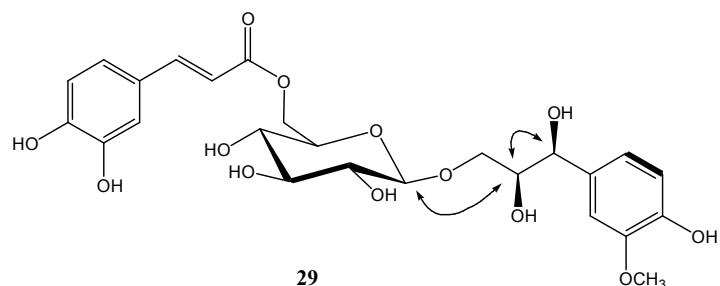
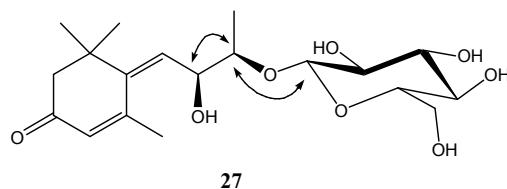


Fig. 7. Selected key NOE correlations in NOE spectrum of compounds 27, 29

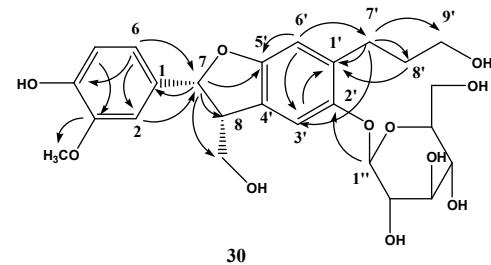
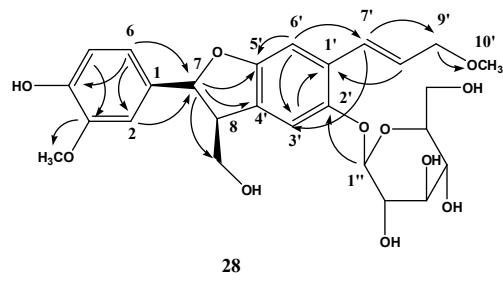


Fig. 8. Selected  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (■) and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (→) long-range correlations in HMBC spectrum of compounds 28, 30

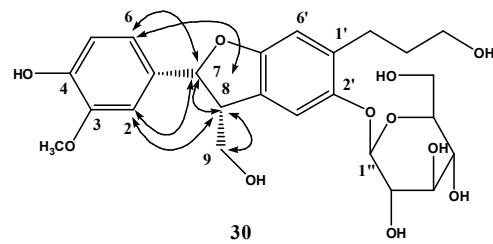
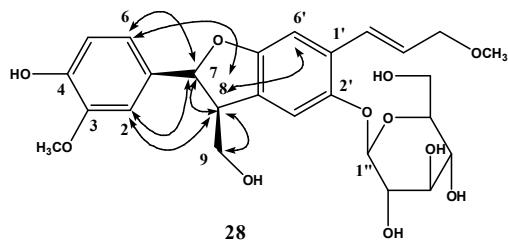


Fig. 9. Selected key NOE correlations in NOE spectrum of compounds 28, 30

## IV. 결 론

### 1. 택사 (*Alismatis Rhizoma*)

택사 *Alisma orientale* Juz. 또는 기타 동속근연식물 (택사과 Alismataceae)의 줄기로서 잔뿌리 및 주피를 제거한 것이다. 택사는 한방에서 소변을 잘 보게 하고 부종을 없애주며 택사탕, 육미지황원 등의 한방처방에 이용하는 한약이며 약차의 재료이다.

성분에 관한 연구를 보면 많은 triterpenoid, sesquiterpenoid 화합물들이 보고되었다. 본 실험은 silica gel, RP-18, MCI gel 컬럼 크로마토그라피로 택사에 존재하는 식물 화학적 성분을 탐색하고자 실험을 진행하였으며 그중에서 Hexane 과  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  분획으로부터 16개 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물은 분광학적 분석방법과 화학적 기기분석 그리고 문헌과의 비교를 토대로 하여 그 화학구조를 동정할 수 있었다. 이중 1개의 새로운 화합물 alisol Q 23-acetate(16), 그리고 alisol B 23-acetate (1), alisol B (2), alismol (3),  $\beta$ -sitosterol (4), 10- $\alpha$ -methyl-alismoxide (5), alismoxide (6),  $4\beta, 12$ -dihydroxyguaian-6,10-diene (7),  $16\beta$ -hydroxyalisol B 23-acetate (8), alisol C 23-acetate (9), 11-deoxyalisol C (10),  $13\beta, 17\beta$ -epoxyalisol B 23-acetate (11), alisol A (12), alisolate (13),  $16\beta$ -methoxyalisol B monoacetate (14), alisol A 24-acetate (15)로 각각 확인 동정하였다.

### 2. 목통 (*Akebiae Caulis*)

목통은 으름덩굴(*Akebia quinata* Decaisne.) 또는 기타 동속식물의 줄기로 주피를 제거하고 가로로 자른 것으로 한국 · 일본 · 중국 등지에 분포한다. 한방에서는 뿌리와 줄기가 소염 · 이뇨 · 통경 작용이 있으므로 약재로 쓴다. 성분에 관한 연구를 보면 목통으로부터 분리된 saponin과 sapogenin의 진통, 항염증 작용에 관한 보고가 있으며 목통 추출물은 항균활성, 급성신부전 및 통풍 억제 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

본 실험을 목통의  $n\text{-BnOH}$  분획으로부터 4개의 새로운 화합물을 포함하여 15개 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물은 분광학적 분석방법과 화학적 기기분석 그리고 문헌

과의 비교를 토대로 하여 그 화학구조를 확인, 동정할 수 있었다. 4개의 새로운 화합물 중 3개는 새로운 lignan glycosides, akequintoside A (30), akequintoside B (28), akequintoside C (29)이고 다른 하나는 새로운 megastigmane glycoside, akequintoside D (27)로 확인 동정하였다. 그리고 나머지는 vanilloidoside (17), 3,4-dihydroxyphenylethyl alcohol 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (18), cuneataside D (19), salidroside (20), 3,4,5-trimethoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (21), 3,4-dimethoxyphenyl-6-O-( $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside (22), 3-O-caffeoylquinic acid (23), E-syringin (24), (6S,9R)-3-oxo- $\alpha$ -ionol-9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (25), methyl-3-O-caffeoylquinate (26), calceolarioside B (31)로 각각 확인 동정하였다. 본 실험에서 분리된 화합물은 모두 목통에서 처음 분리된 화합물들이다.

## V. 참고 문 헌

- 1) 양현옥, 김영식, 권병복, 김남득, 우은란. 보건산업기술동향. 2005, 겨울, p. 17.
- 2) 생약학교재편찬위원회. 생약학. 동명사. 2010, p. 283.
- 3) 이창복. 대한식물도감. 향문사. 서울. 1985, p. 75.
- 4) 허준. 동의보감 5(탕액, 침구편). 여강출판사. 서울. 1994, p. 2727.
- 5) Lee, S. M., Kim, J. H., Zhang, Y., An, R. B., Min, B. S., Joung, H., and Lee, H. K. Anti-complementary activity of protostane-type triterpenes from *alismatis rhizoma*. *Arch. Pharm. Res.* 2003, 26: 463-465.
- 6) Nakajima, Y., Satoh, Y., Katsumata, M., Tsujiyama, K., Ida, Y., and Shoji, J. Terpenoids of *Alisma orientale* rhizome and the crude drug Alismatis Rhizoma. *Phytochemistry* 1994, 36: 119-127.
- 7) 생약학교재편찬위원회. 생약학. 동명사. 2010, p. 599.
- 8) 한방약리학교재편찬위원회. 한방약리학. 신일상사. 2005, pp. 490-491.
- 9) Choi, J., Jung, H. J., Lee, K. T., and Park, H. J. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the saponin and sapogenins obtained from the stem of *Akebia quinata*. *J. Med. Food*. 2005, 8(1): 78-85.
- 10) Kim, J. G., Kang, Y. M., Eun, G. S., Ko, Y. M., and Kim, T. Y. Antioxidative activity and antimicrobial activity of extracts from medicinal plants (*Akebia quinata* Decaisn, *Scirusfluviatilis* A. Gray) *Gardenia jasminoides* for. *grandiflora* Makino. *J. Agriculture & Life Sciences*. 2003, 37(4): 69-75.
- 11) Viswanadh, G. S., Atchuta Ramaiah, P., Laatsch, H., and Maskey, R. Chemical constituents of the heartwood and bark of *Homonoia riparia*. *J. Trop. Med. Plants*, 2006, 7(2): 267-273.
- 12) Matsumoto, T., Nakagawa, M., and Itoh, T. 24 $\alpha$ -Methyl-5 $\alpha$ -cholest-7-en-3 $\beta$ -oI from seed oil of *Helianthus annuus*. *Phytochemistry* 1984, 23(4): 921-923.
- 13) Chang, B. S., Kwon, Y. S., and Kim, C. M. The chemical structures and their antioxidant activity of the compounds isolated from the heartwood of *Hemiptelea davidii*. *Kor. J. Pharmacogn.* 2004, 35(1): 80-87.
- 14) Rao, M. R., Venkatesham, U., Sridevi, K. V., Reddy, P. S., Jamil, and K., Venkateswarlu, Y. Biotransformations, antibacterial evaluations of the sesqui-

- terpenoids and diterpenoids. *Indian Journal of Chemistry*. 2002, 41B(7): 1472–1476.
- 15) Fukuyama, Y., Geng, P. W., Wang, R., Yamada, T., and Nakagawa, K. 11-deoxyal isol C and alisol D: new protostane-type triterpenoids from *Alisma plantago-aquatica*. *Planta Med.* 1988, 54: 445–447.
  - 16) Zhao, M., Xu, L. J., and Che, C. T. Alisolide, alisols O and P from the rhizome of *Alisma orientale*. *Phytochemistry* 2008, 69(2): 527–532.
  - 17) Pei wu, G., Fukuyama, Y., Yamada, T., Rei, W., Jinxian, B. and Nakagawa, K., Triterpenoids from the Rhizome of *Alisma plantago-aquatica*. *Phytochemistry* 1988, 27(4): 1161–1164.
  - 18) Yoshikawa, M., Tomohiro, N., Murakami, T., Ikebata, A., Matsuda, H., Matsuda, H., and Kubo, M., Studies on Alismatis Rhizoma III. Stereostructures of new prostane-type triterpenes, alisols H, I, J-23-acetate, K-23-acetate, M-23-acetate, and N-23-acetate, from the dried rhizomes of *Alisma orientale*. *Chem. Pharm. Bull.* 1999, 47: 524–528.
  - 19) Matsuda, H., Kageura, T., Toguchida, I. Murakami, T., Kishi, A., and Yoshikawa, M., Effects of sesquiterpenes and triterpenes from the rhizomes of *Alisma orientale* on nitric oxide production in lipopolysaccharide-activated macrophage: absolute stereostructures of alismaketones-B 23-acetate and -C 23-acetate. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999, 9: 3081–3086.
  - 20) Ida, Y., Satoh, Y., Ohtsuka, M., Nagasao, M. and Shoji, J. Phenolic Constituents of *Phellodendron amurense* Bark. *Phytochemistry* 1994, 35(1): 209–215.
  - 21) Yahara, S., Satoshiro, M., Nishioka, I., Nagasawa, T., and Oura, H. Isolation and characterization of phenolic compounds from *Coptidis Rhizoma*. *Chem. Pharm. Bull.* 1985, 33(2): 527–531.
  - 22) Park, H. J., Lee, M. S., Lee, K. T., Sohn, I. C., Han, Y. N., and Miyamoto, K. Studies on Constituents with Cytotoxic Activity from the Stem Bark of *Syringa velutina*. *Chem. Pharm. Bull.* 1999, 47(7): 1029–1031.
  - 23) Chang, J., Case, R. Phenolic glycosides and ionone glycoside from the stem of *Sargentodoxa cuneata*. *Phytochemistry* 2005, 66(23): 2752–2758.
  - 24) Nishimura, H., Sasaki, H., Morota, T., Chin, M., (Chen, Z. X.), and

- Mitsuhashi, H. Six Glycosides from *Rehmannia glutinosa* var. *Purpurea*. *Phytochemistry* 1990, 29(10): 3303-3306.
- 25) Shimomura, H., Sashida, Y., Oohara, M., and Tenma, H. Phenolic Glucosides from *Parabenzoin praecox*. *Phytochemistry* 1988, 27(2): 644-646.
- 26) Graikou, K., Aligiannis, N., Chinou, I., Skaltsounis, A. L., Tillequin, F., and Litaudon, M. Chemical Constituents from *Croton insularis*. *Helvetica Chimica Acta* 2005, 88(10): 2654-2660.
- 27) Nishimura, H., Nonaka, G. I., and Nishioka, I. Seven quinic acid gallates from *Quercus stenophylla*. *Phytochemistry* 1984, 23(11): 2621-2623.
- 28) Teng, R. W., Zhou, Z. H., Wang, D. Z., and Yang, C. R. Four caffeoylquinic acids from *Morina nepalensis* var. *alba* Hand.-Mazz. *Chinese Journal of Magnetic Resonance* 2002, 19(2): 167-174.
- 29) Sugiyama, M., Nagayama, E., and Kikuchi, M. Lignan and Phenylpropanoid Glycosides from *Osmanthus asiaticus*. *Phytochemistry* 1993, 33(5): 1215-1219.
- 30) Niwa, M., Iwadare, Y., Wu, Y. C., and Hirata, Y. Two New Phenylpropanoid Glycosides from *Wikstroemia sikokiana*. *Chem. Pharm. Bull.* 1988, 36(3): 1158-1161.
- 31) Bhakuni, D. S., Joshi, P. P., Upadhyay, H., and Kapil, R. S., Roseoside - a C<sub>13</sub> glycoside from *Vinca rosea*. *Phytochemistry* 1974, 13: 2541-2543.
- 32) Otsuka, H., Yao, M., Kamada, K., and Takeda, Y. Alangionosides G-M: glycosides of megastigmane derivatives from the leaves of *Alangium premnifolium*. *Chem. Pharm. Bull.* 1995, 43(5): 754-759.
- 33) Lee, I. K., Kim, K. H., Lee, S. Y., Choi, S. U., and Lee, K. R. Three new megastigmane glucopyranosides from the *Cardamine komarovii*. *Chem. Pharm. Bull.* 2011, 59: 773-779.
- 34) Otsuka, H., Takeda, Y., Yamasaki, K., and Takeda, Y. Structural elucidation of dendranthemosides A and B: Two new β-ionone glucosides from *Dendranthema shiogiku*. *Planta Med.* 1992, 58: 373-375.
- 35) Yajima, A., Oono, Y., Nakagawa, R., Nukada, T., and Yabuta, G. A simple synthesis of four stereoisomers of roseoside and their inhibitory activity on leukotriene release from mice bone marrow-derived cultured mast cells.

*Bioorg. Medi. Chem.* 2009, 17: 189–194.

- 36) Salama, O., Chaudhuri, R. K., Sticher, O. A lignan glucoside from *Euphrasia rostkoviana*. *Phytochemistry* 1981, 20: 2603–2604.
- 37) Wang, C. Z., Jia, Z. J. Lignan, Phenylpropanoid and iridoid glycosides from *Pedicularis torta*. *Phytochemistry* 1997, 45: 159–166.
- 38) Dong, L. P., Ni, W., Dong, J. Y., Li, J. Z., Chen, C. X., Liu, H. Y. A new neolignan glycoside from the leaves of *Acer truncatum*. *Molecules* 2006, 11: 1009–1014.
- 39) Baderschneider, B., Winterhalter, P. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from Riesling wine and screening for antioxidant activity. *J. Agri. Food Chem.* 2001, 49: 2788–2798.
- 40) Sugiyama, M., Nagayama, E., Kikuchi, M. Lignan and phenylpropanoid glycoside from *Osmanthus asiaticus*. *Phytochemistry* 1993, 33: 1215–1219.
- 41) Ishimaru K., Nonaka G. I., Nishioka I. Phenolic glucoside gallates from *Quercus mongolica* and *Q. acutissima*. *Phytochemistry* 1987, 26: 1147–1152.
- 42) Nakanishi, T., Iida, N., Inatomi, Y., Murata, H., Inada, A., Murata, J., Lang F. A., Iinuma M., Tanaka T. Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa*. *Phytochemistry* 2004, 65: 207–213.
- 43) Damtoft, S. and Jensen, S. R. Three phenylethanoid glucosides of unusual structure from *Chirita sinensis* (Gesneriaceae). *Phytochemistry* 1994, 37(2): 441–443.
- 44) Tayfun, E., Deniz, T., Ihsan, C. Phenylethanoid Glycosides from *Scutellaria galericulata*. *Turk. J. Chem.* 2002, 26: 465–471.

# *APPENDIX*

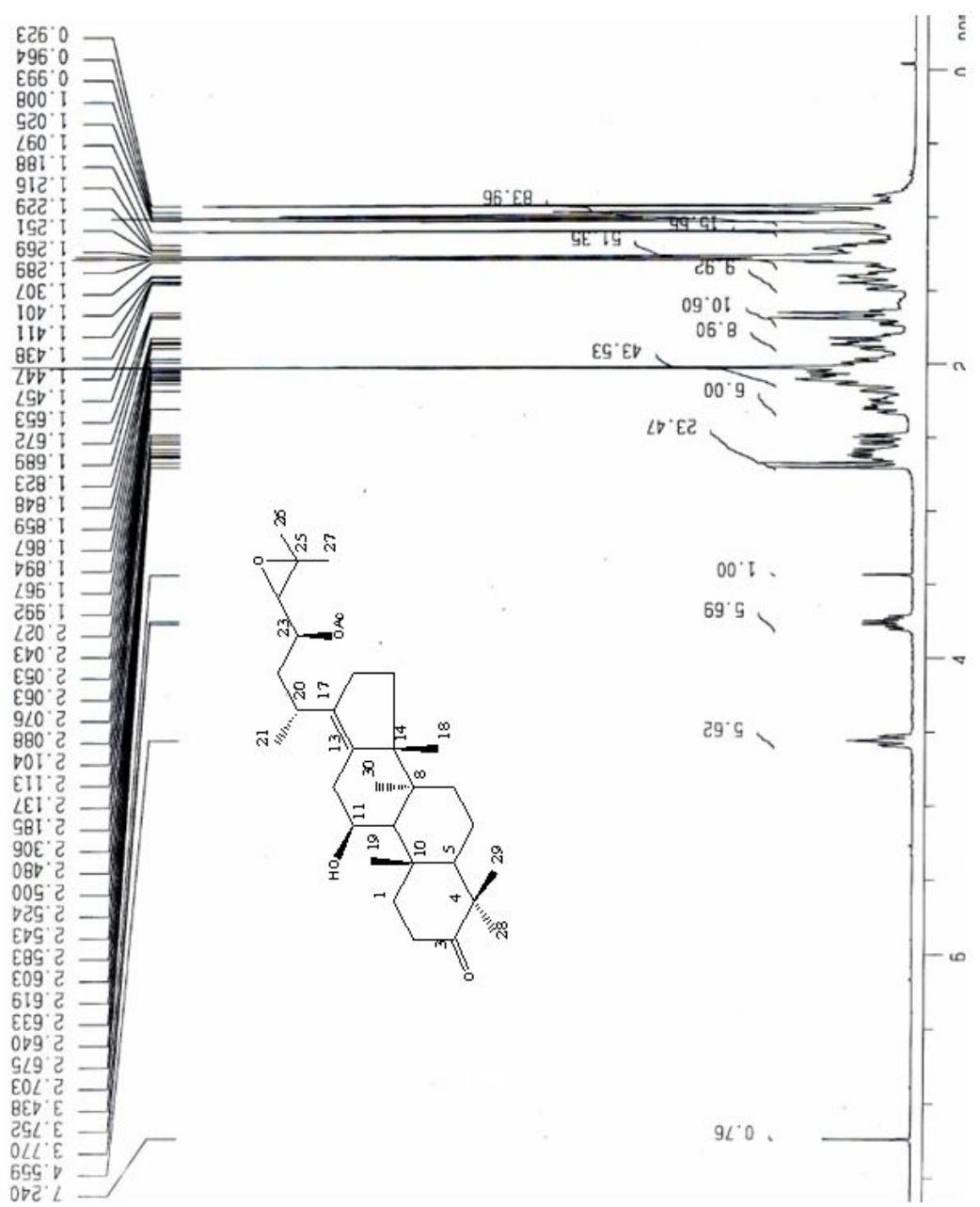


Fig. 10.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 1 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

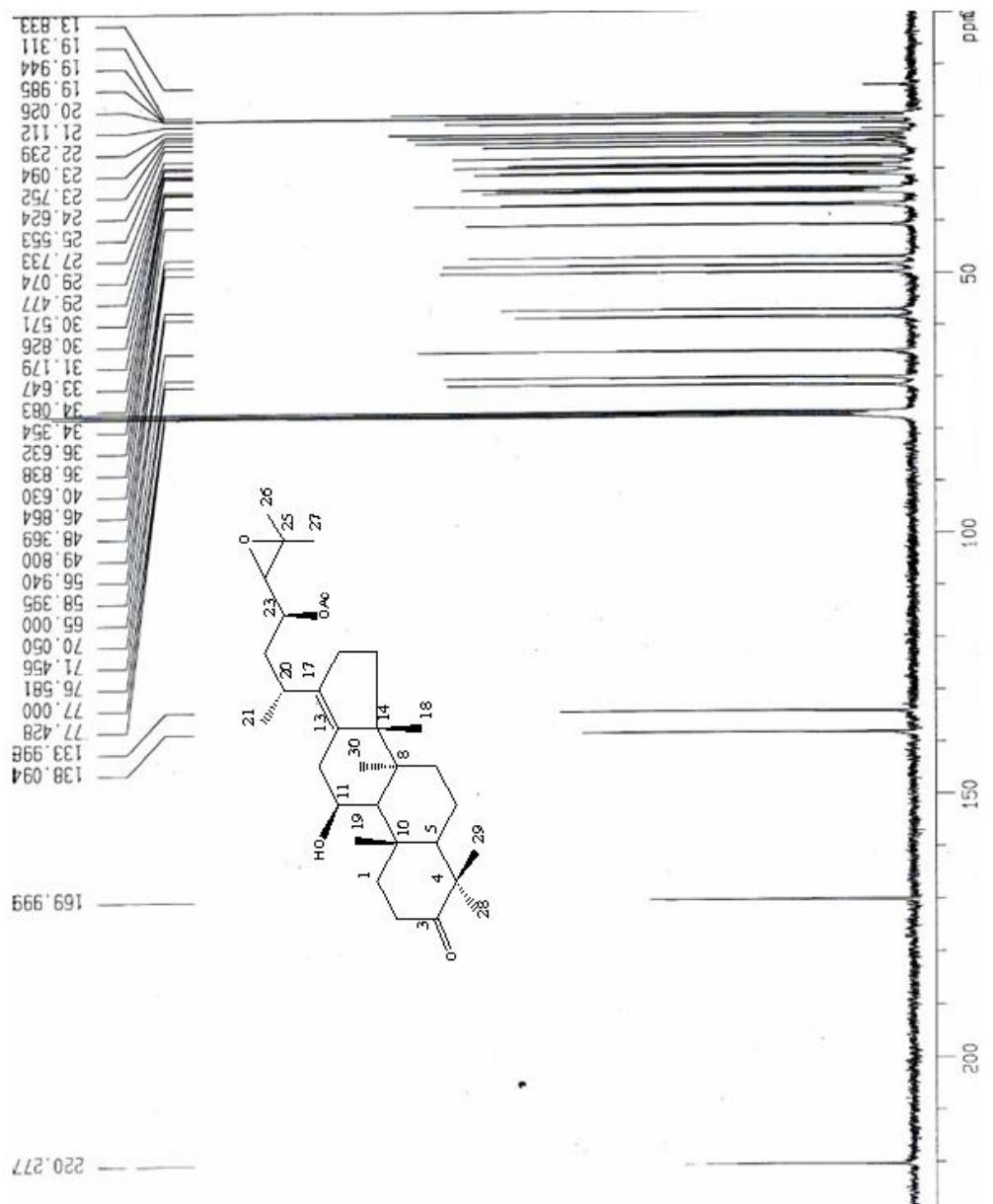
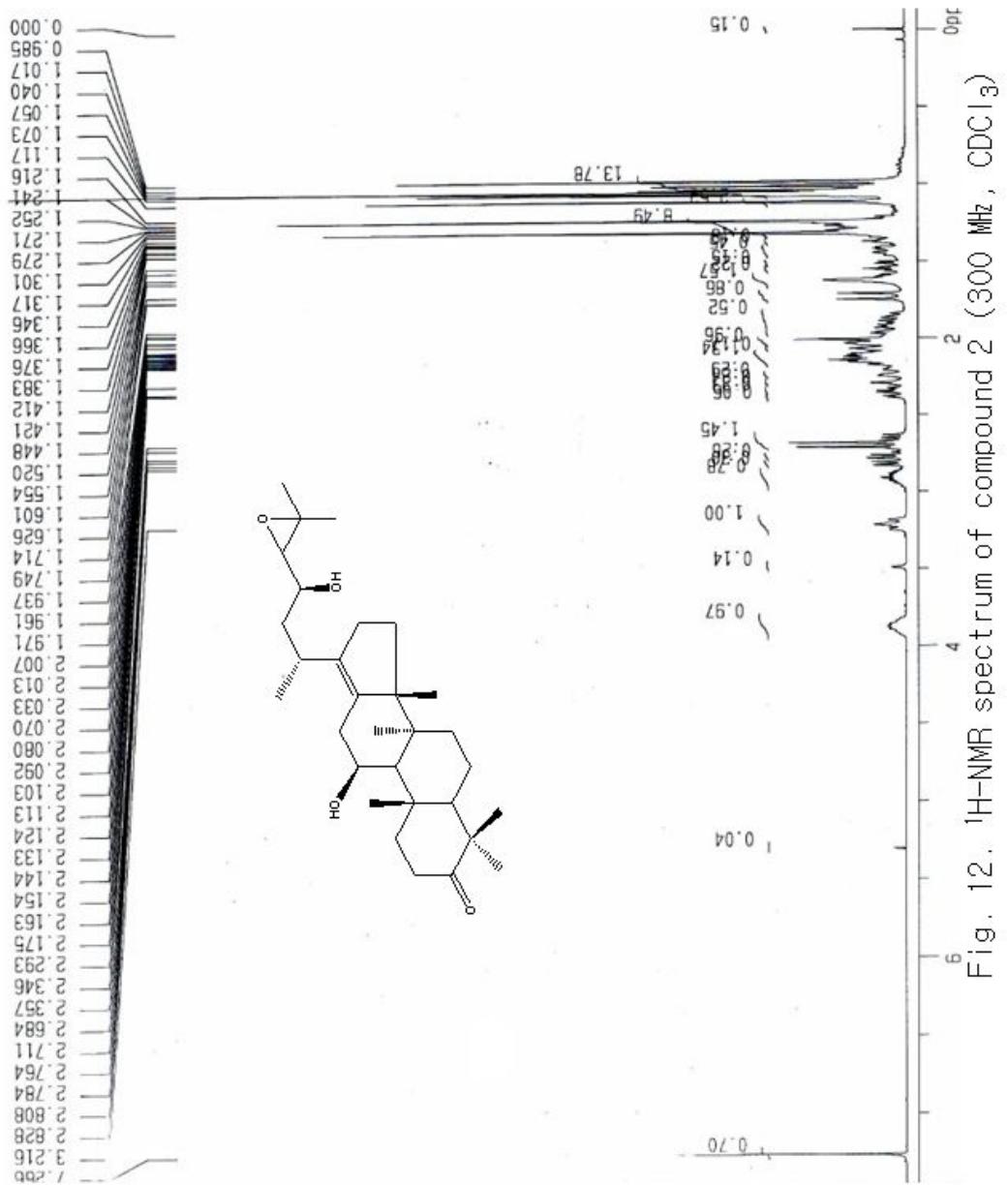


Fig. 11.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 1 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



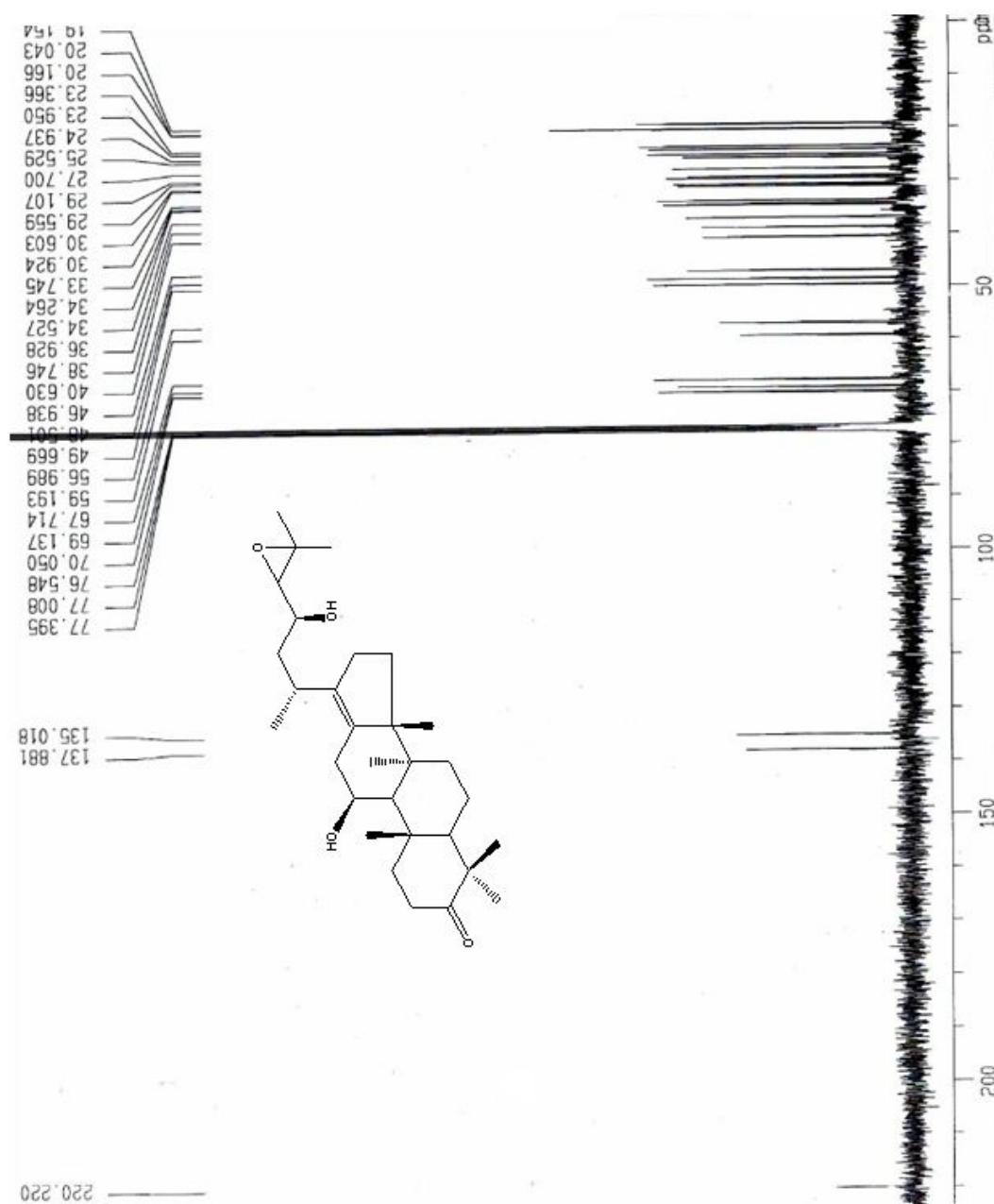
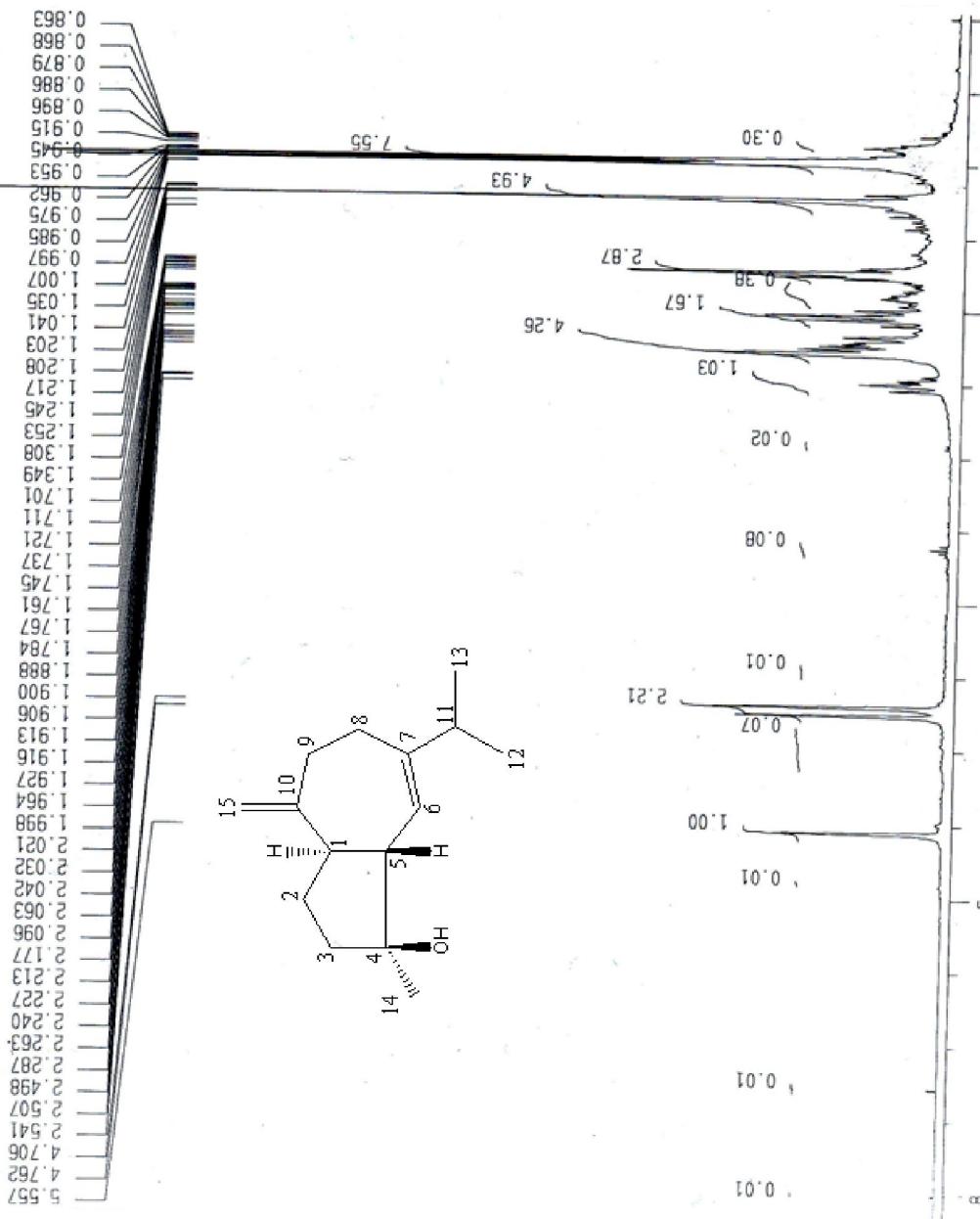


Fig. 13.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 2 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Fig. 14.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound 3 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\mu\text{ppm}$ )



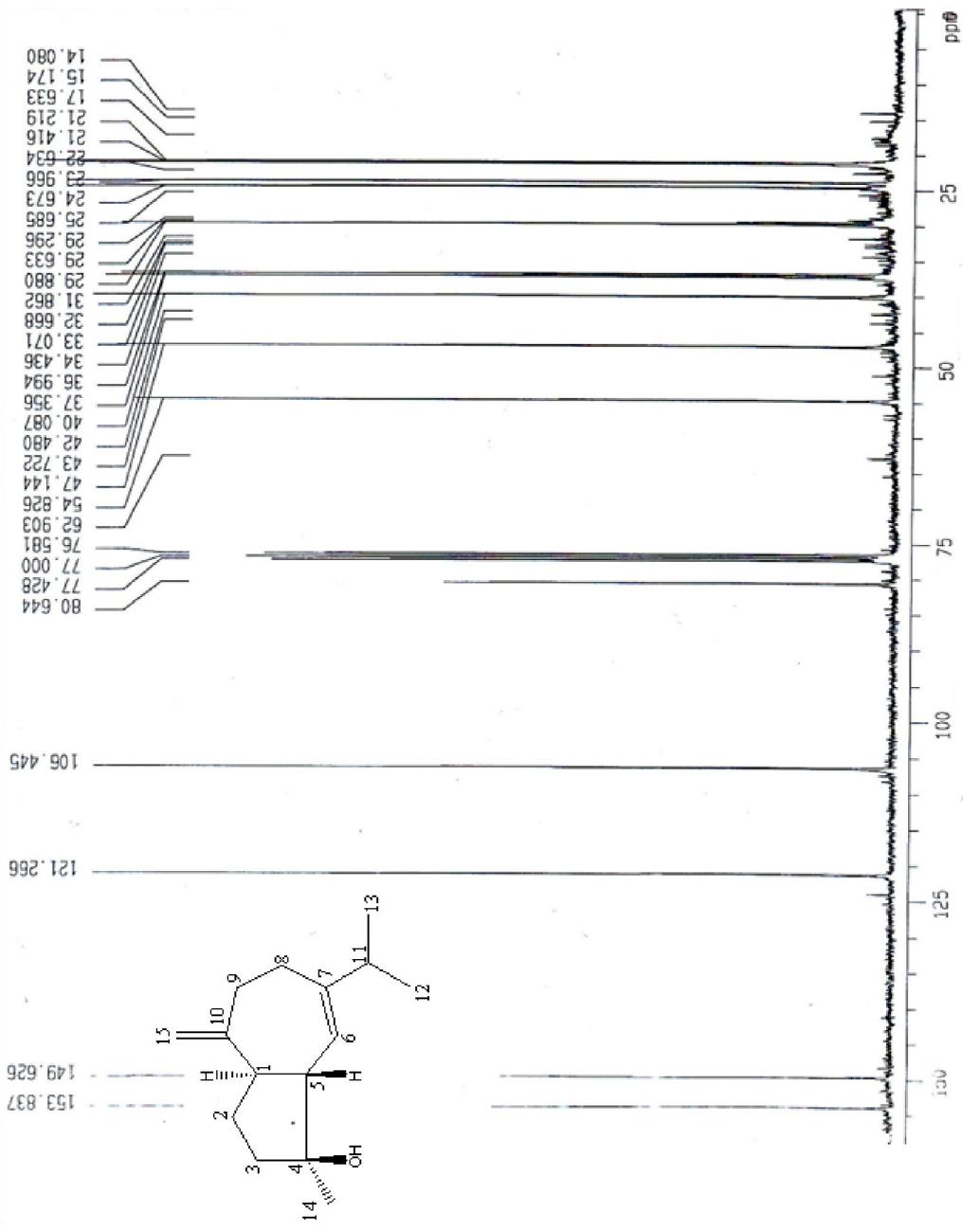


Fig. 15.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 3 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Fig. 16.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound 4 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

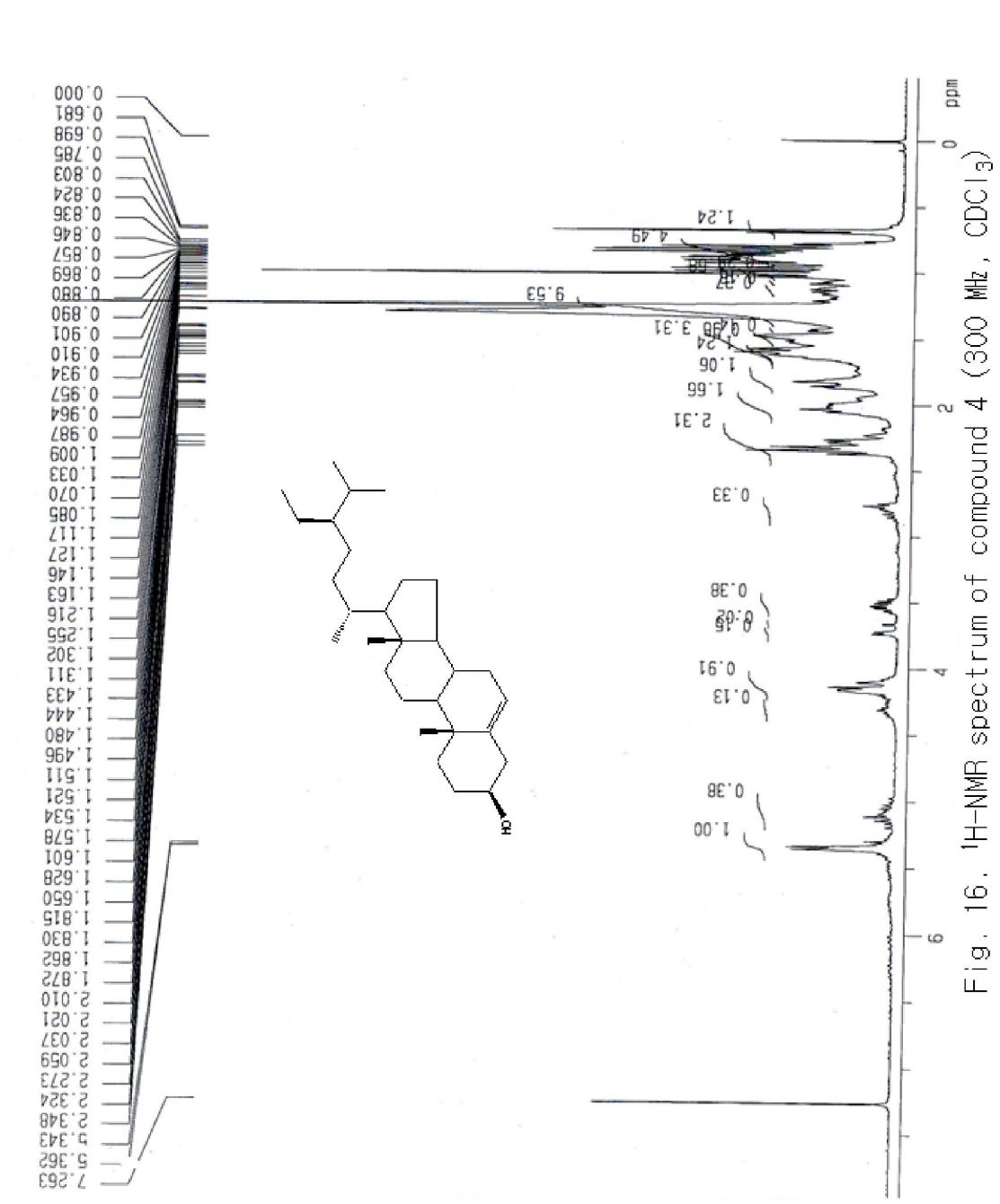
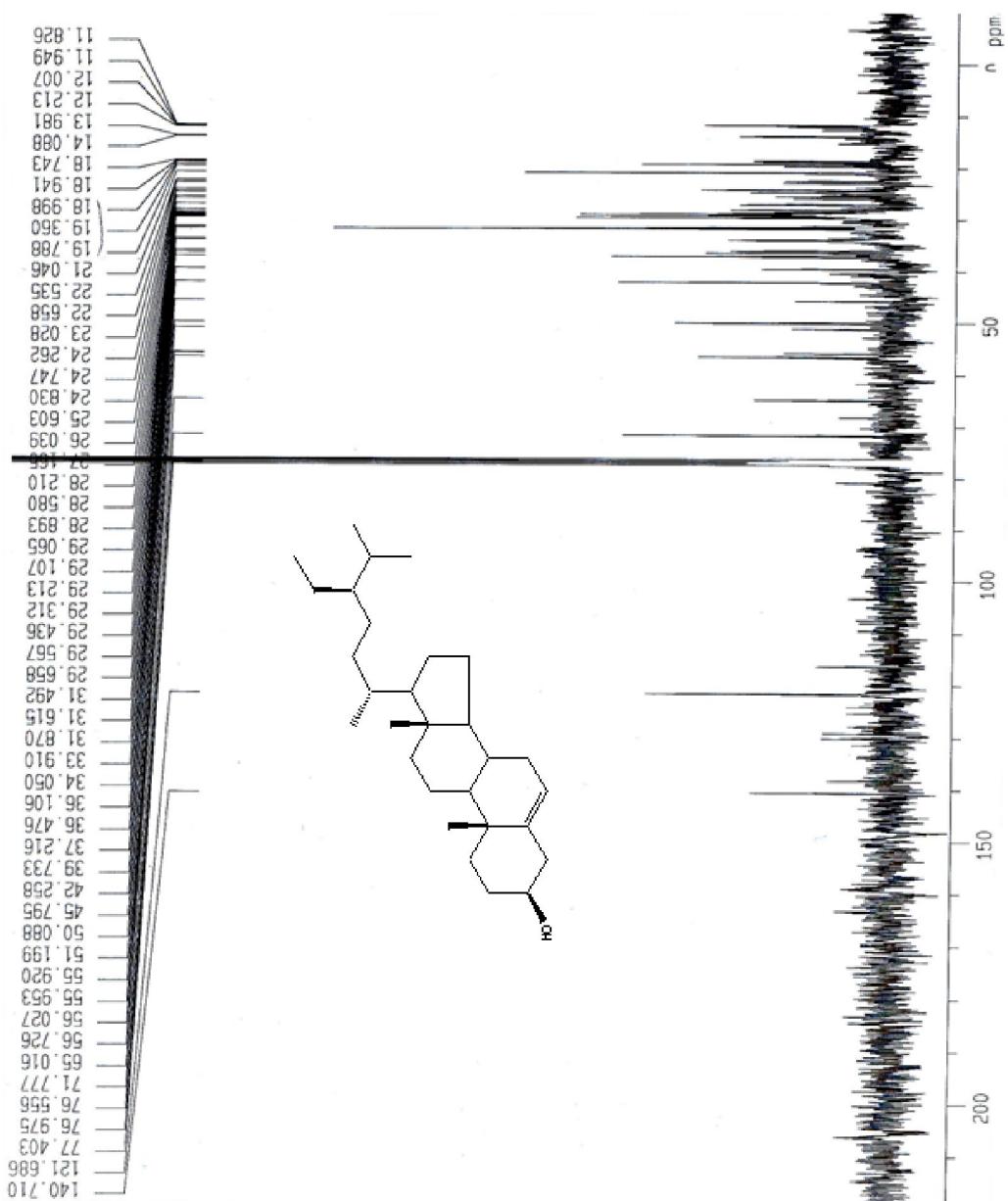


Fig. 17.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 4 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



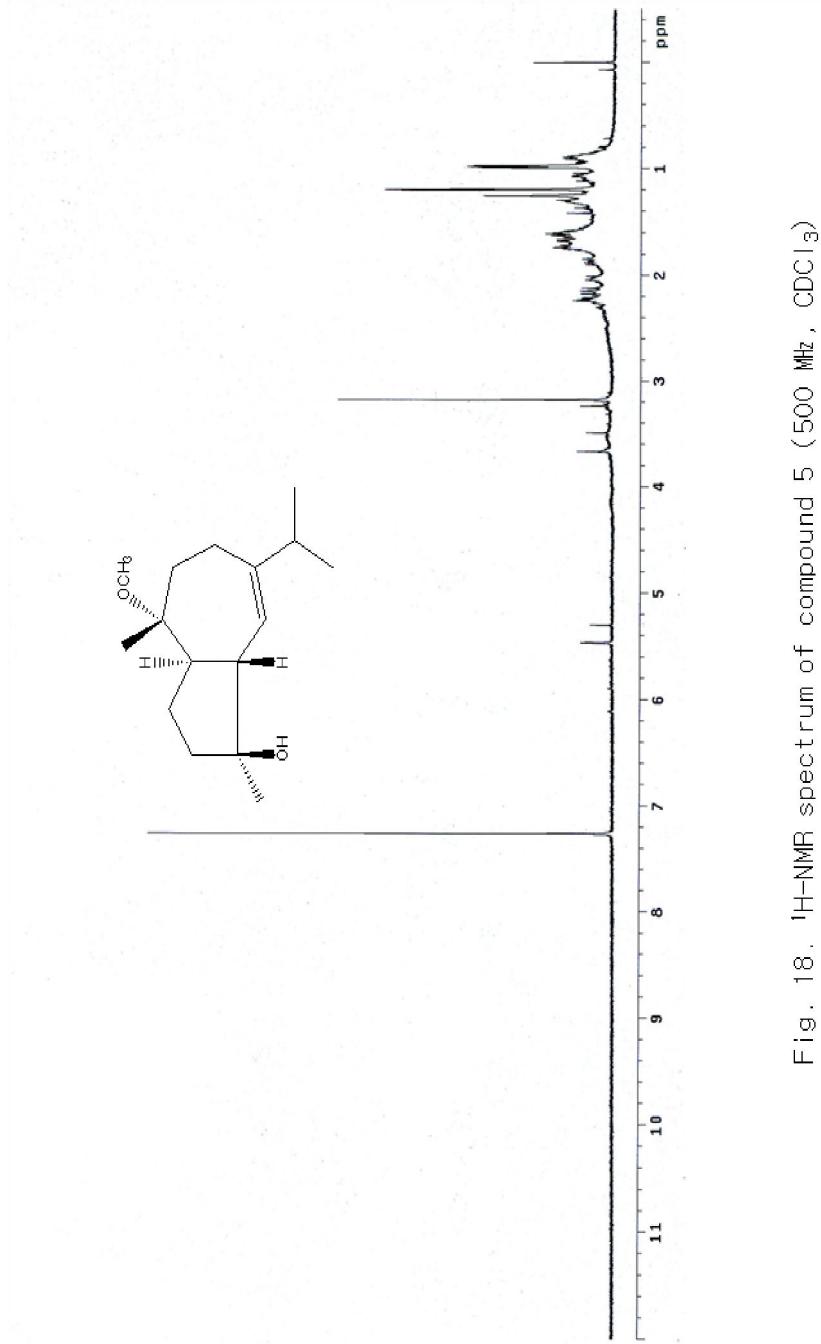


Fig. 18.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 5 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

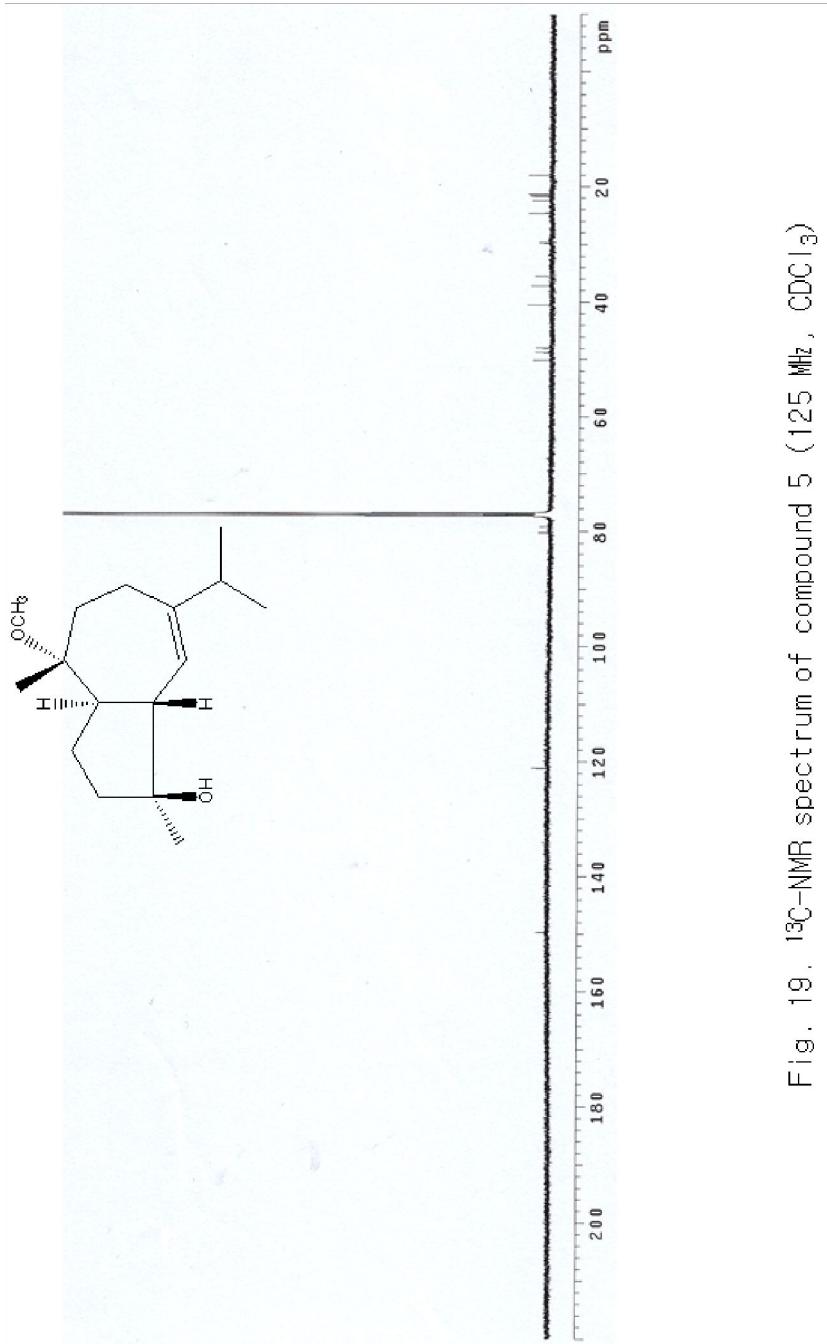


Fig. 19.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 5 (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

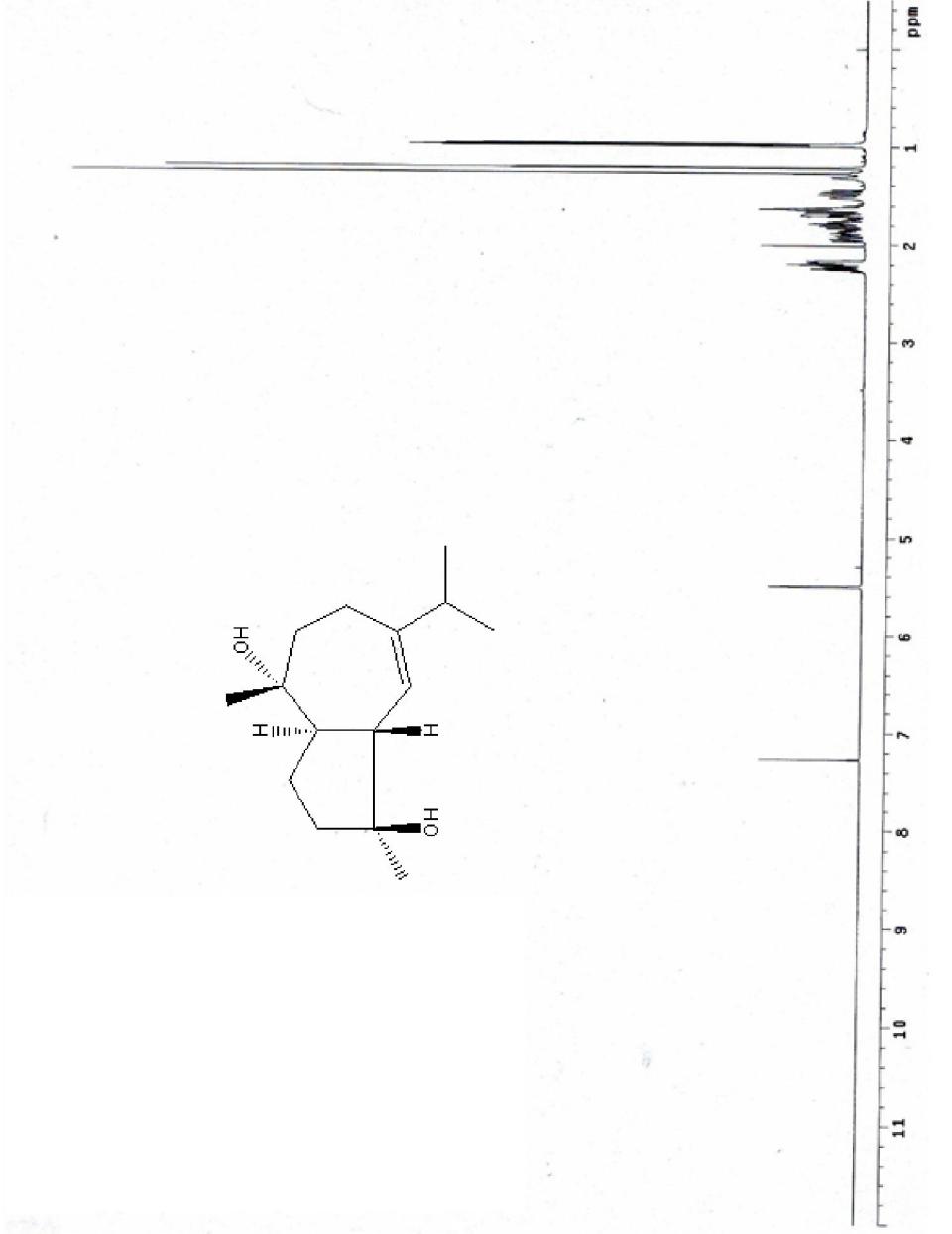


Fig. 20.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 6 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

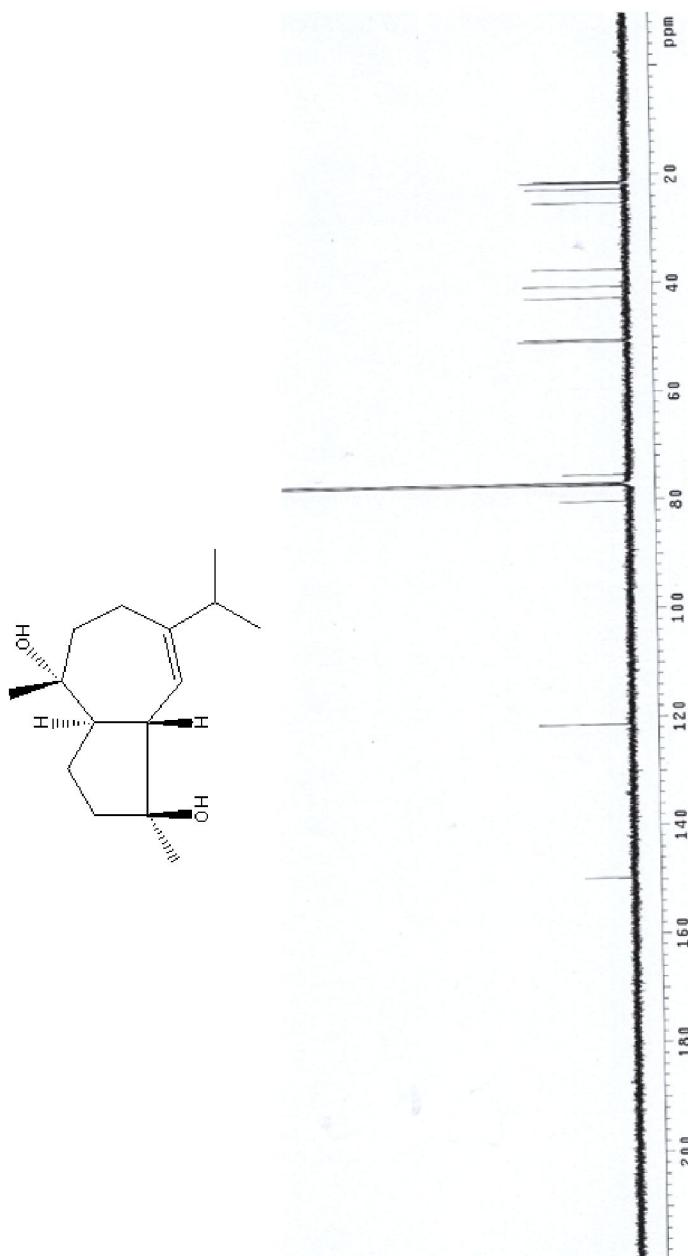


Fig. 21.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 6 (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

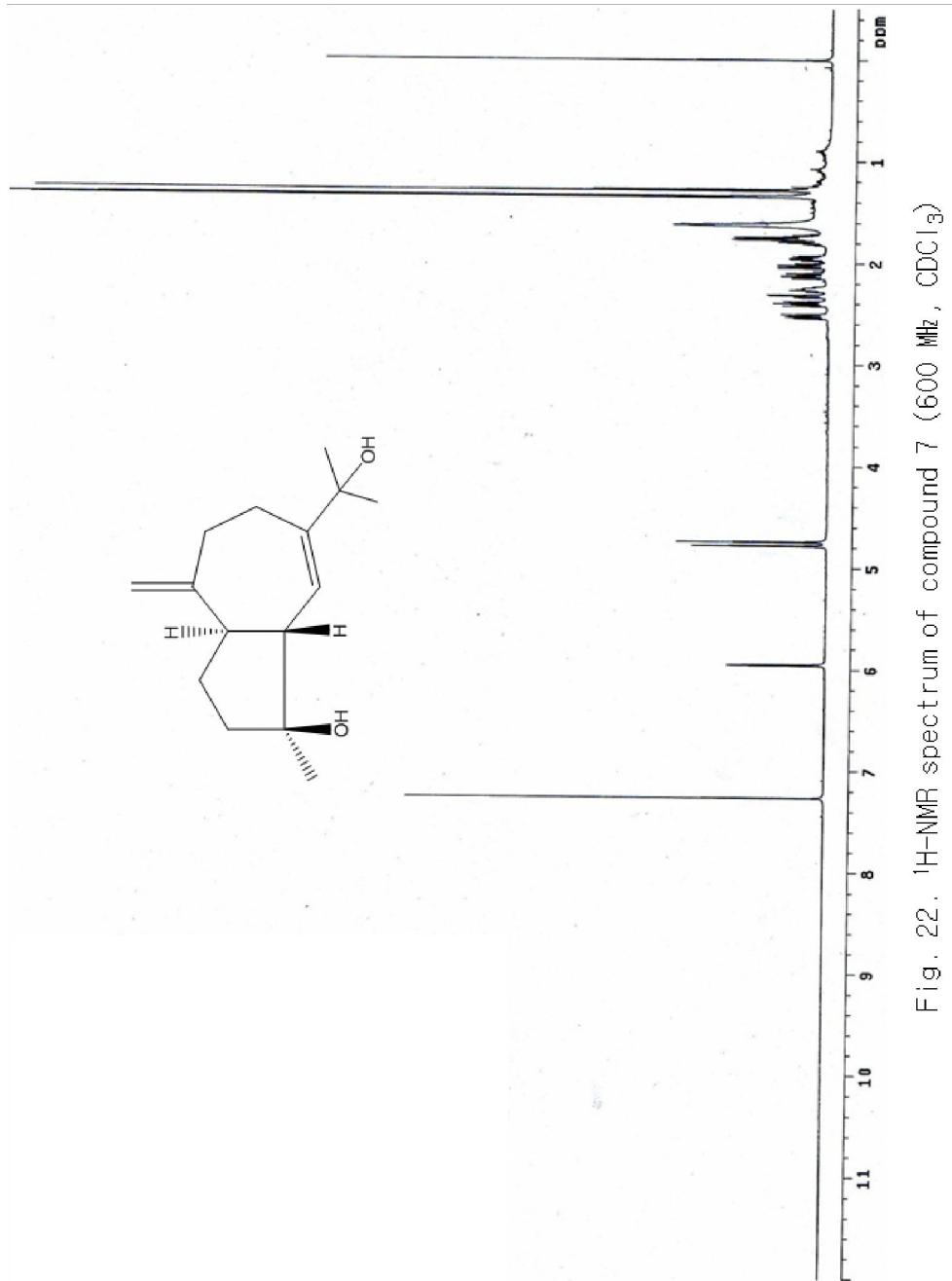
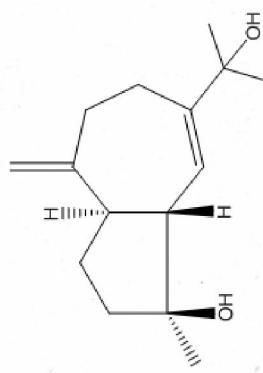


Fig. 22.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 7 (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

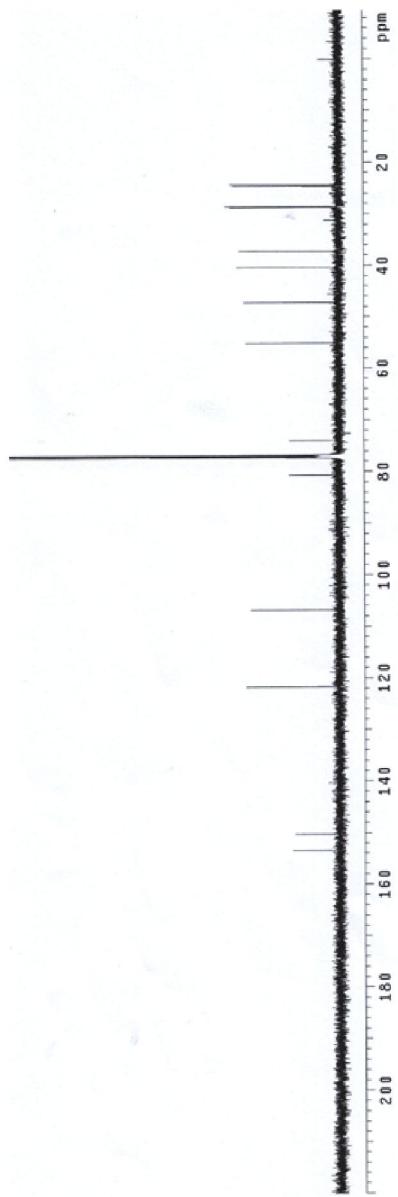
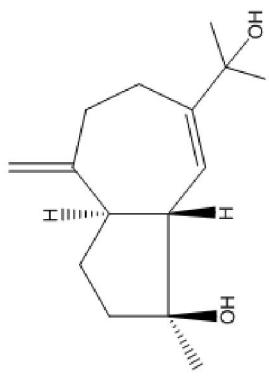


Fig. 23. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 7 (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

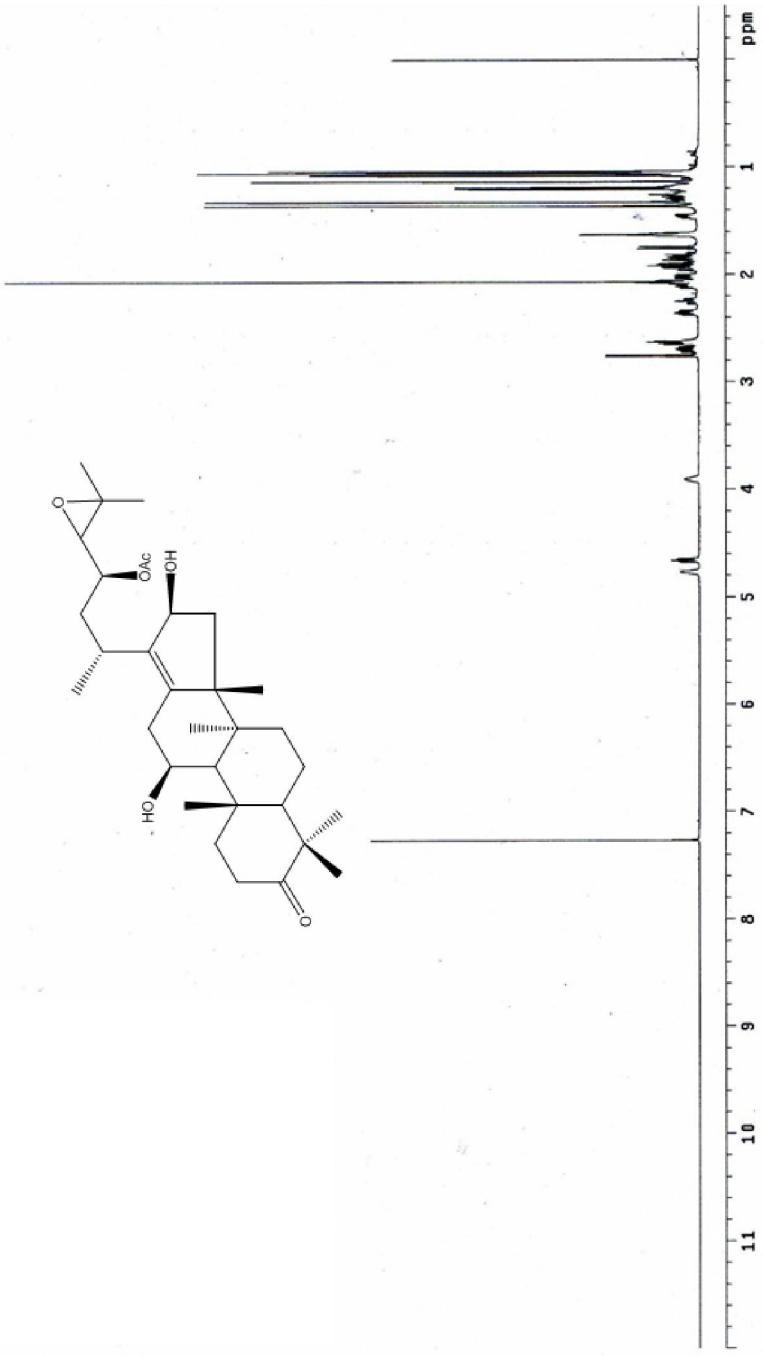


Fig. 24.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 8 (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

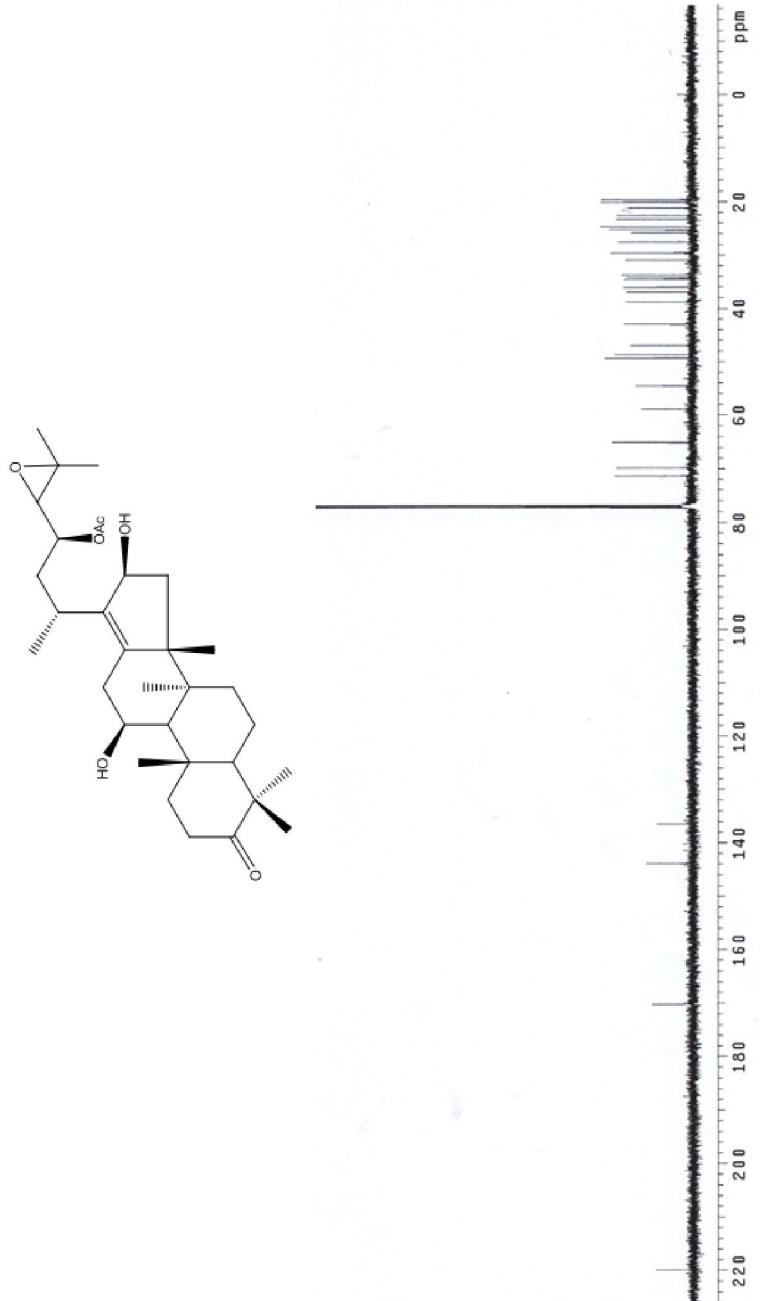
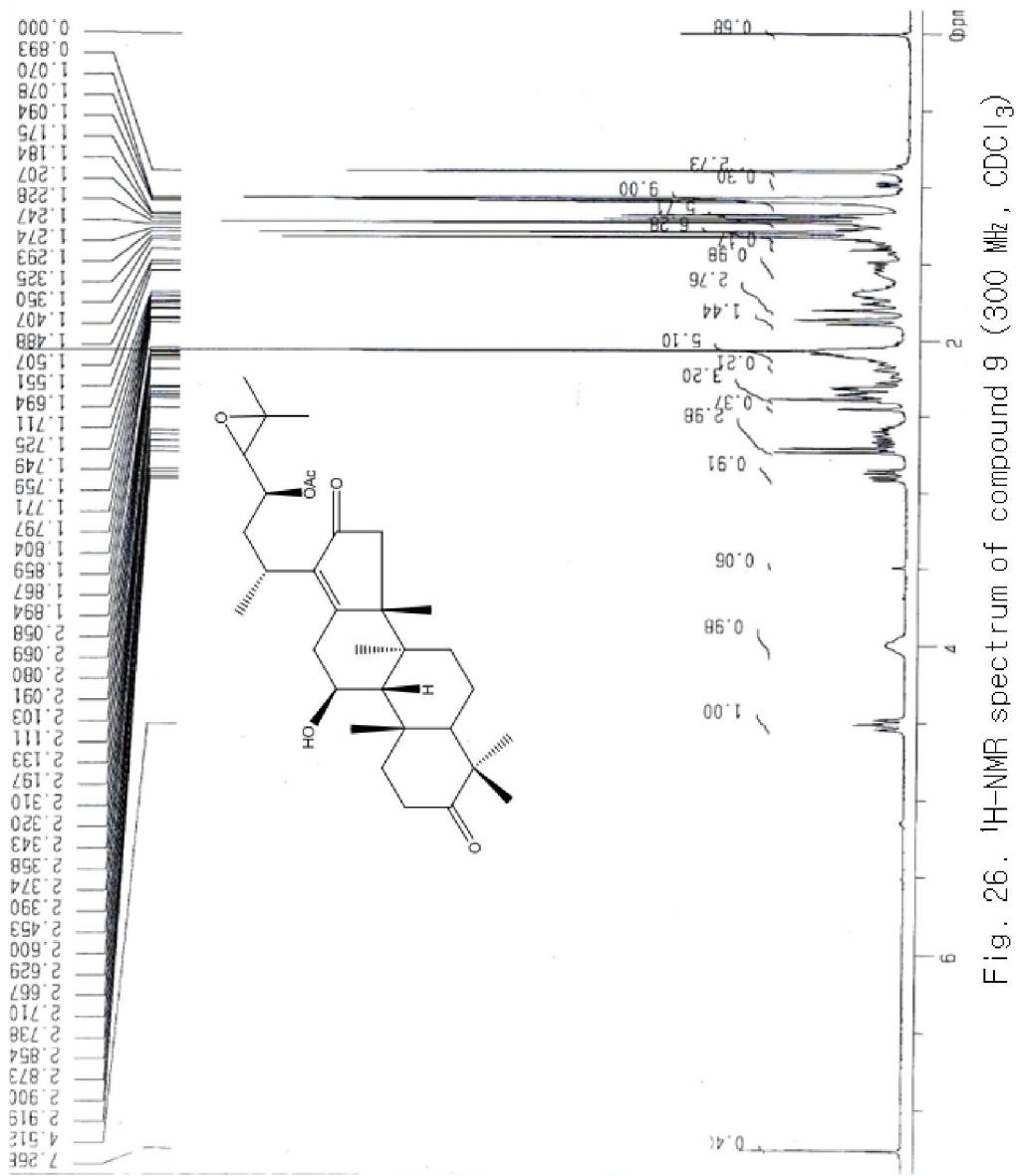


Fig. 25.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 8 (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Fig. 26.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound 9 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



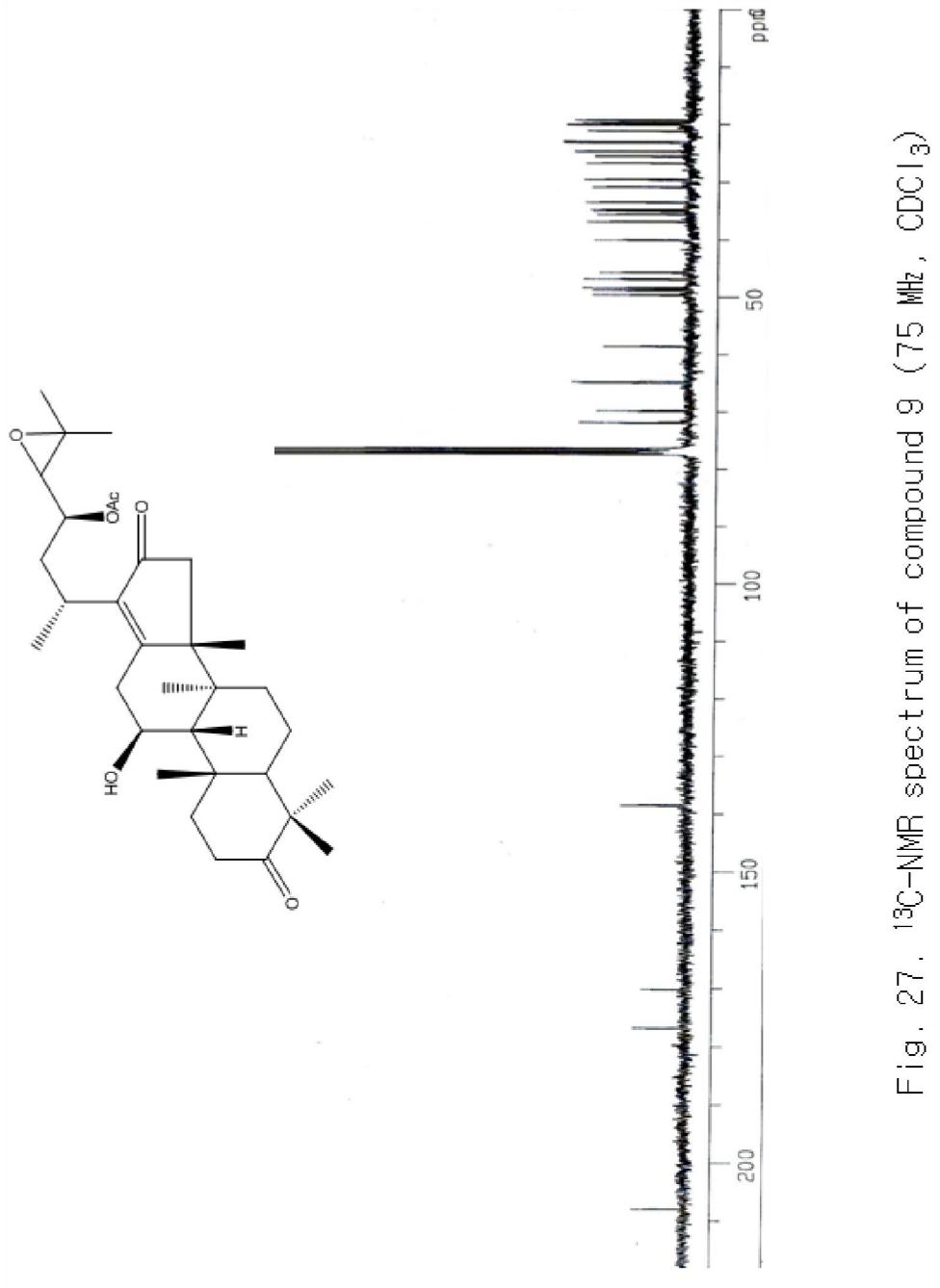
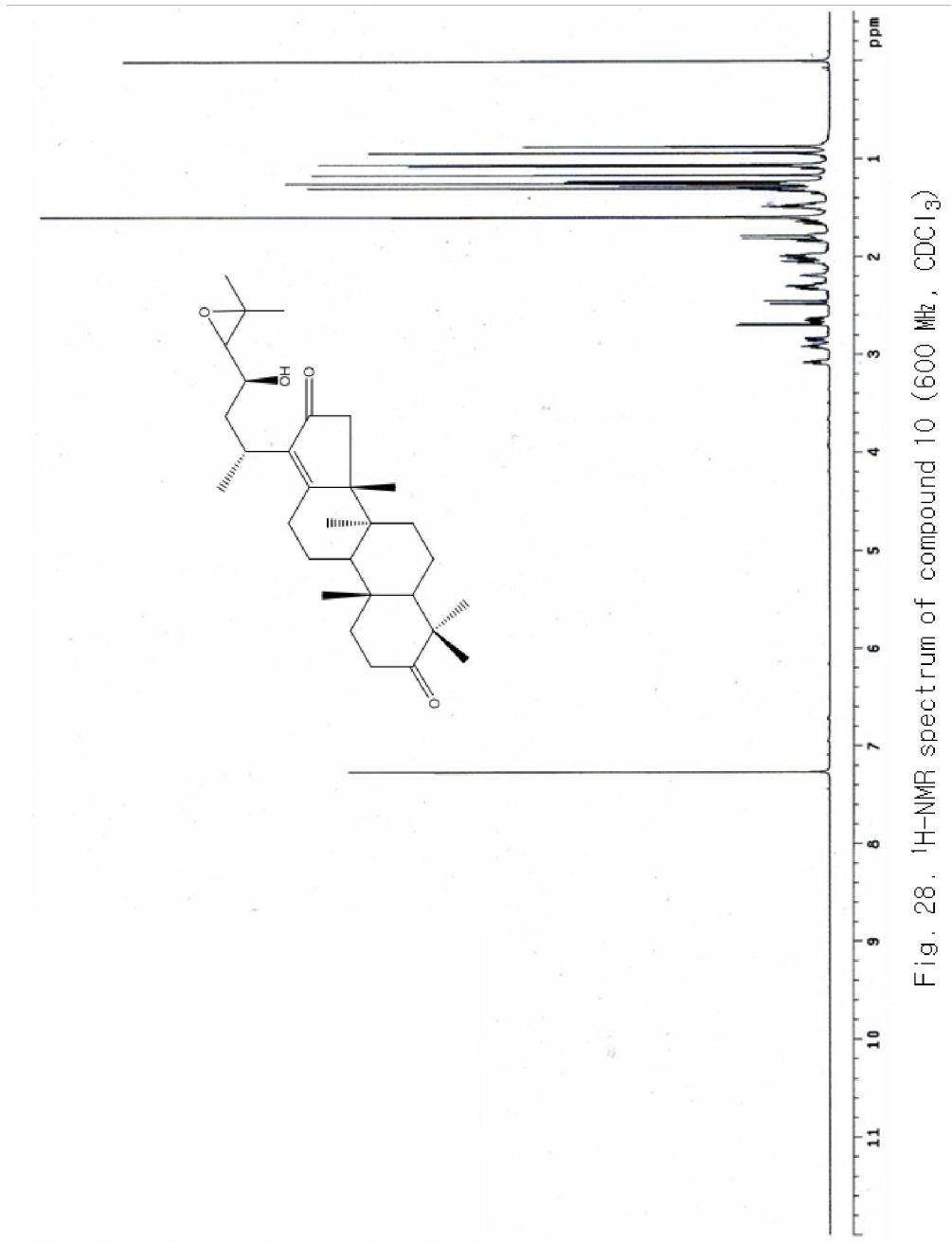


Fig. 27.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 9 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



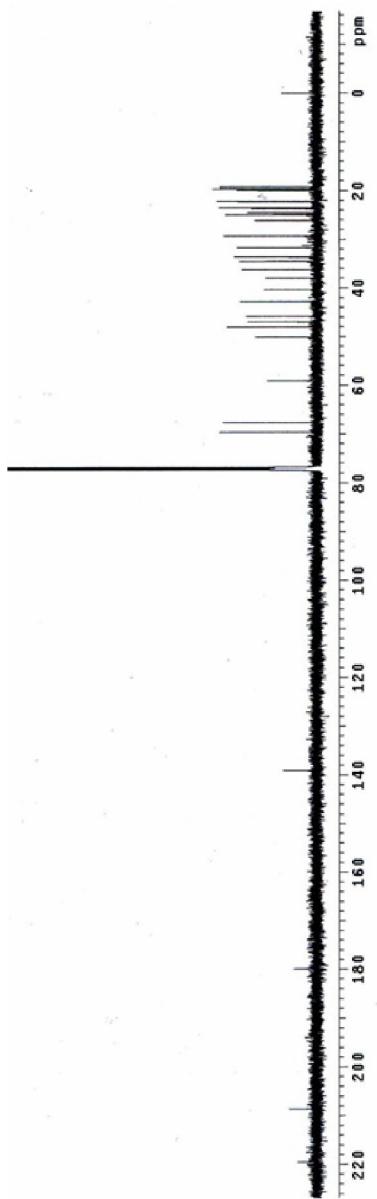
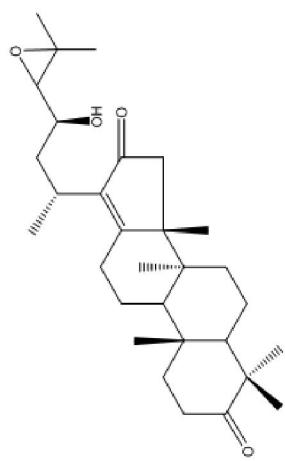


Fig. 29.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 10 (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

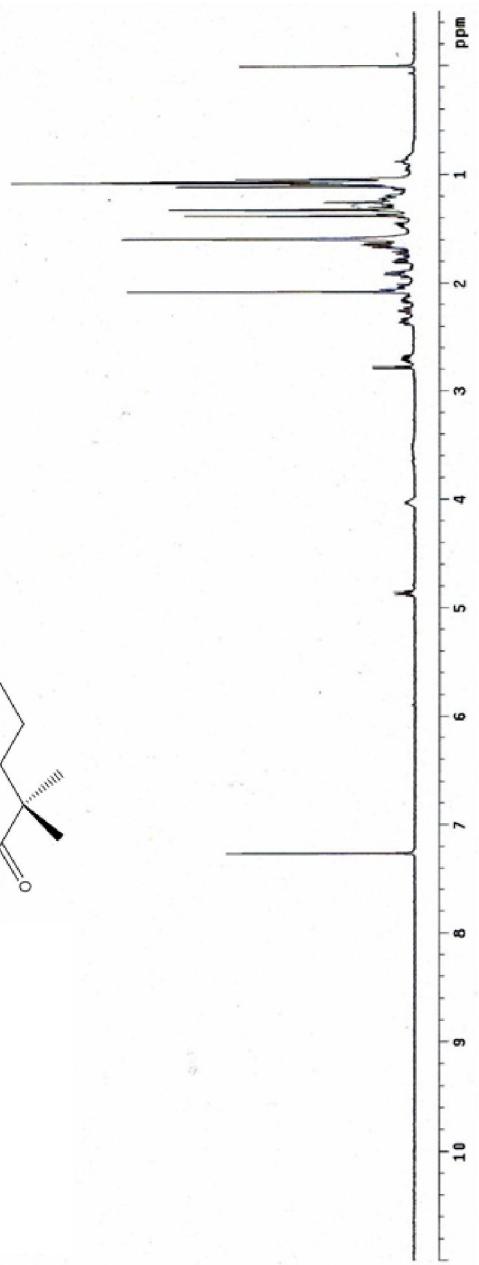
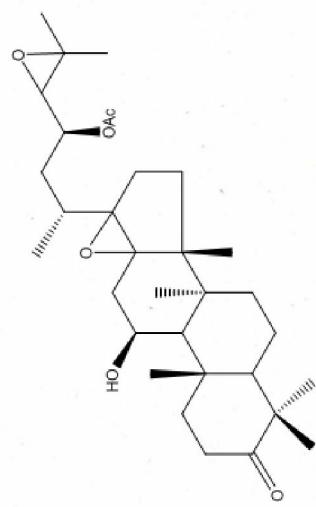


Fig. 30.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 11 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

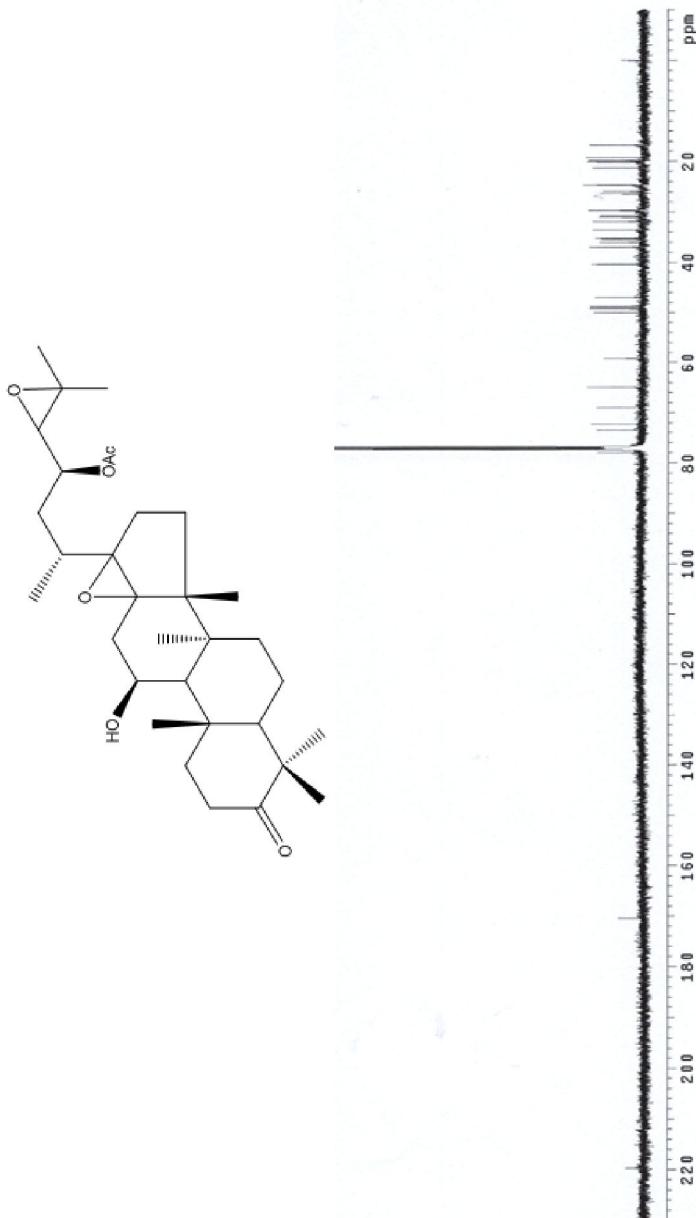


Fig. 31.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 11 (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

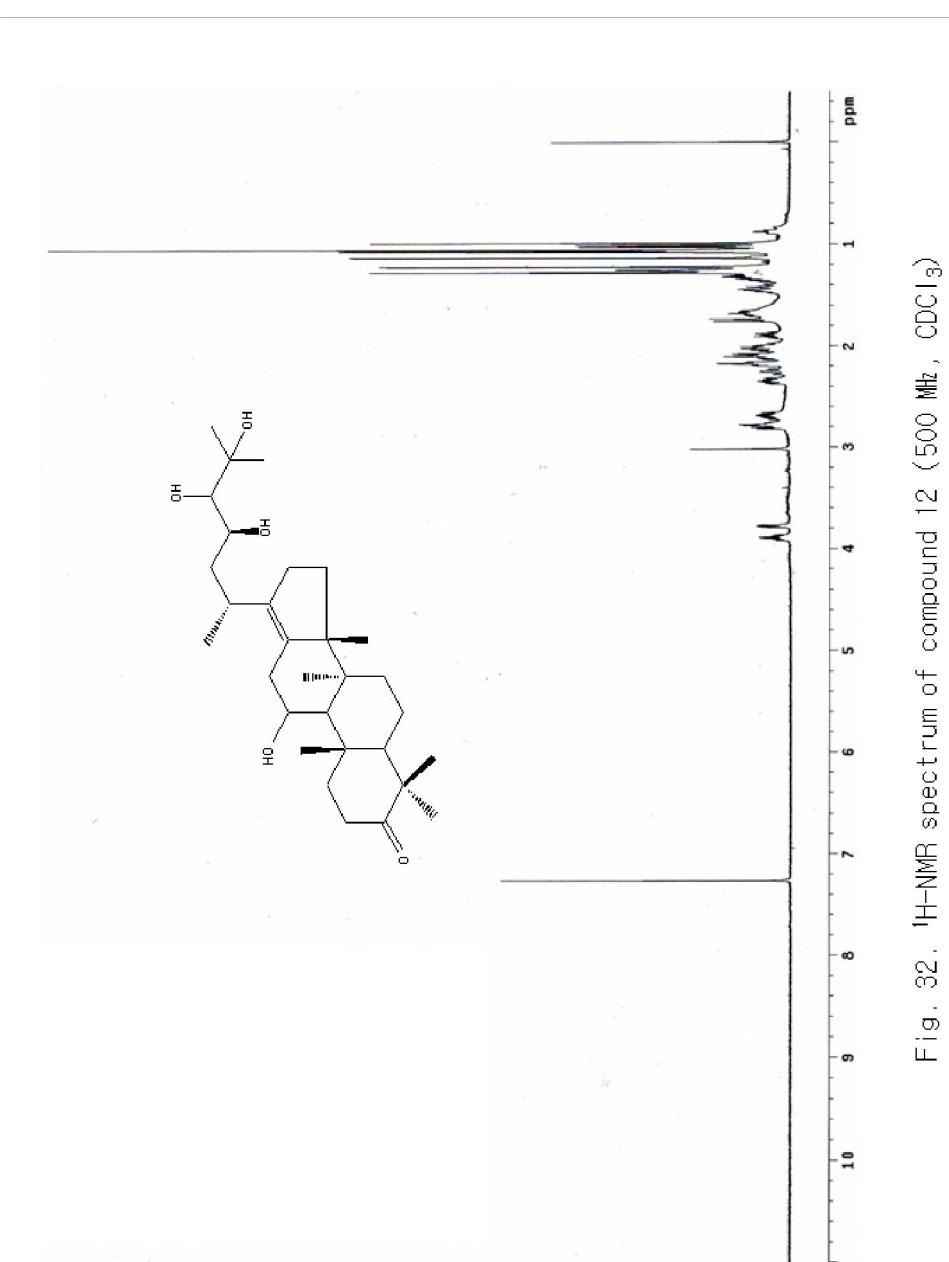
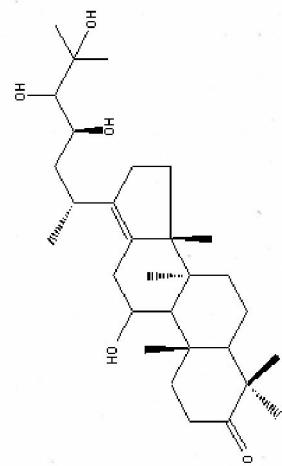


Fig. 32.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 12 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

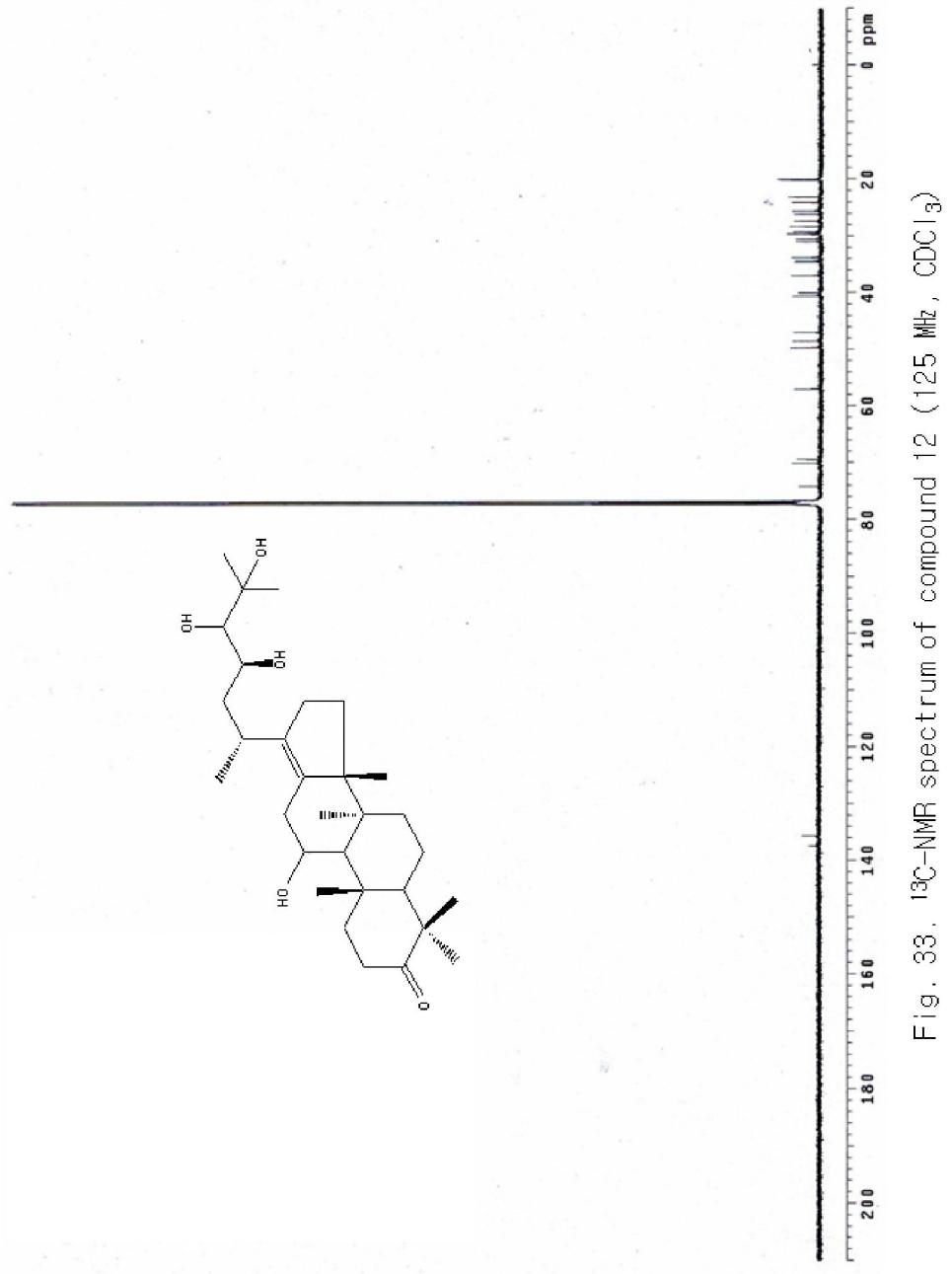


Fig. 33.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 12 ( $125\text{ MHz, } \text{CDCl}_3$ )

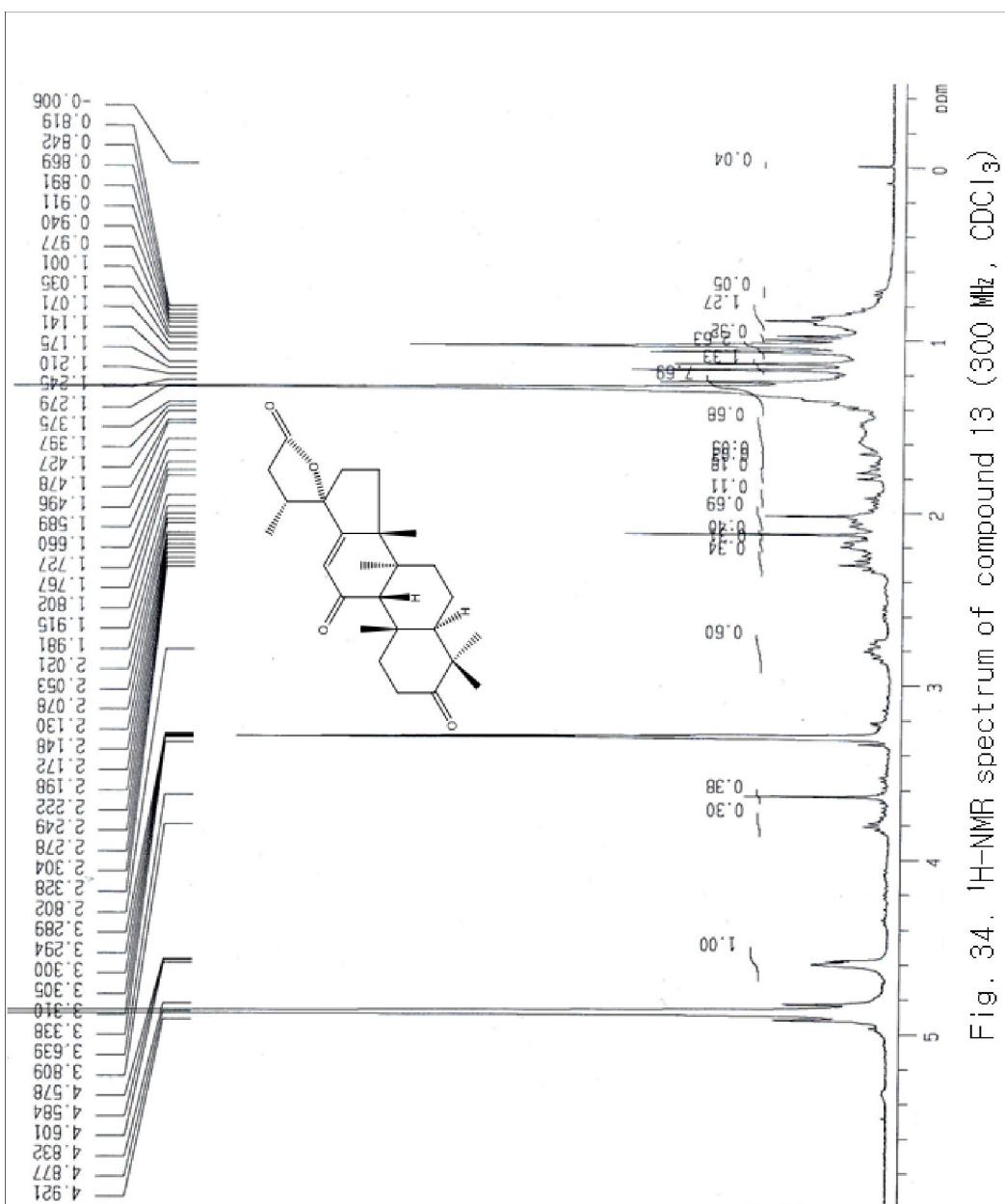


Fig. 34. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 13 (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

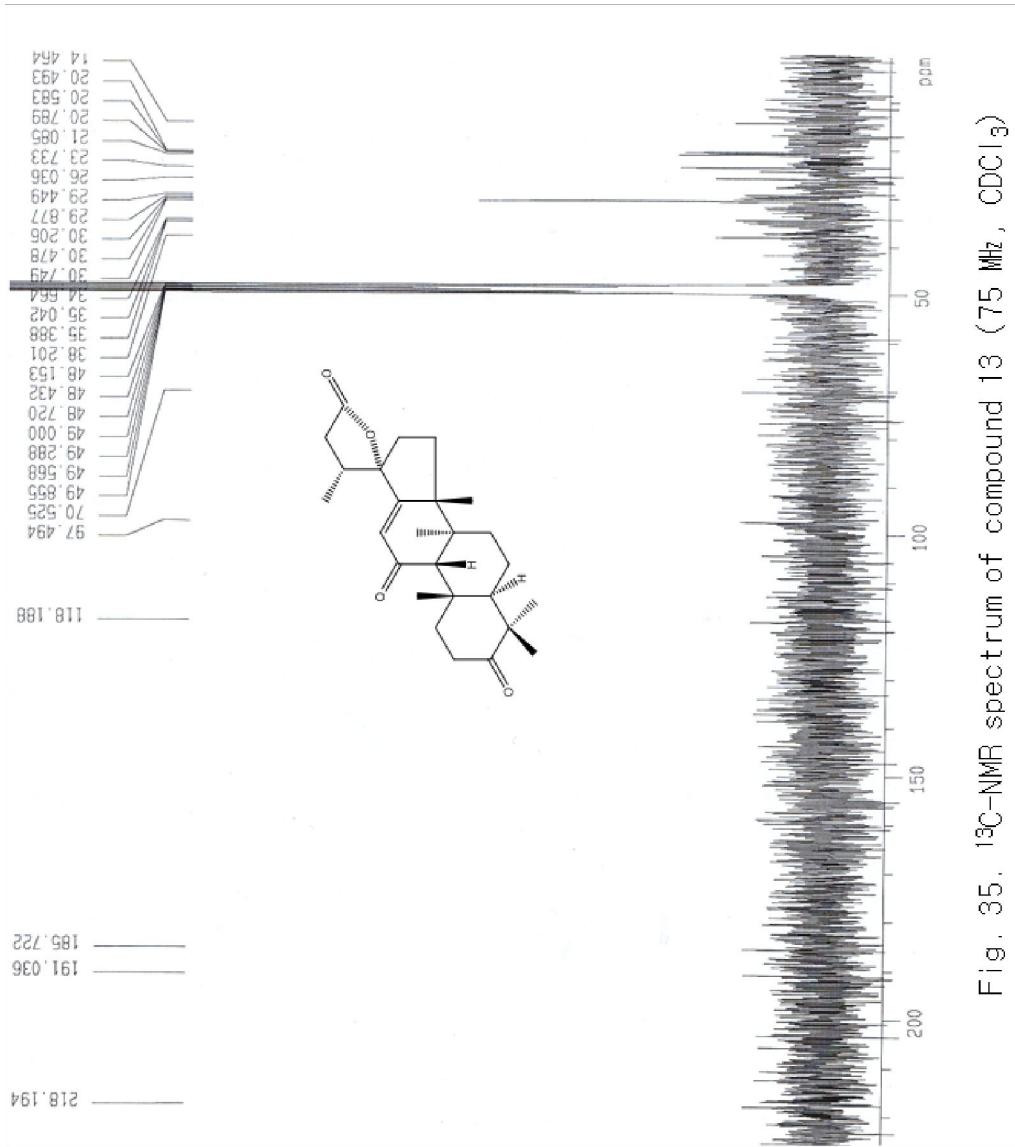


Fig. 35.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 13 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

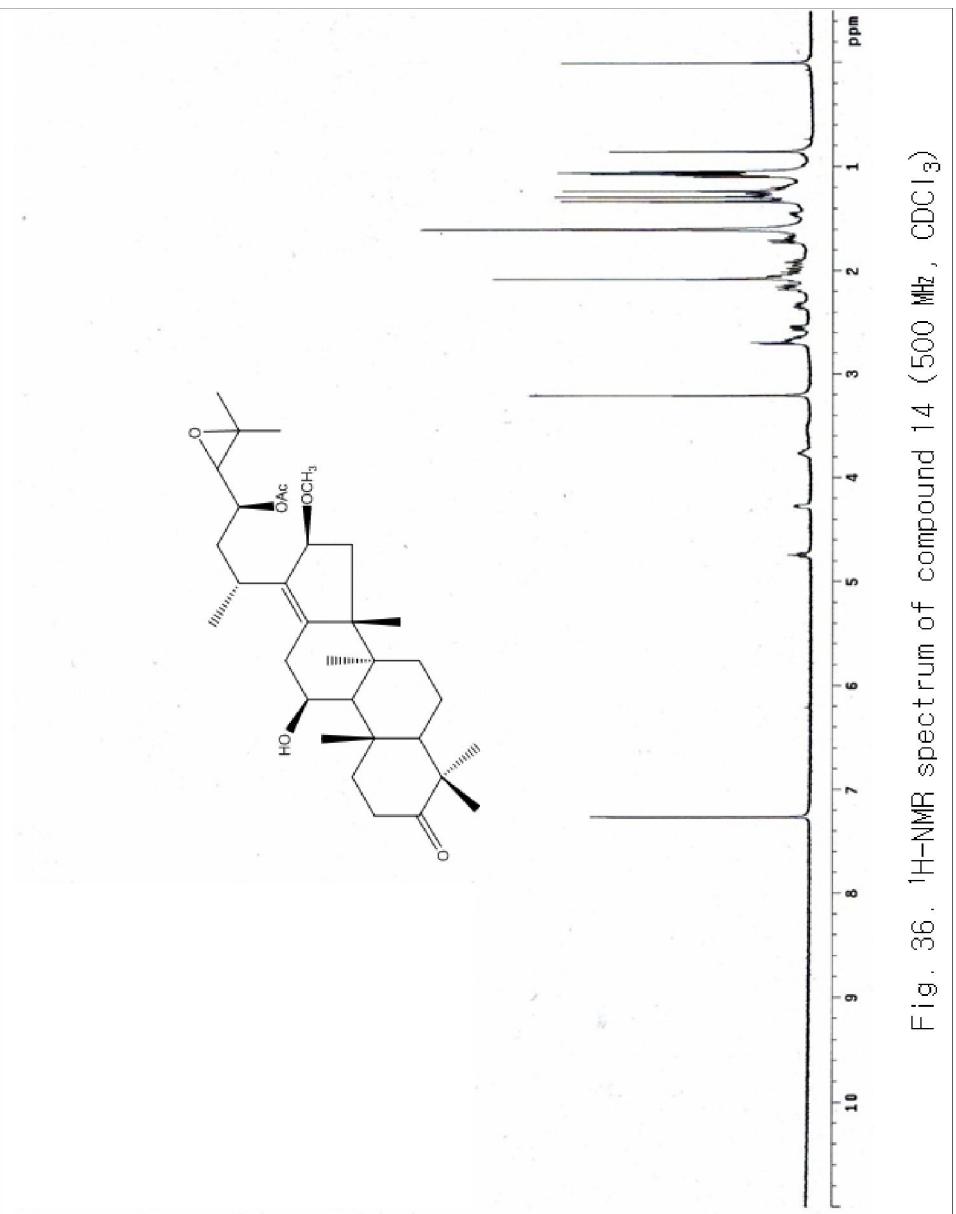


Fig. 36.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 14 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

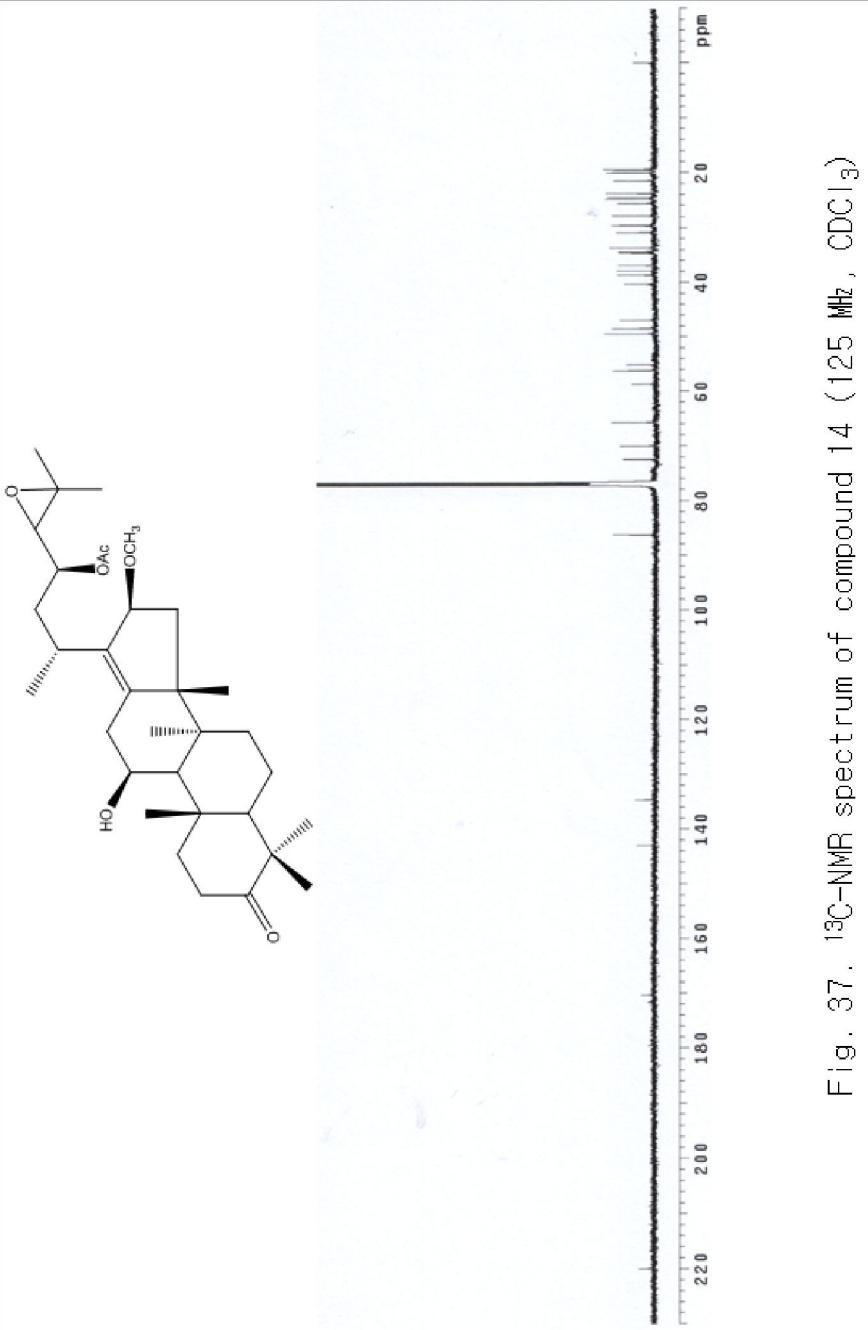


Fig. 37.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 14 (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Fig. 38.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound 15 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



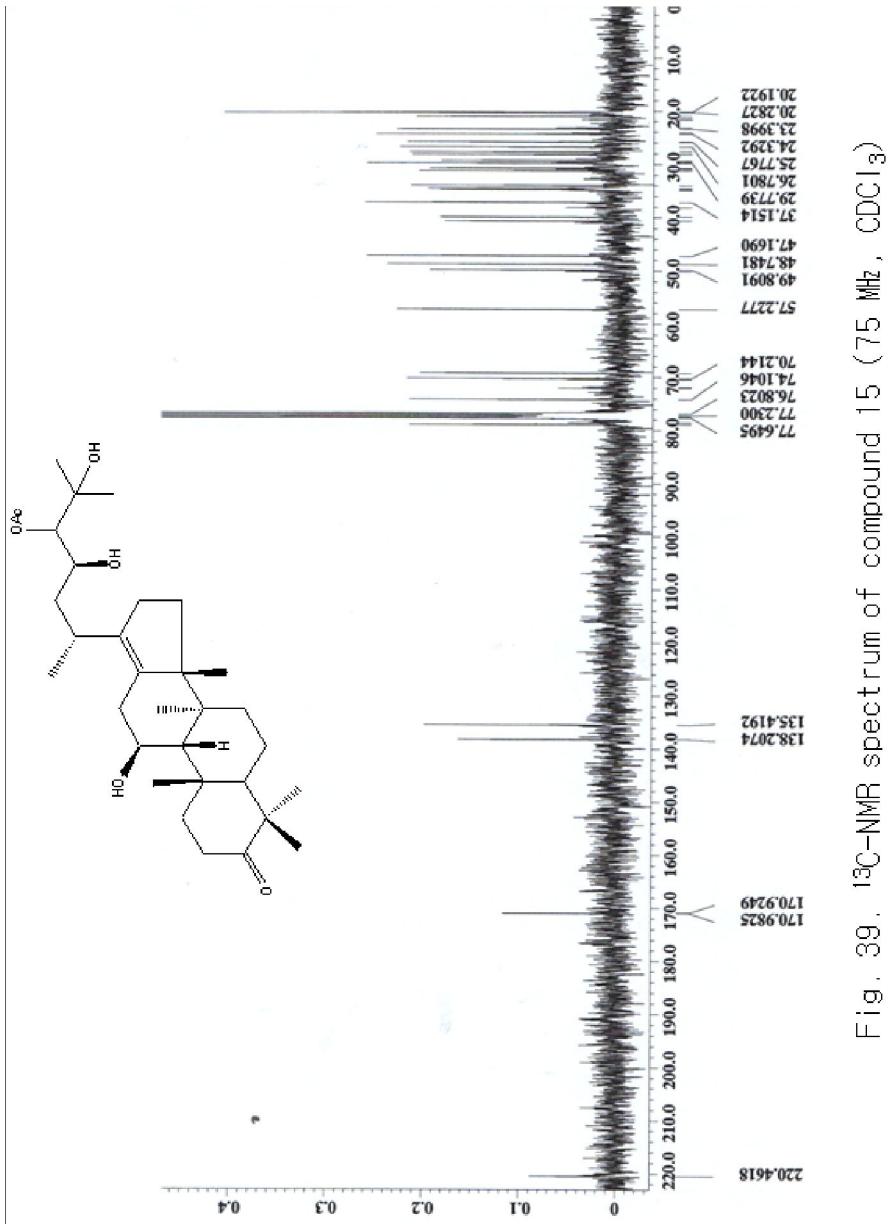


Fig. 39.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 15 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

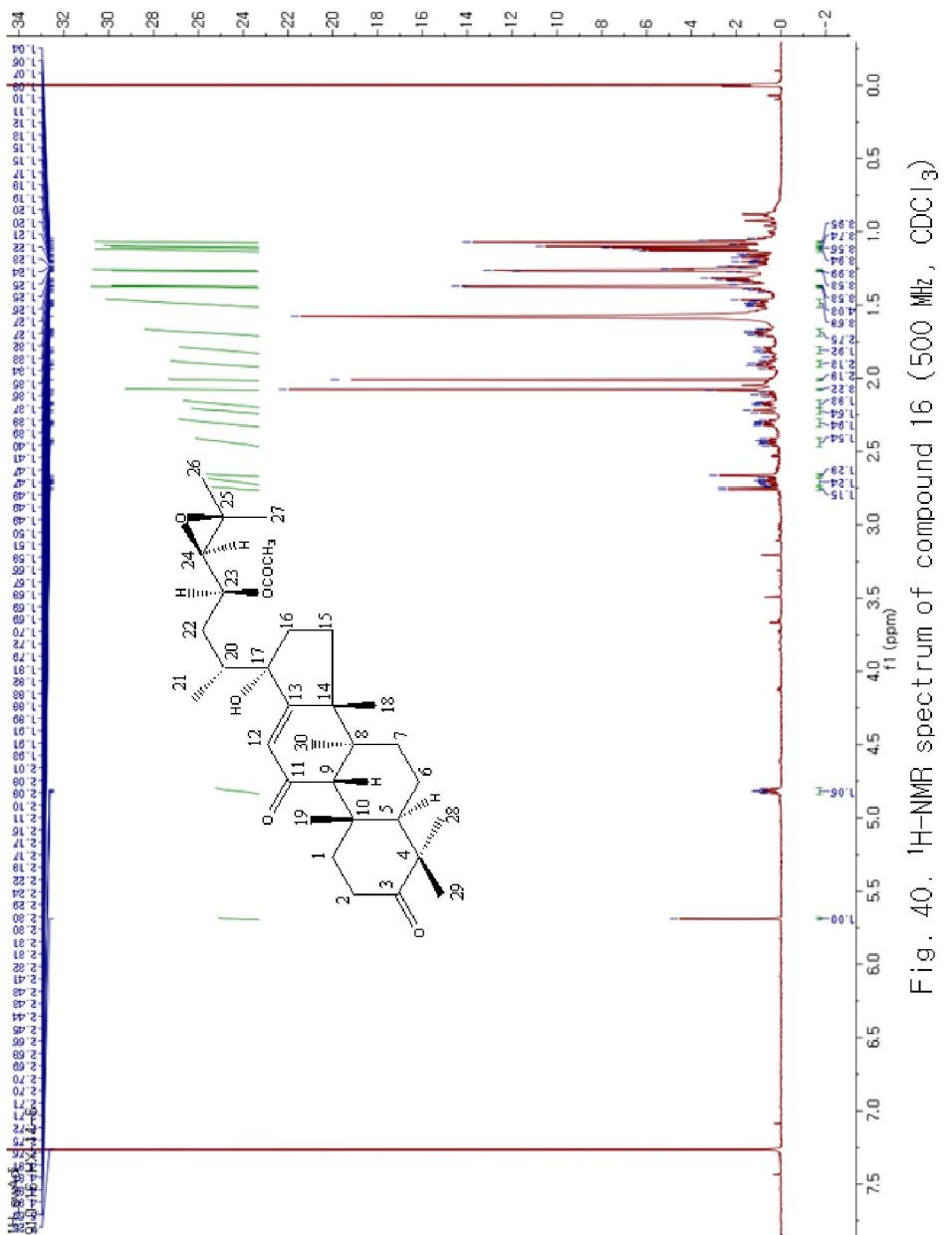
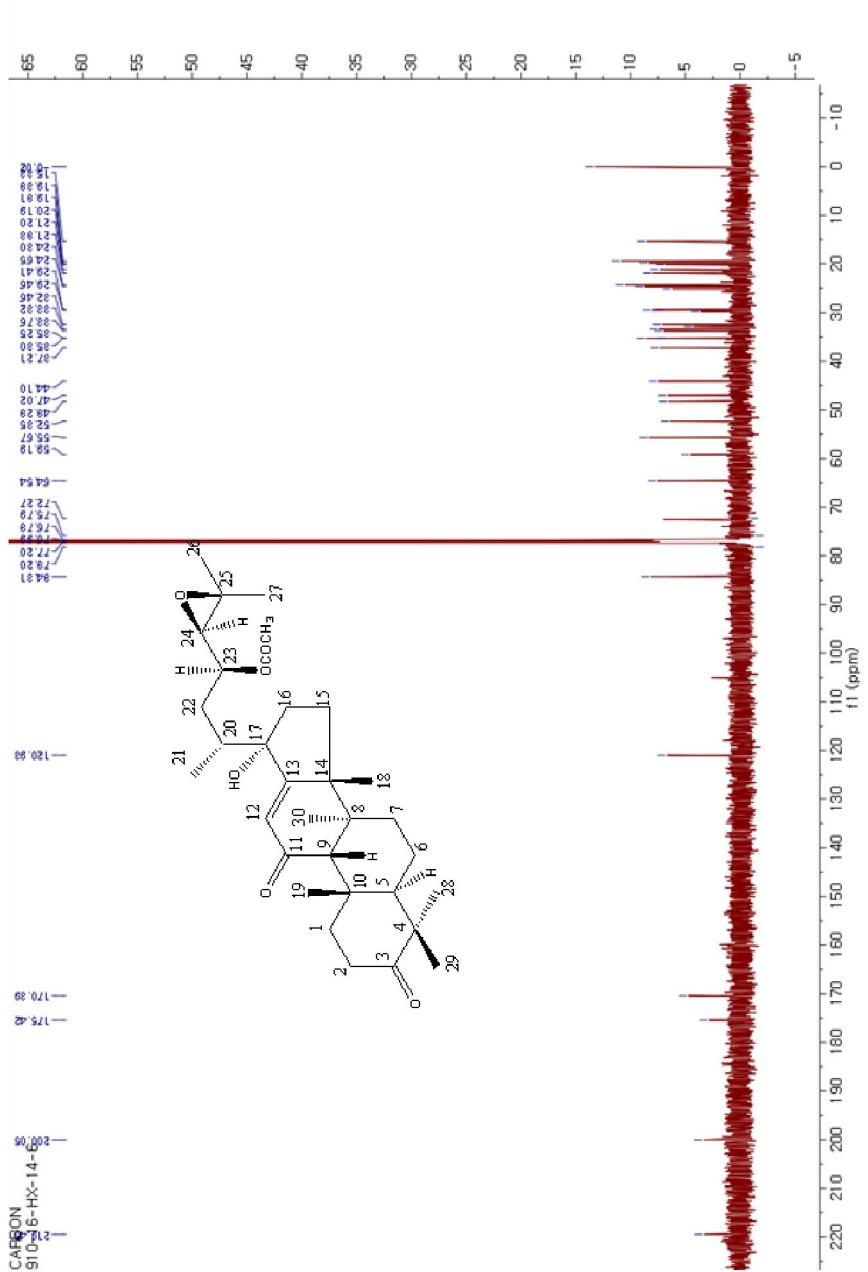


Fig. 40.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 16 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



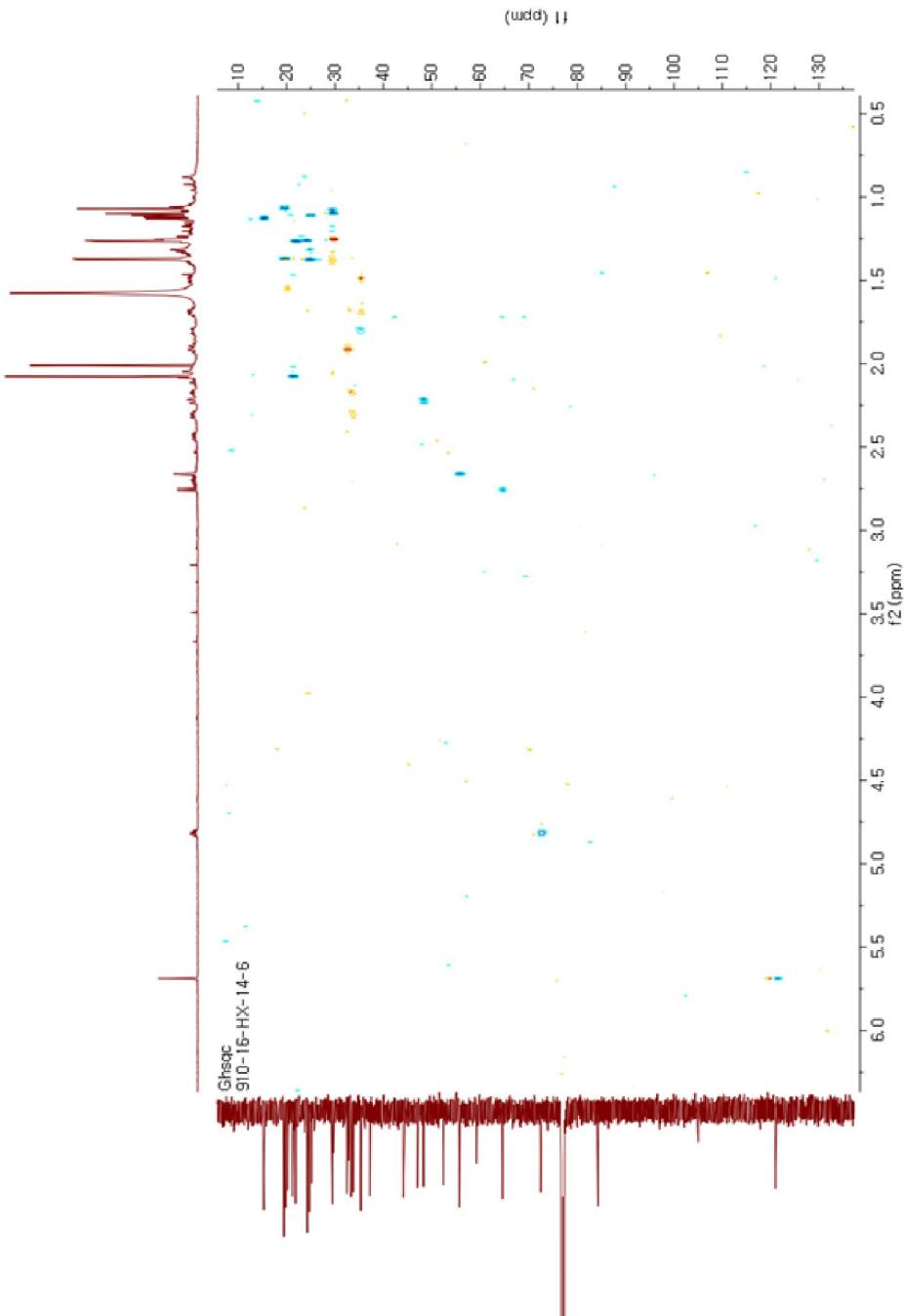


Fig. 42. HSQC spectrum of compound 16

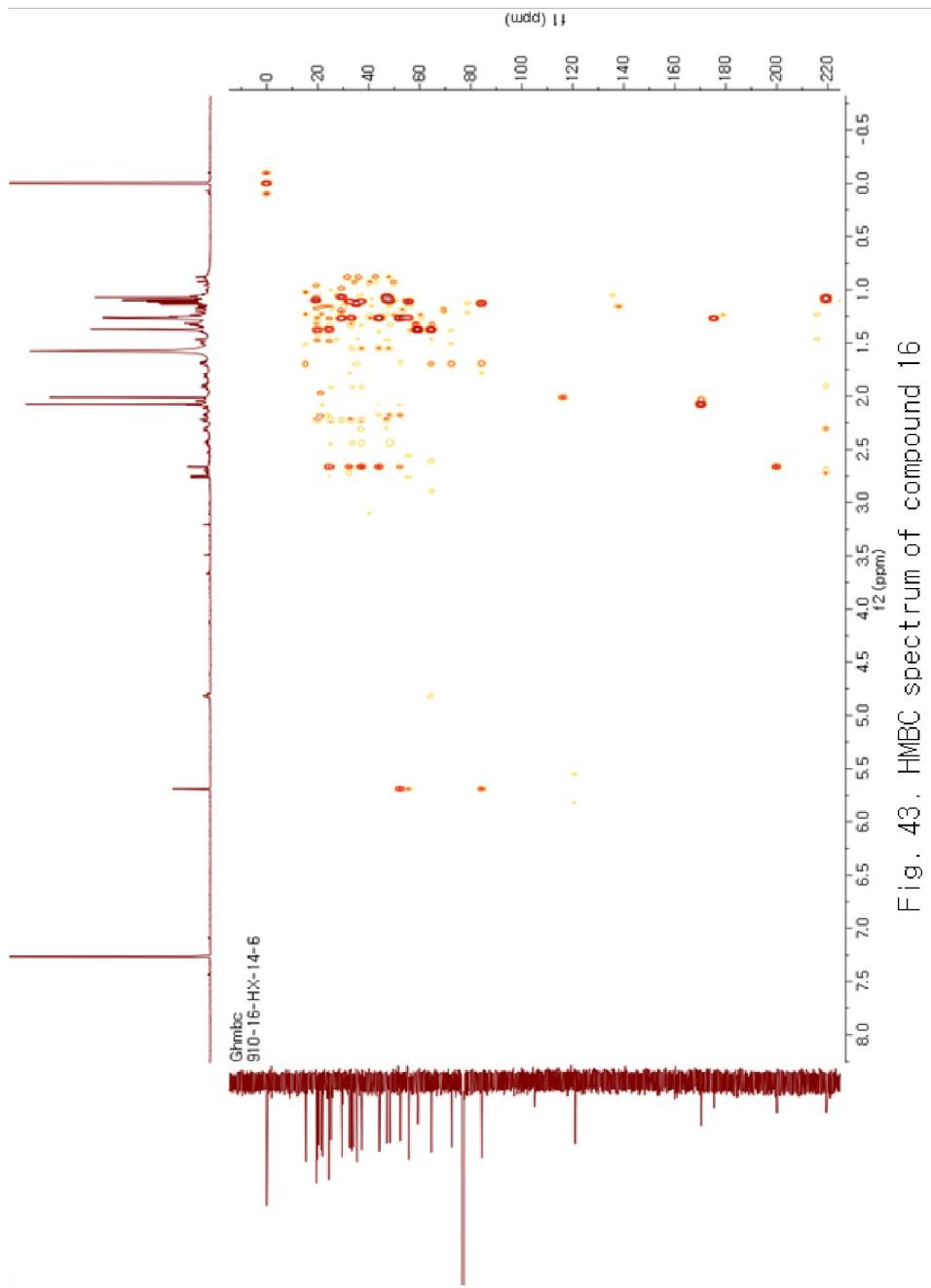


Fig. 43. HMBC spectrum of compound 16

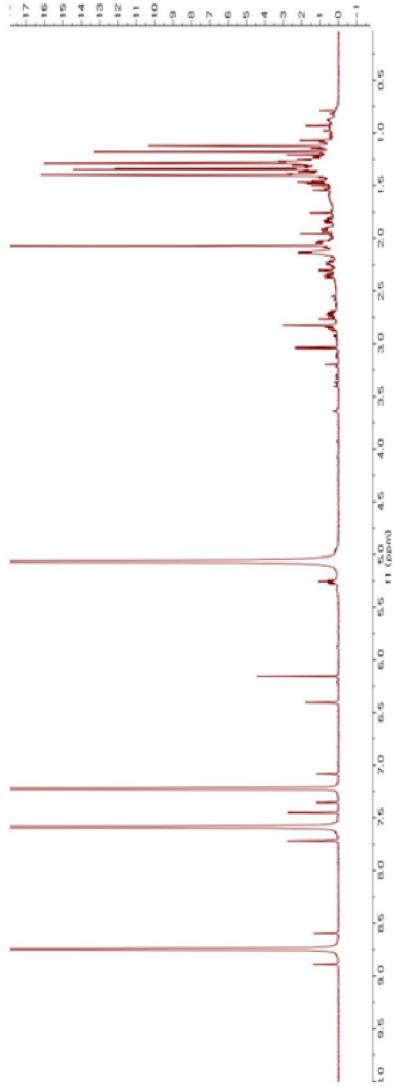


Fig. 44. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 16 (Pyridine-d5, 600MHz)

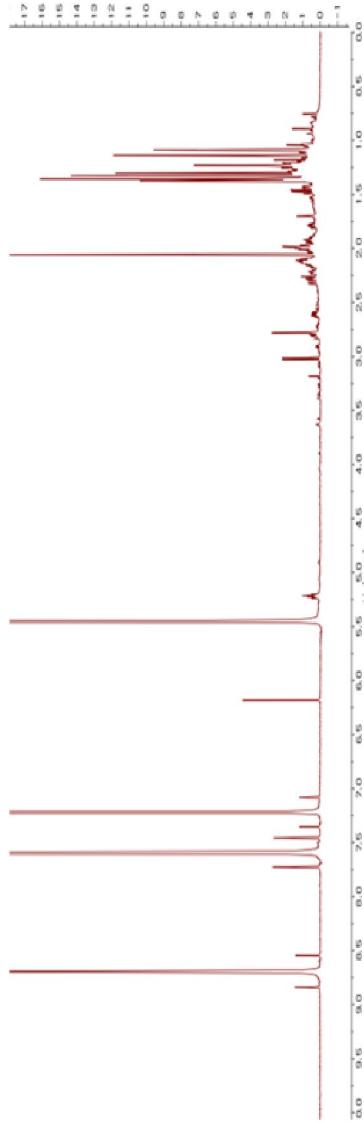


Fig. 45. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 16 (Pyridine-d5 + D<sub>2</sub>O, 600MHz)

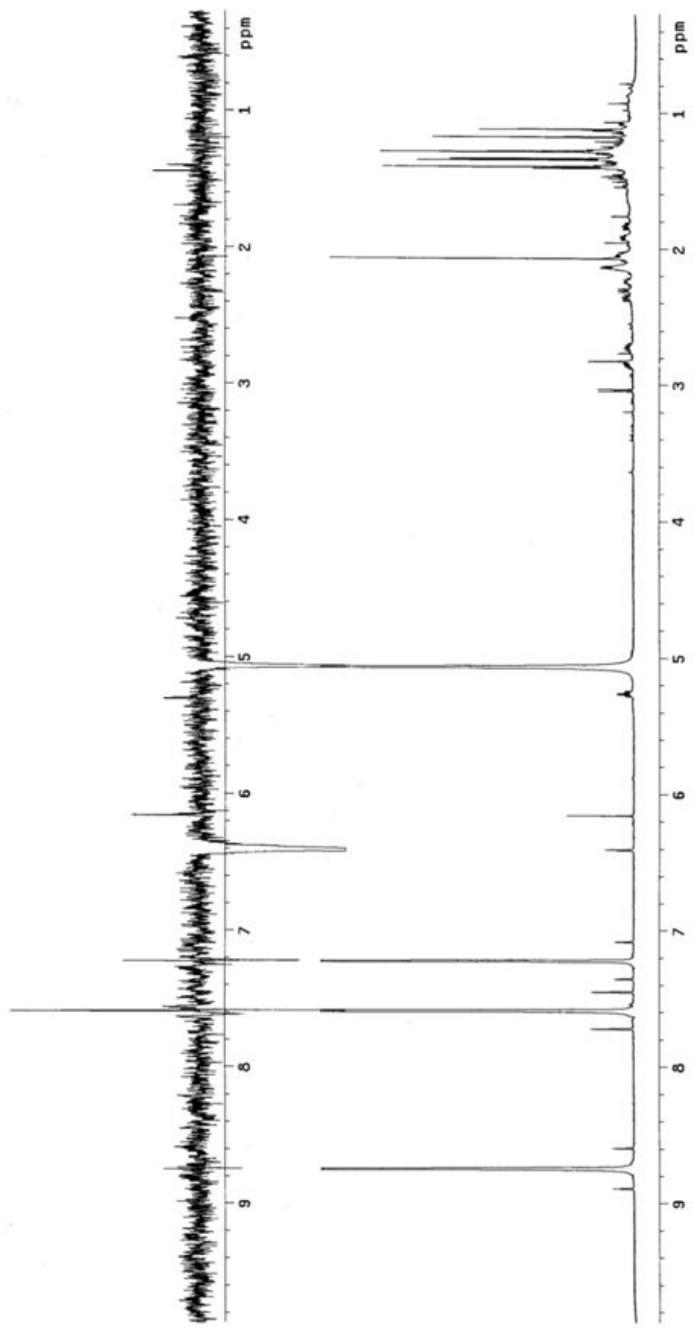


Fig. 46. NOE spectrum of compound 16  $\delta$  6.40 (OH-17)

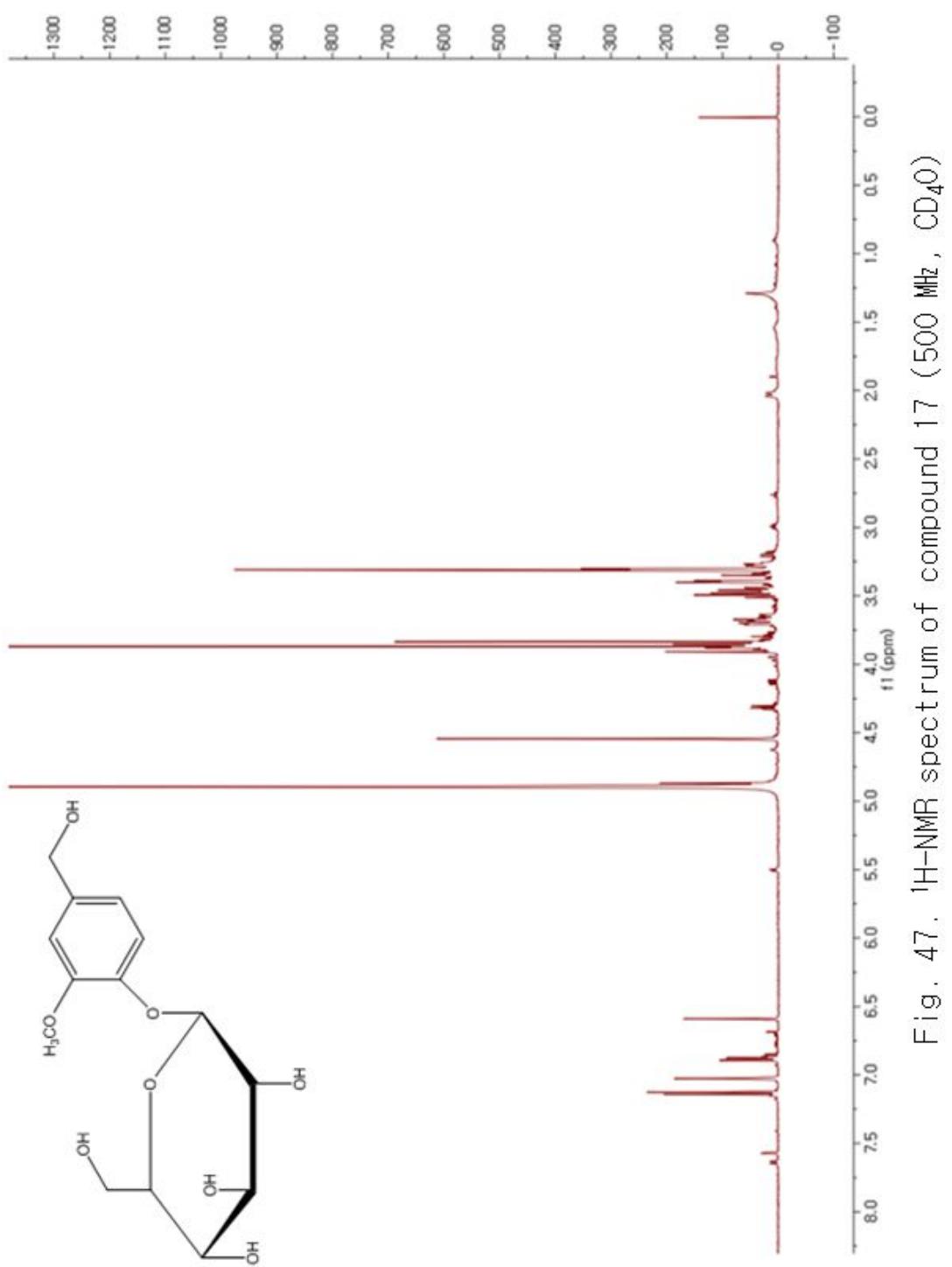


Fig. 47.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 17 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

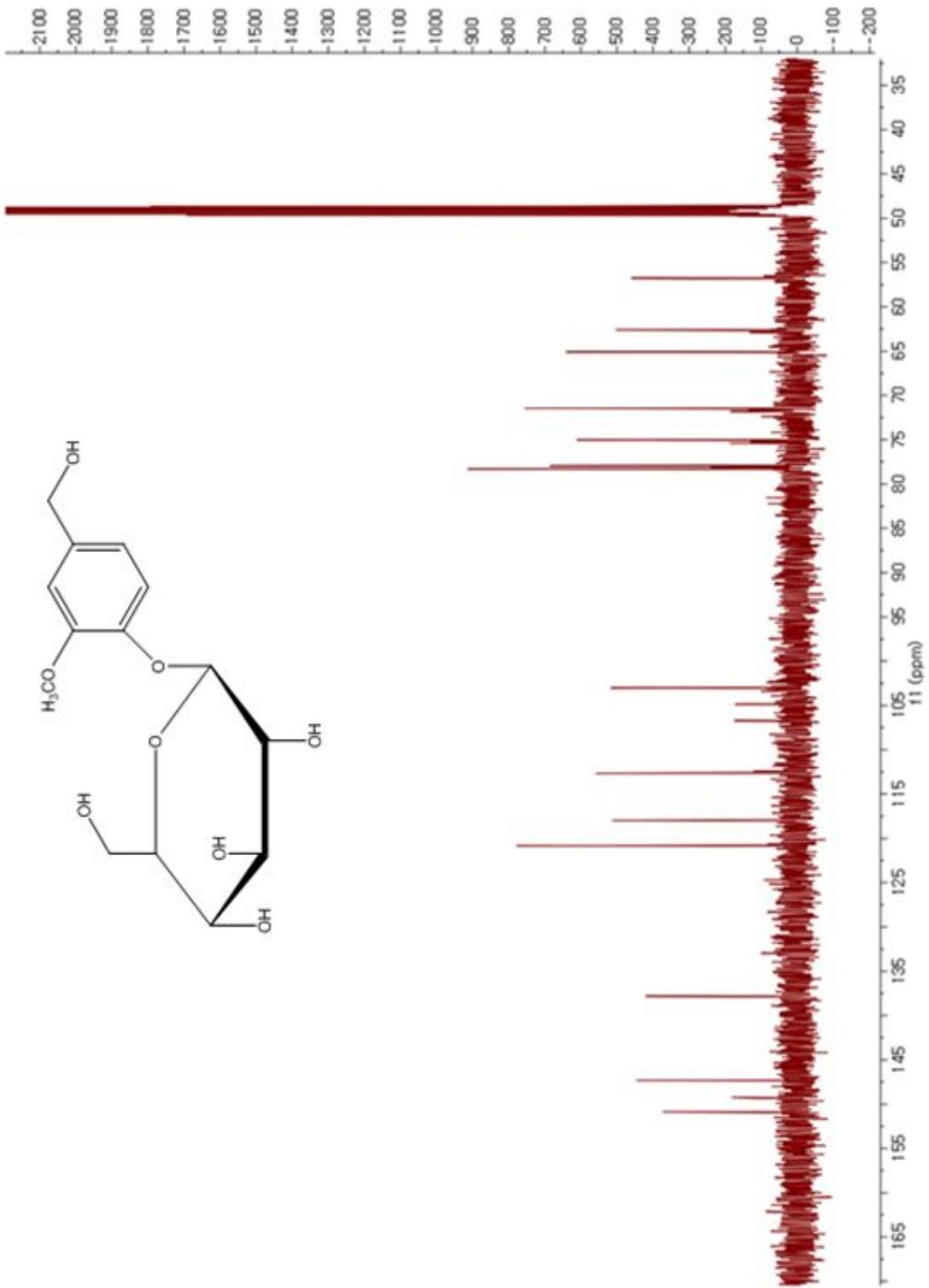


Fig. 48.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 17 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

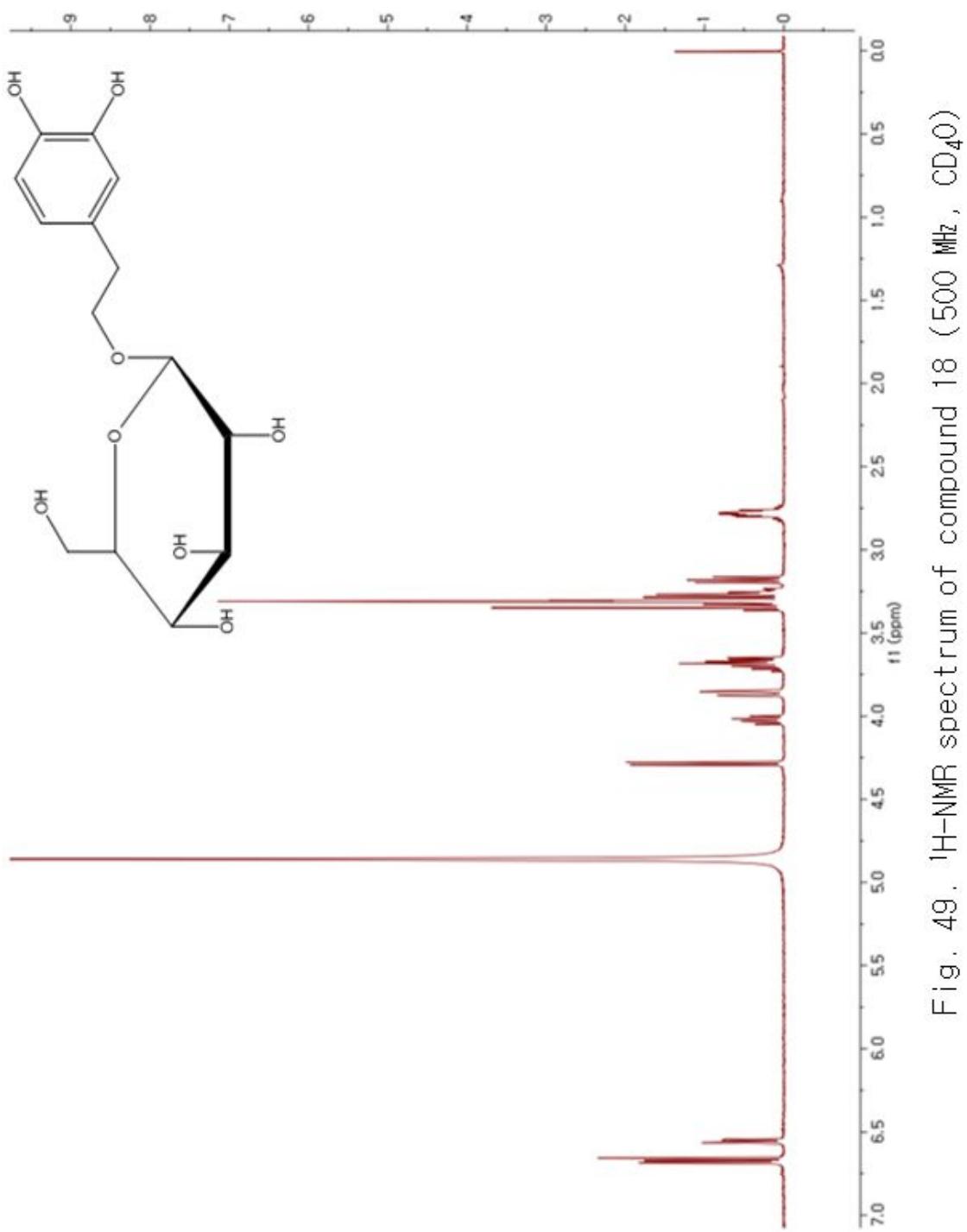


Fig. 49.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 18 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

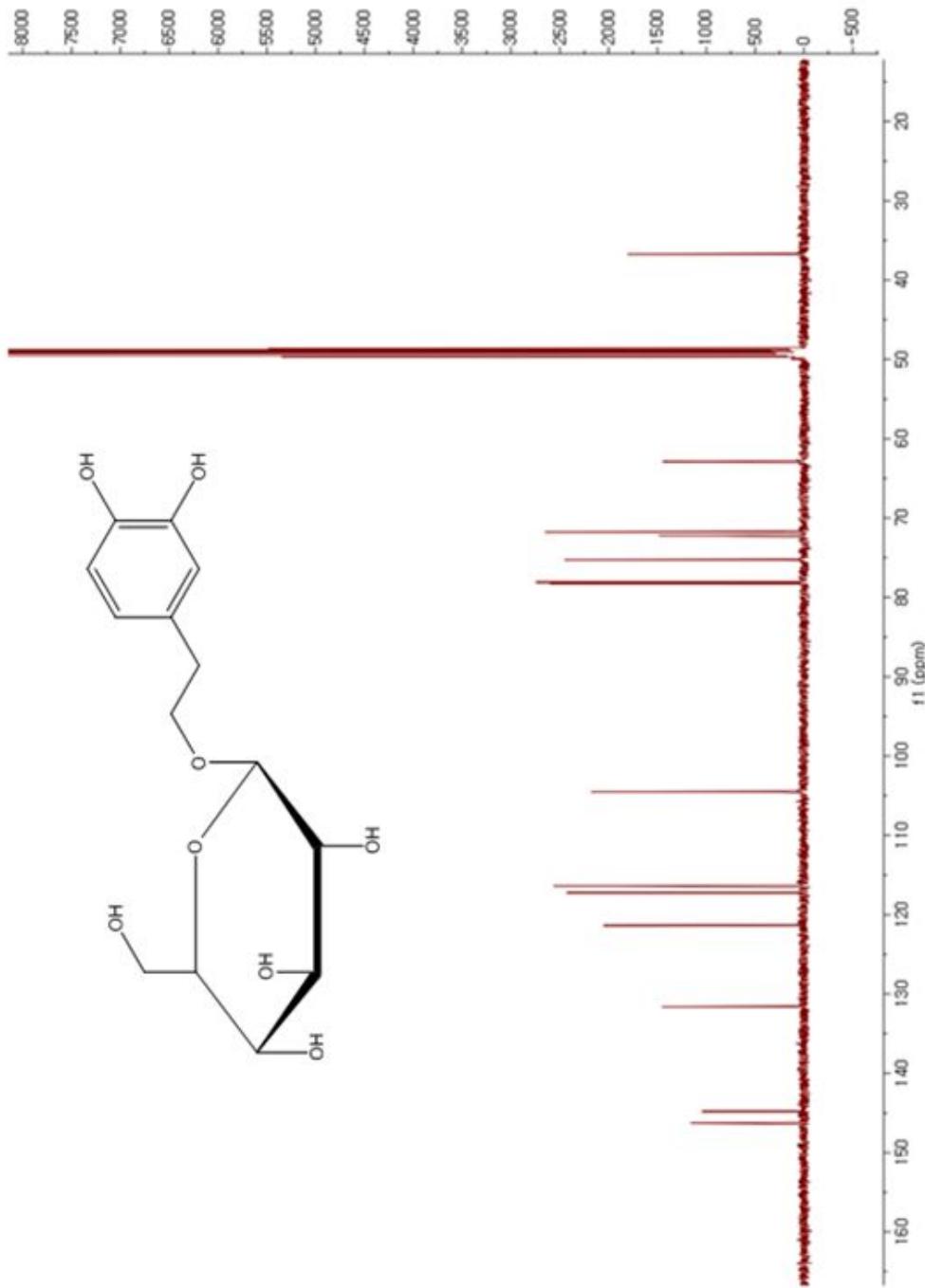


Fig. 50.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 18 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

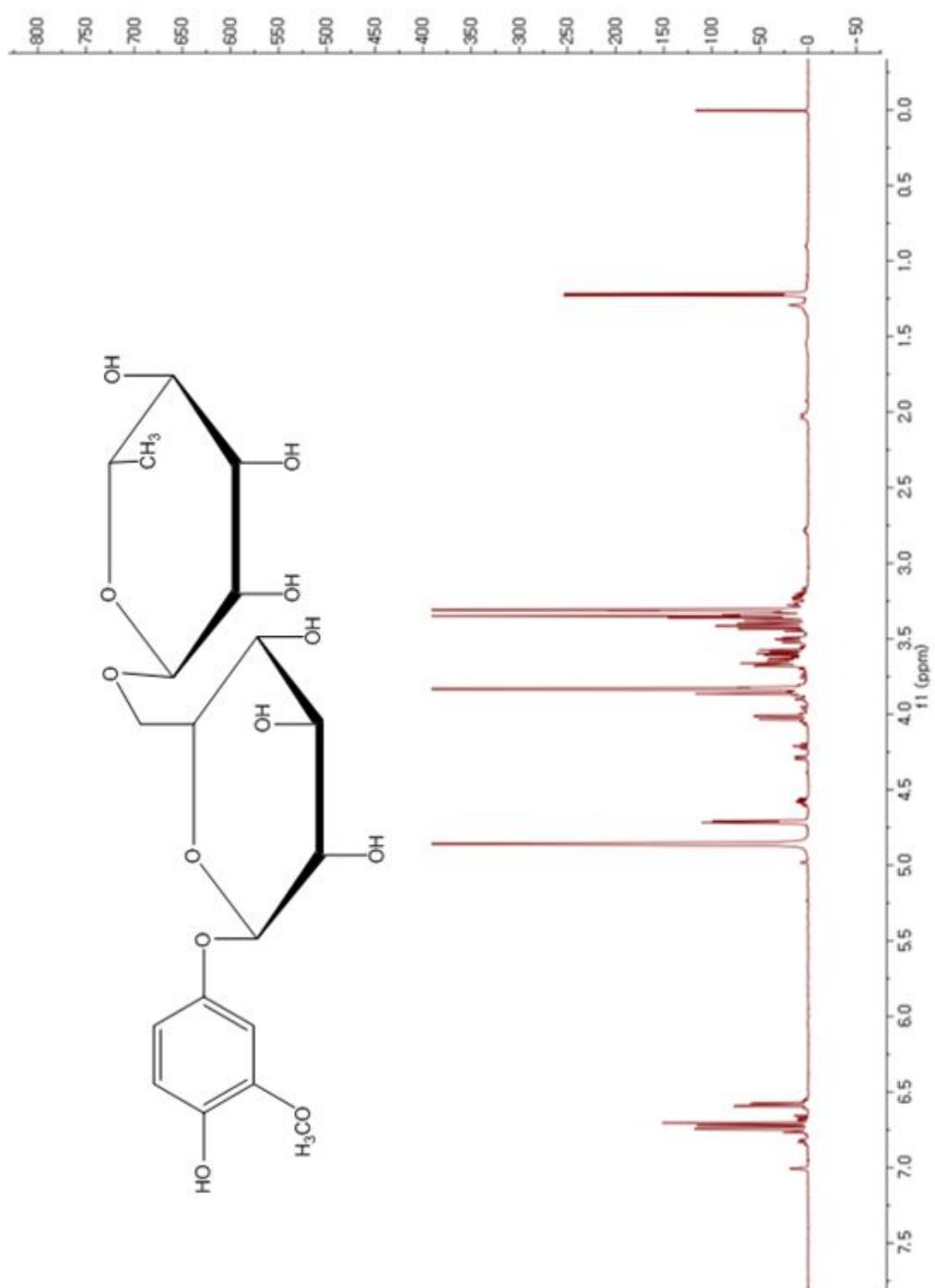


Fig. 51.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 19 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

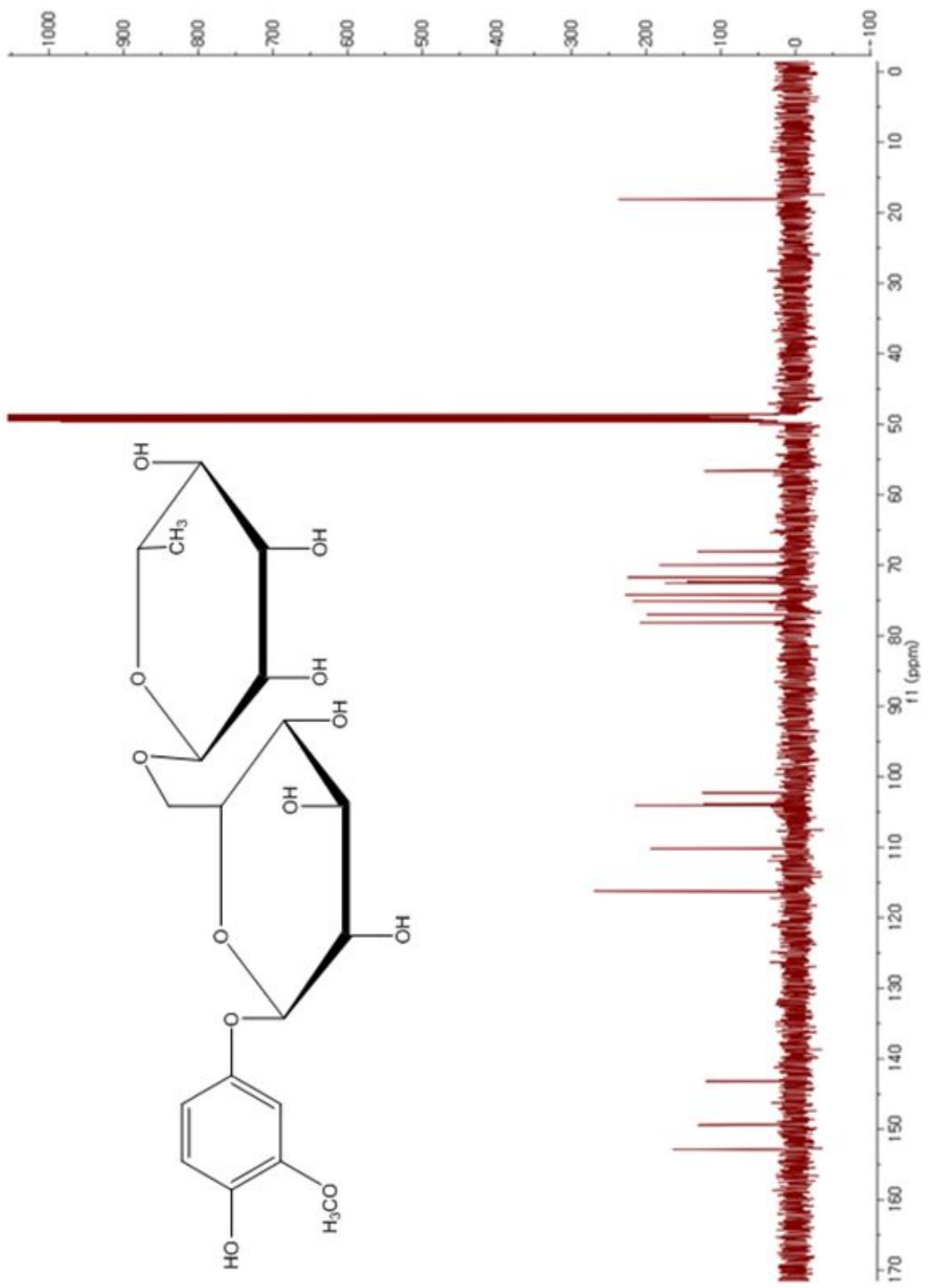


Fig. 52.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 19 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

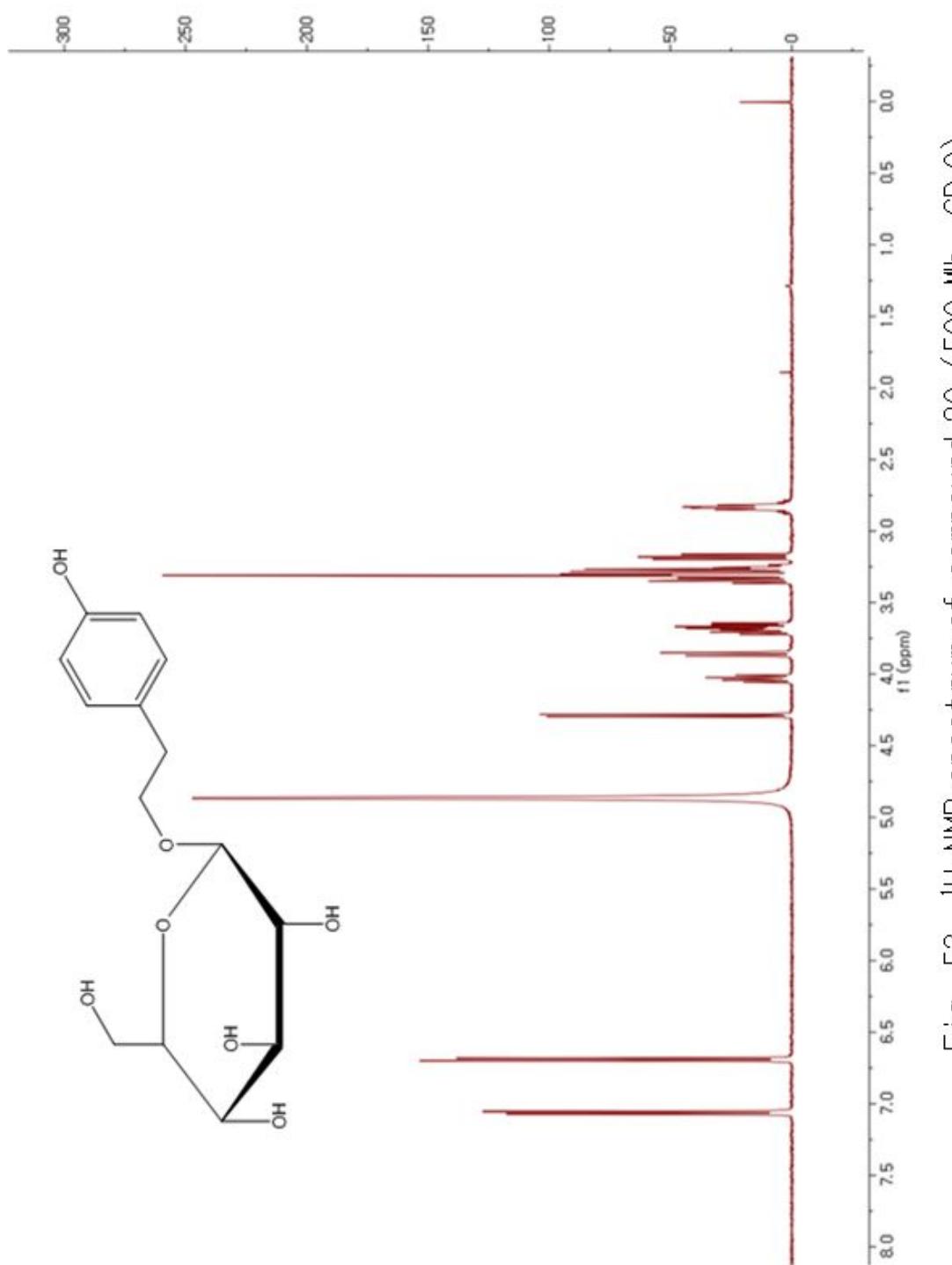


Fig. 53.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 20 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

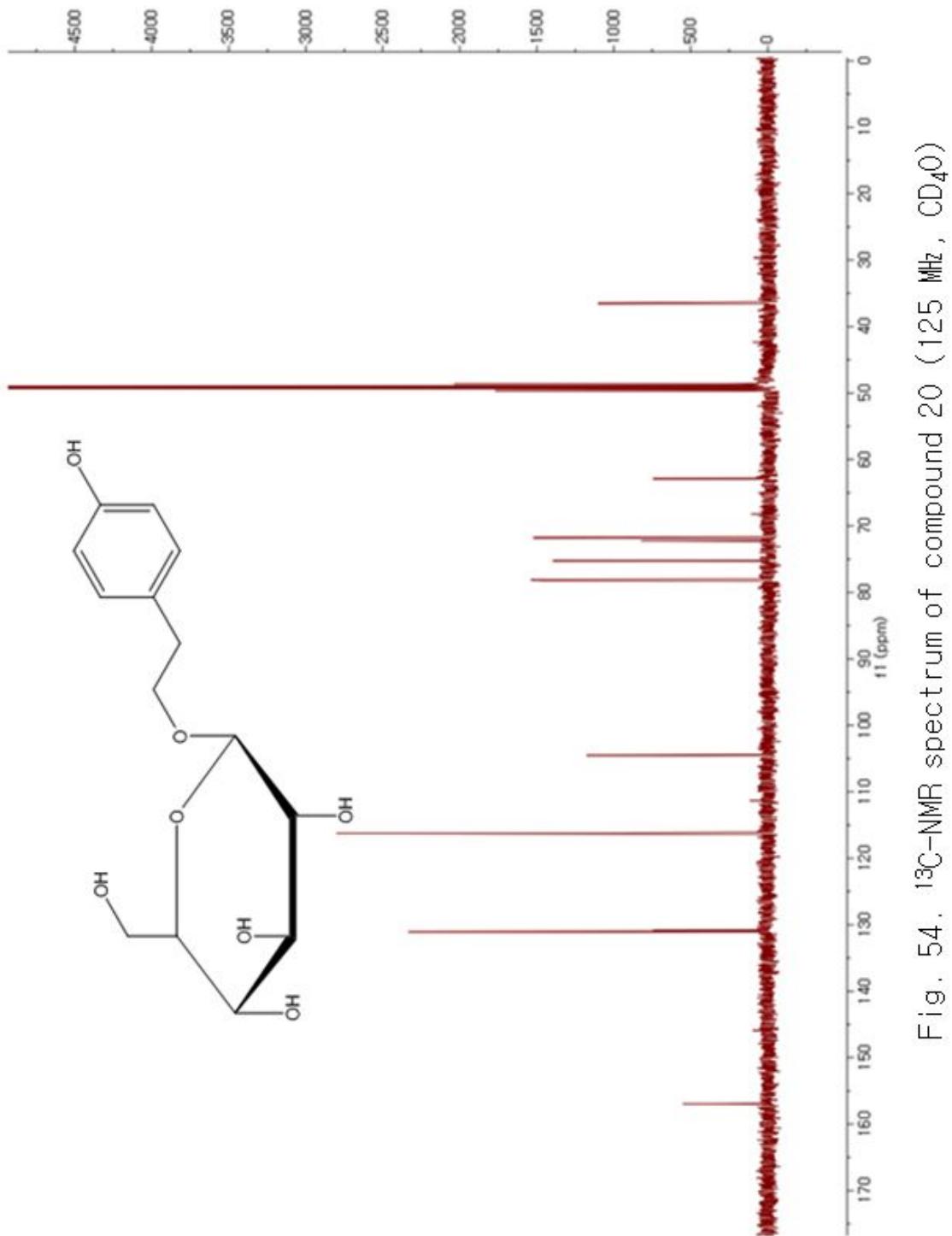


Fig. 54.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 20 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

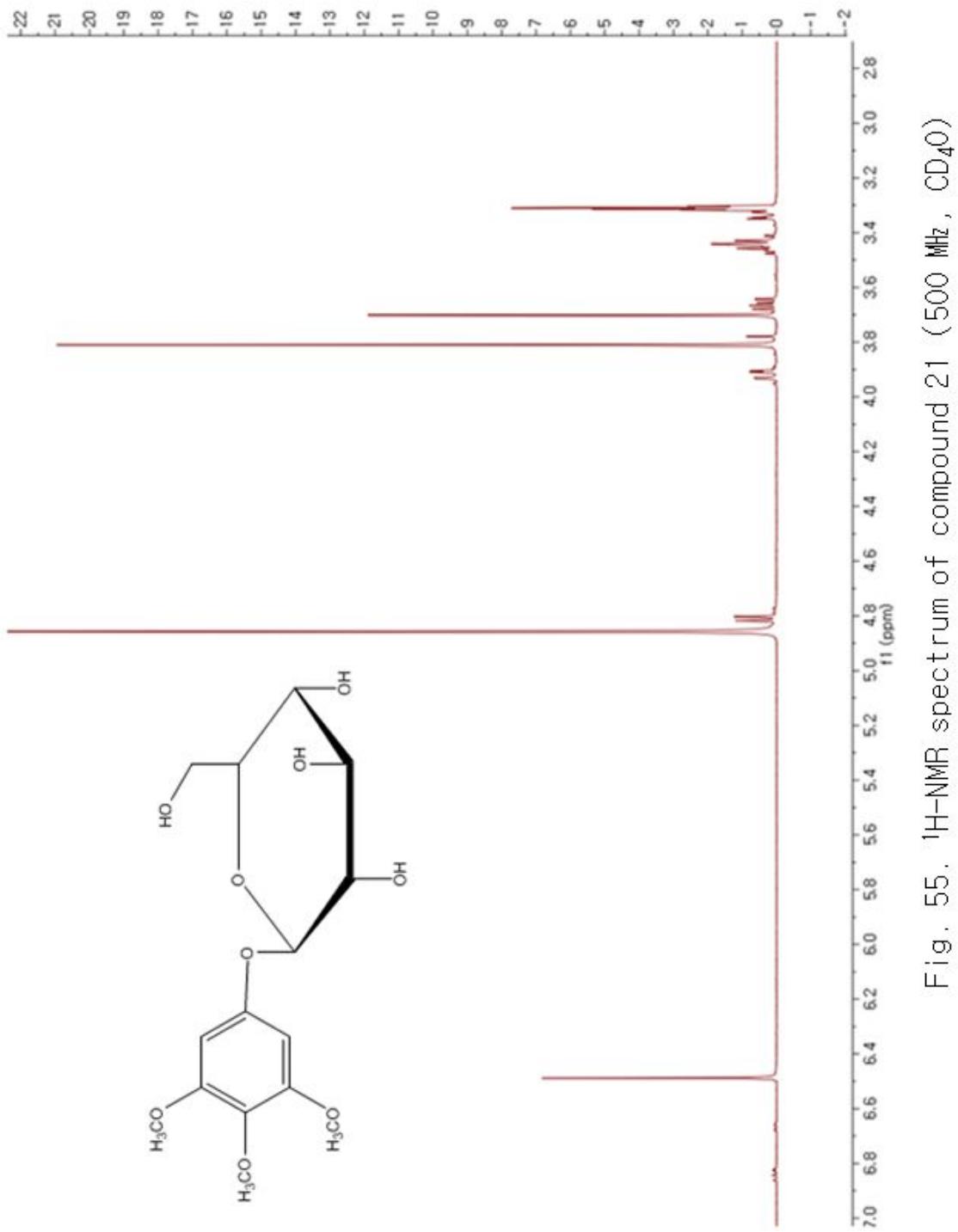


Fig. 55.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 21 (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{O}$ )

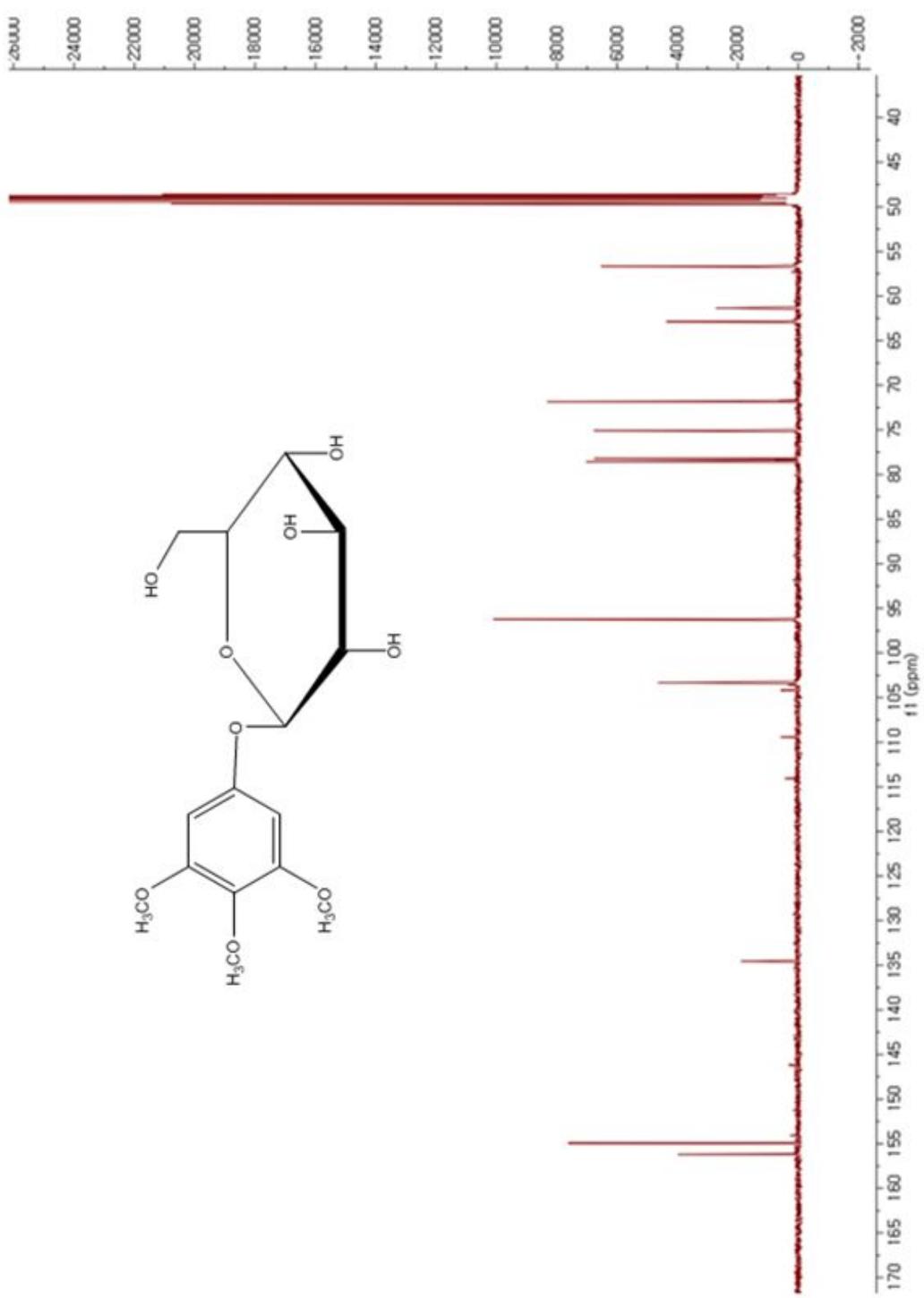


Fig. 56.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 21 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

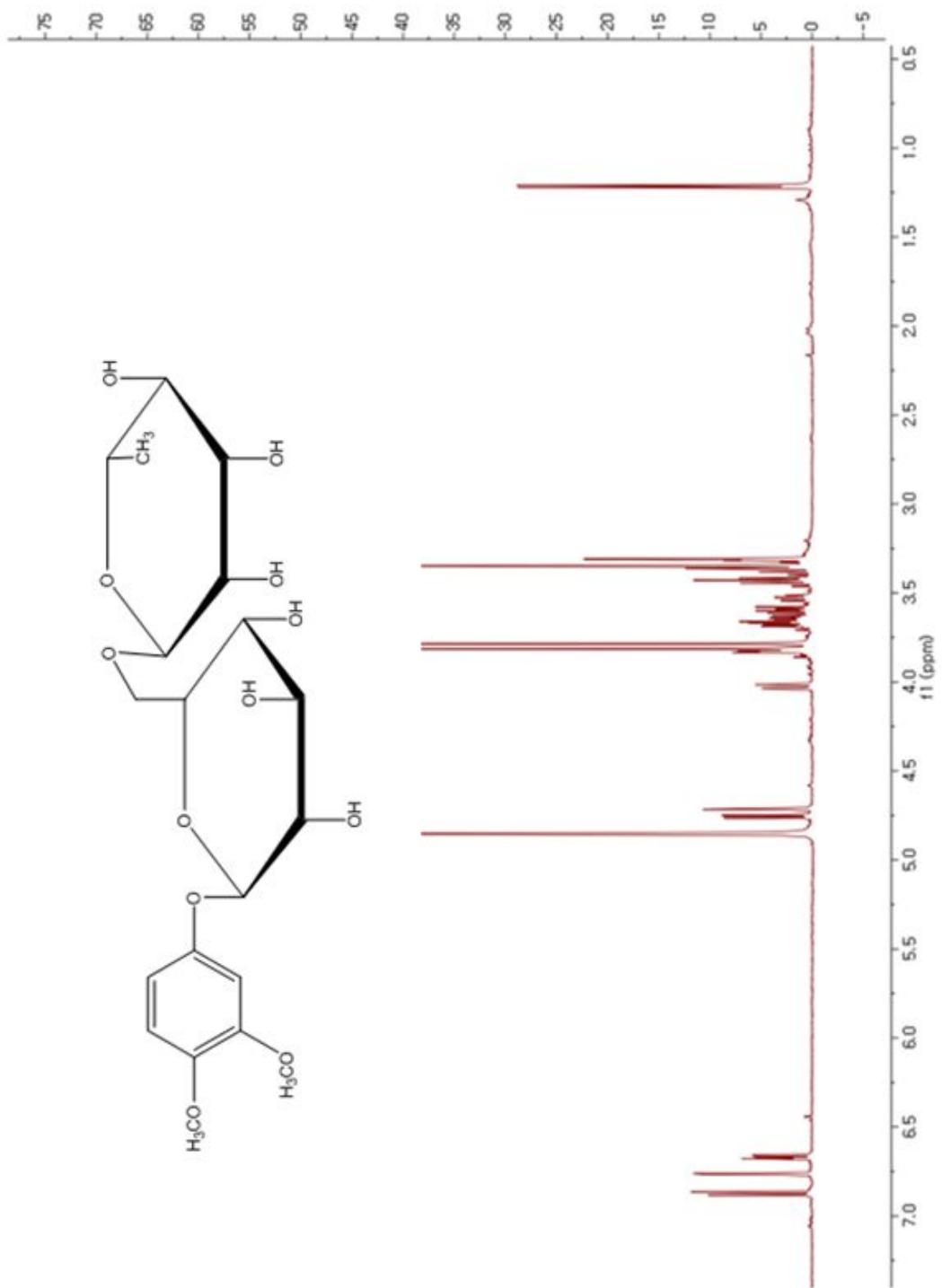
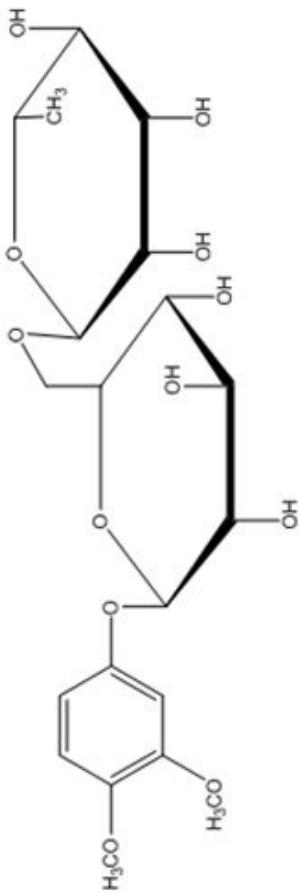


Fig. 57.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 22 (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{O}$ )

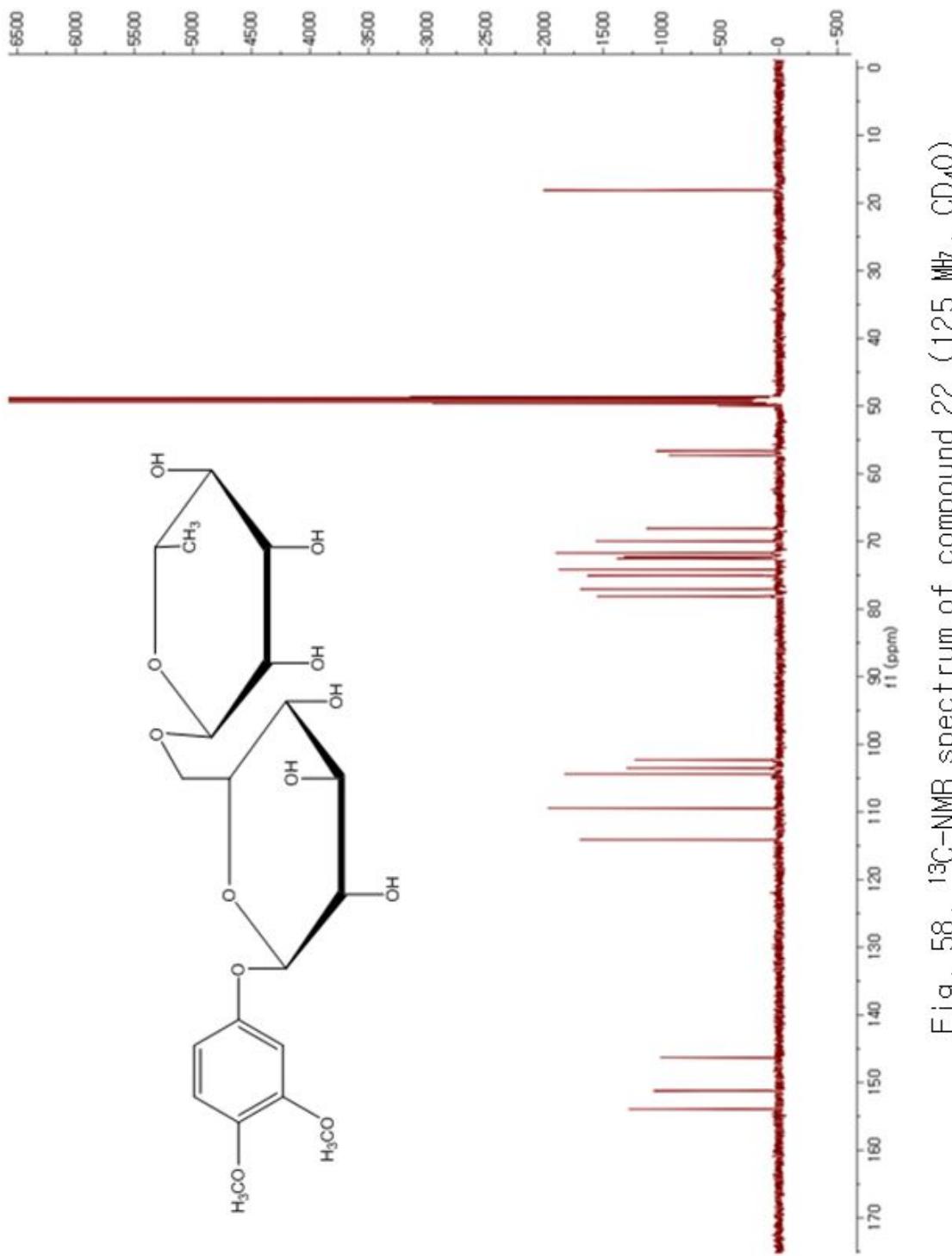


Fig. 58.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 22 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

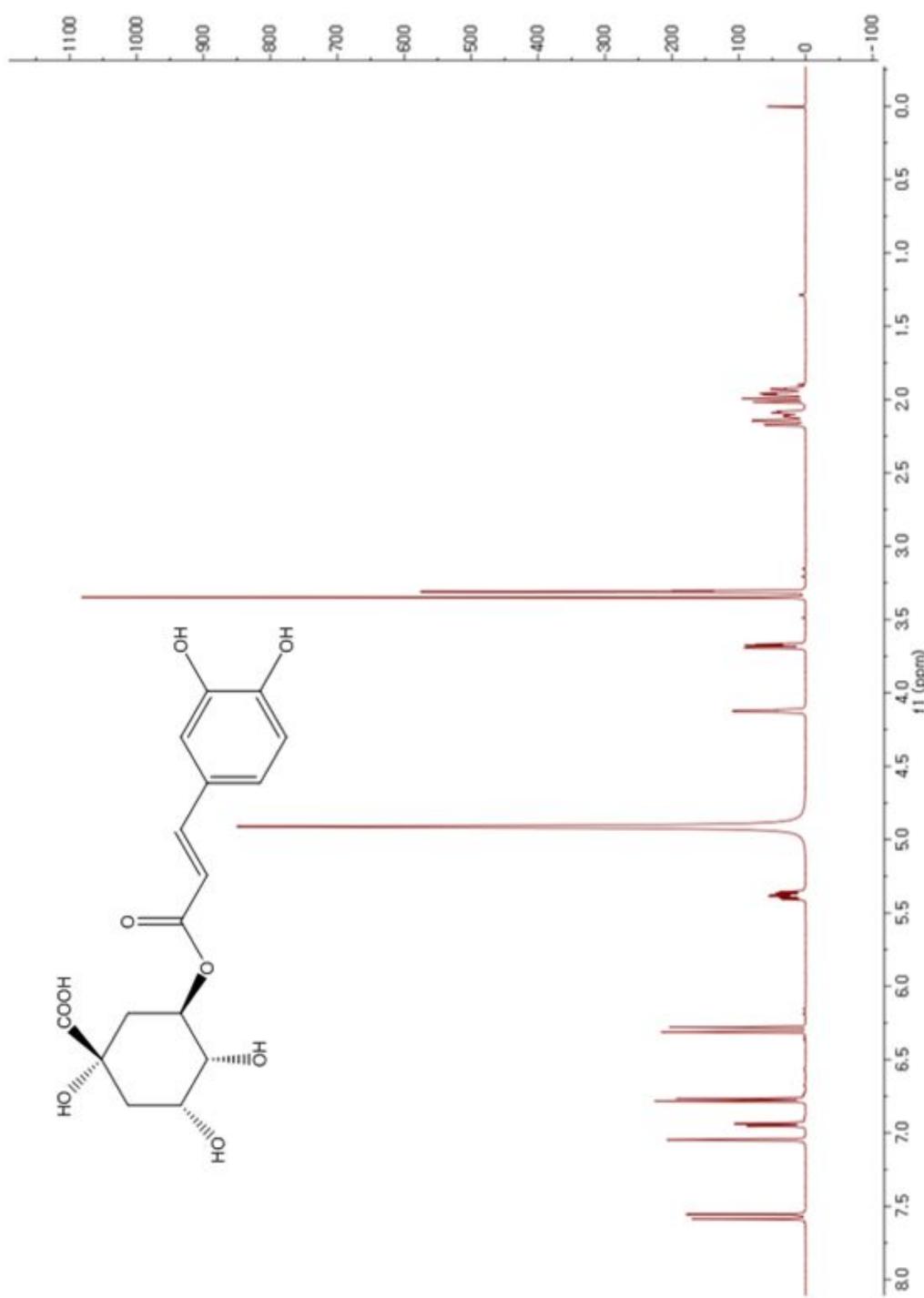


Fig. 59.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 23 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

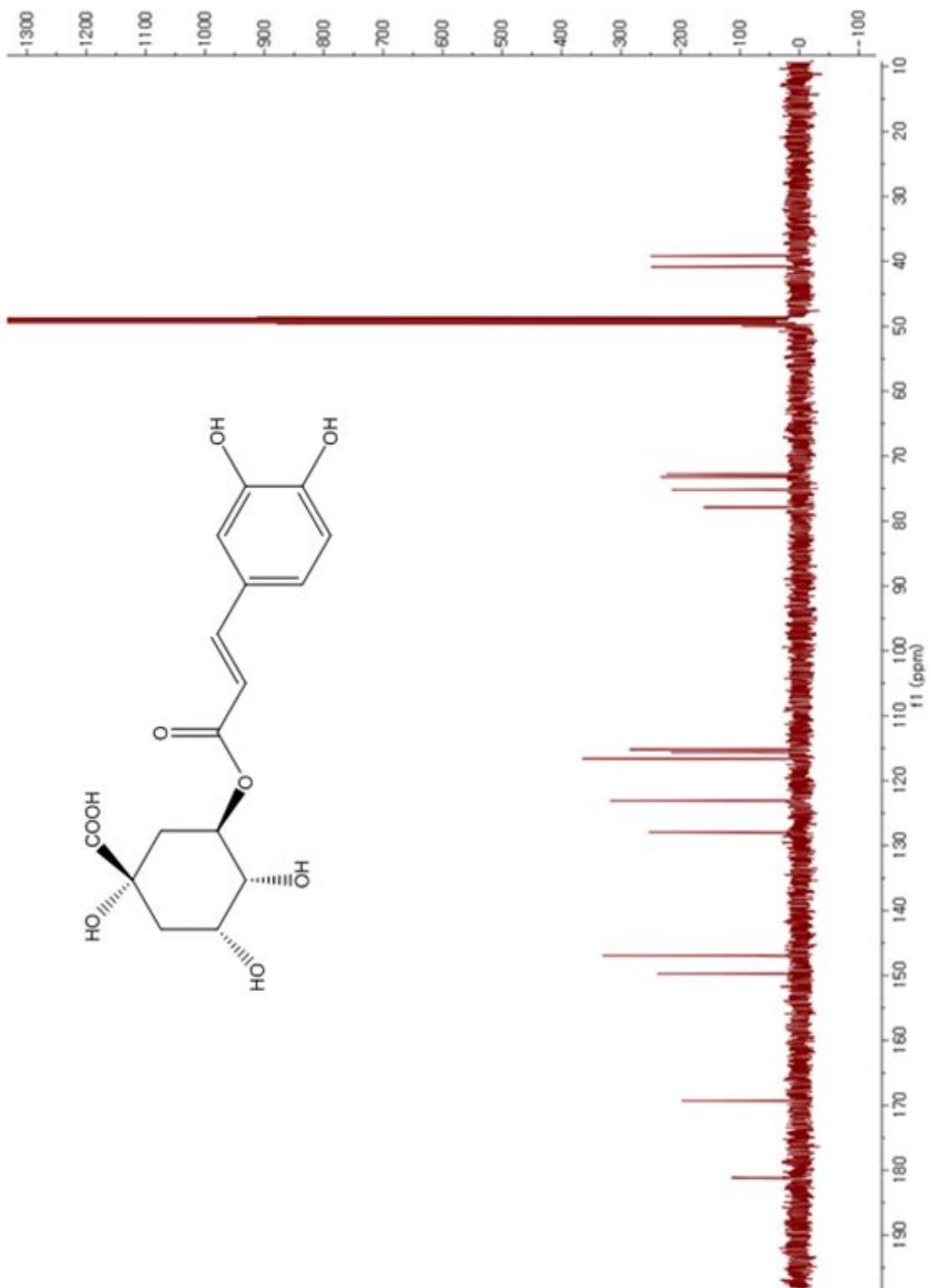


Fig. 60.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 23 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

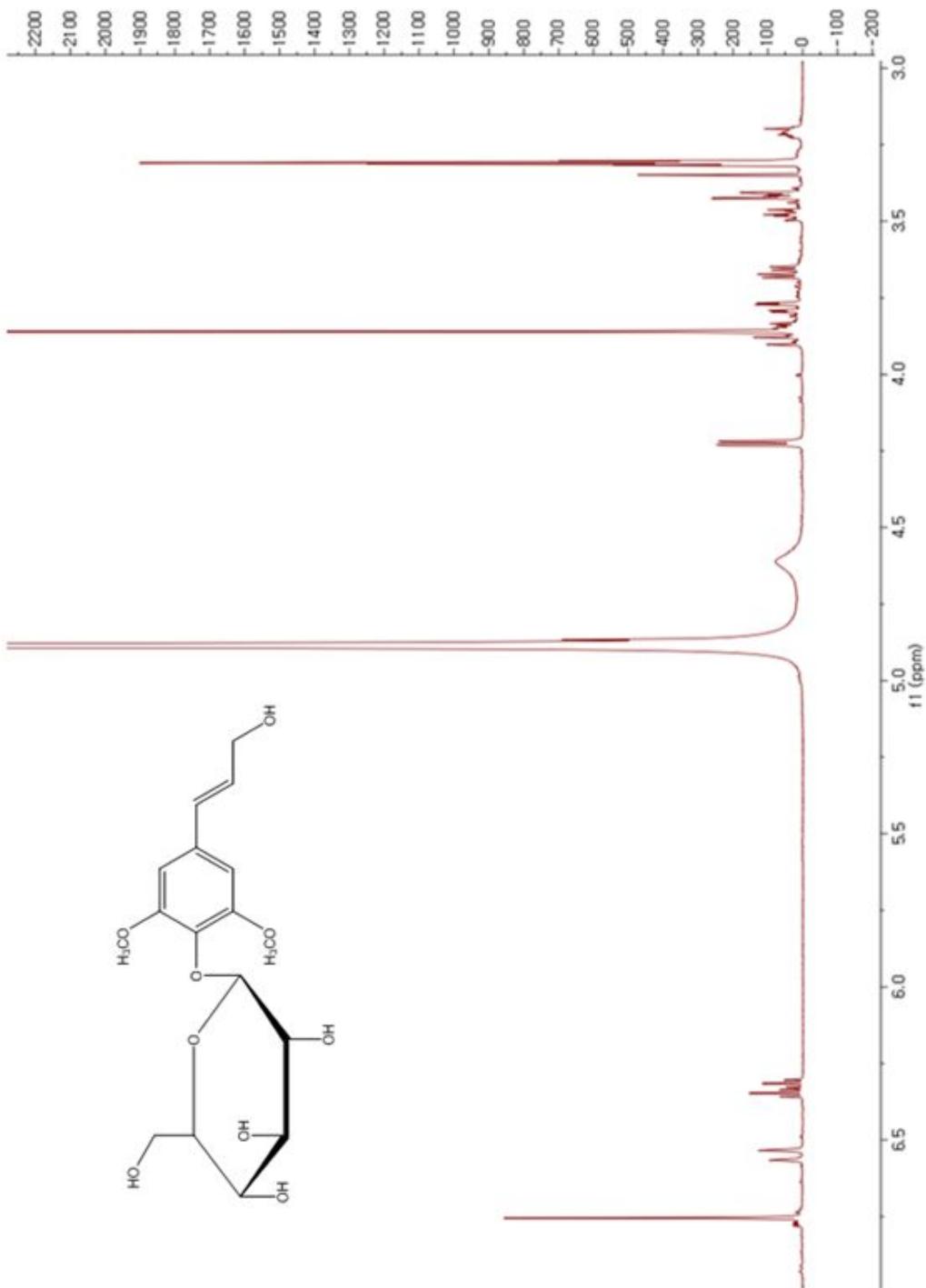


Fig. 61.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 24 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

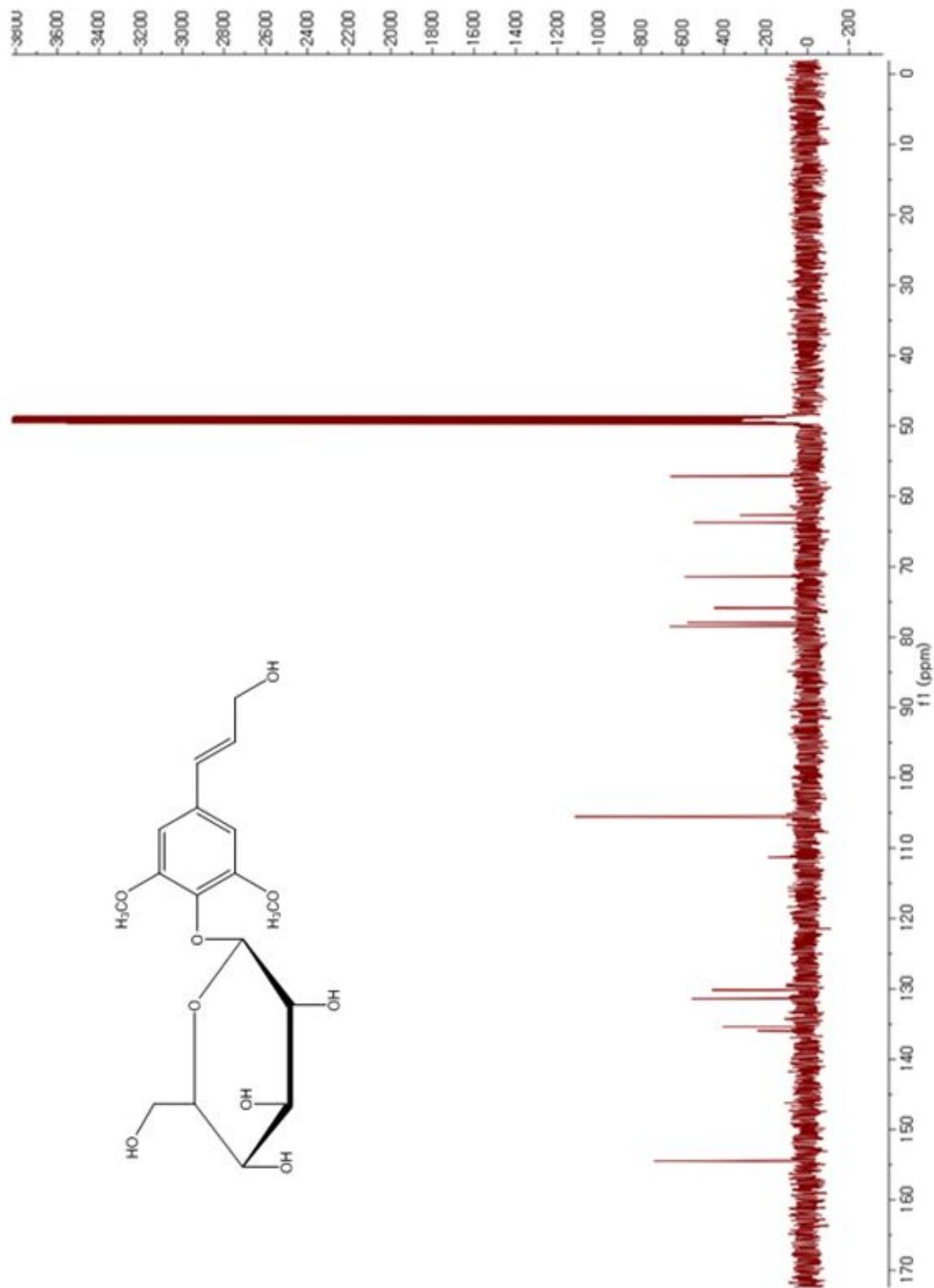


Fig. 62.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 24 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

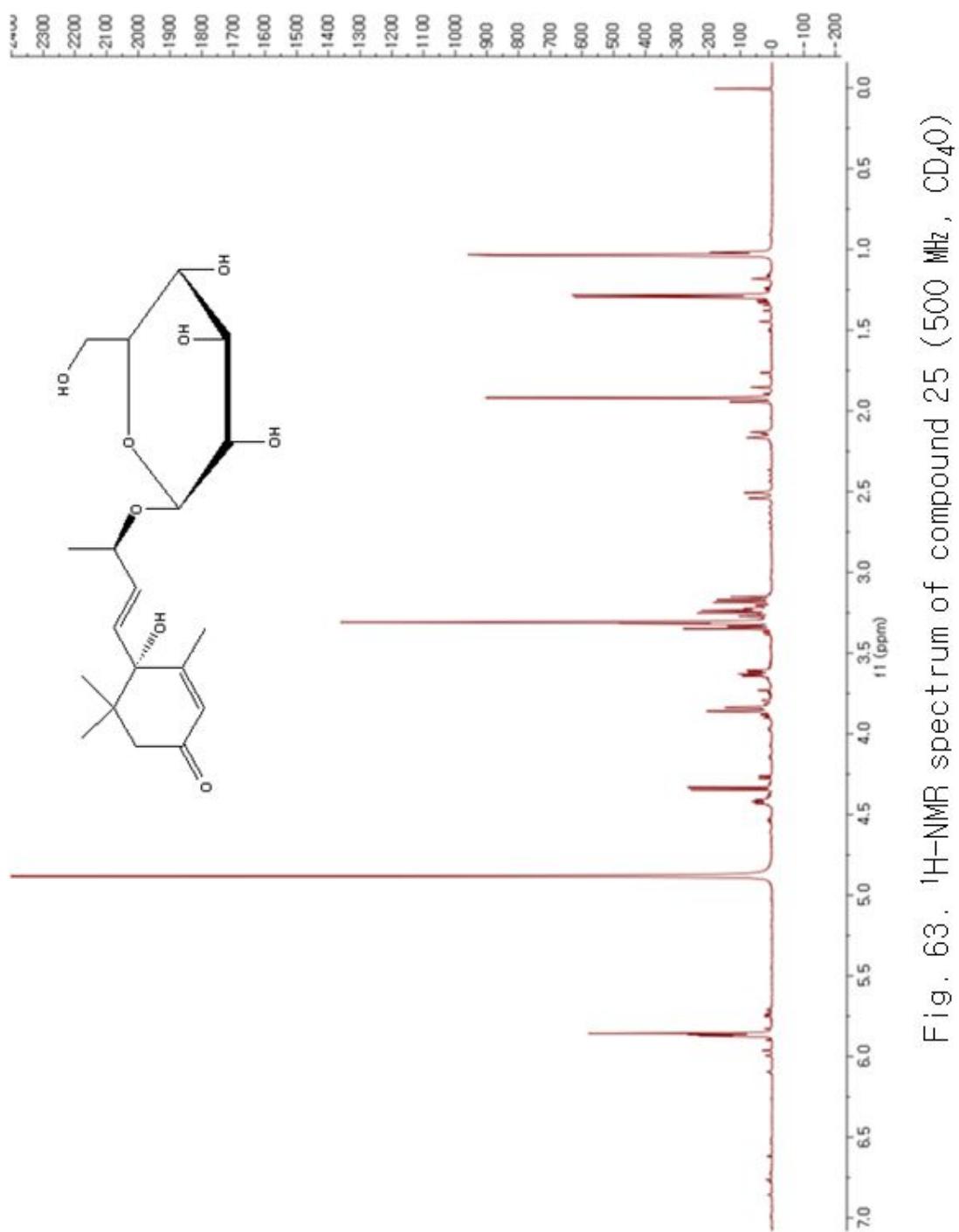


Fig. 63.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 25 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

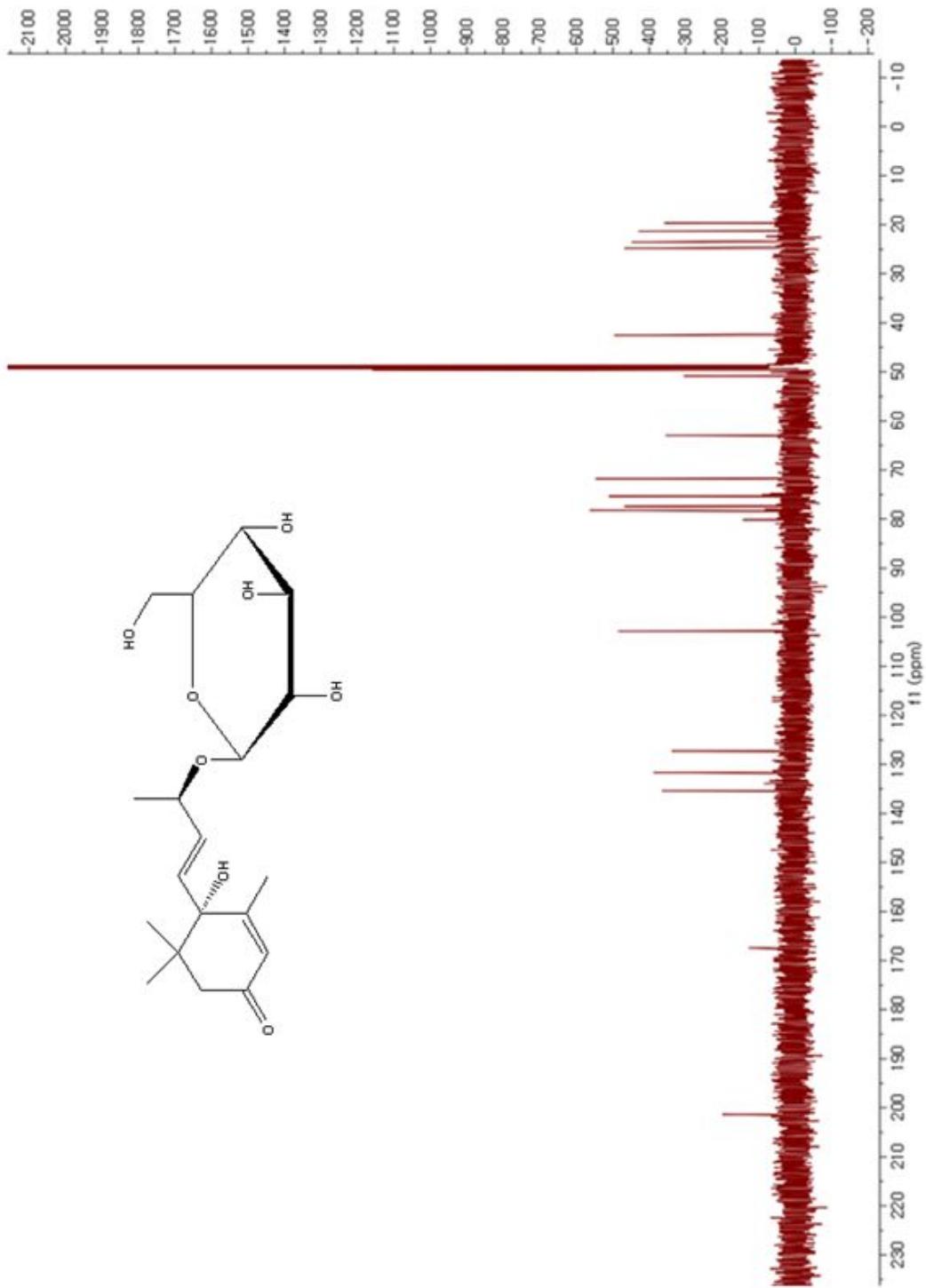


Fig. 64.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 25 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

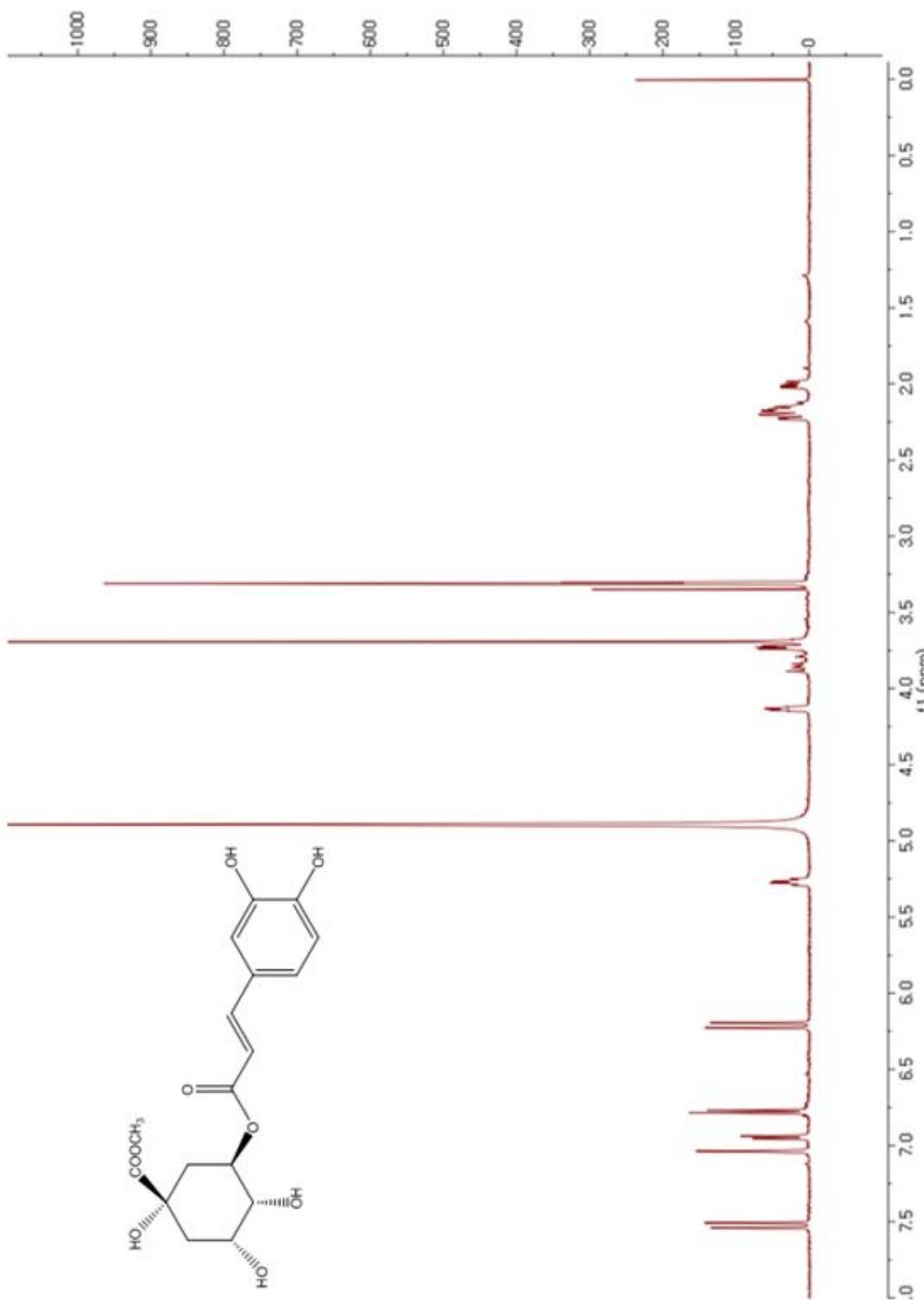


Fig. 65.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 26 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

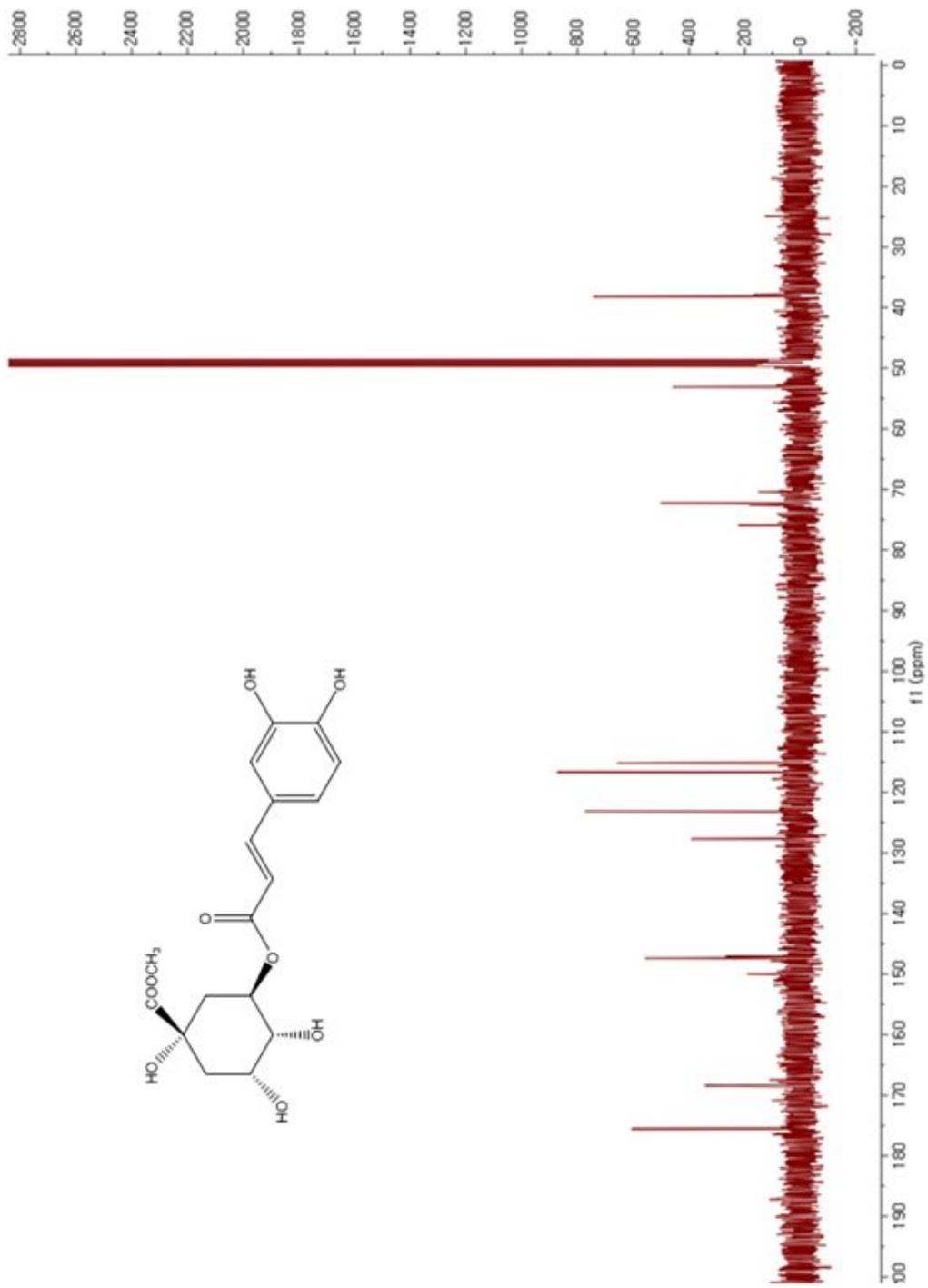


Fig. 66.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 26 (125 MHz, CD<sub>3</sub>O)

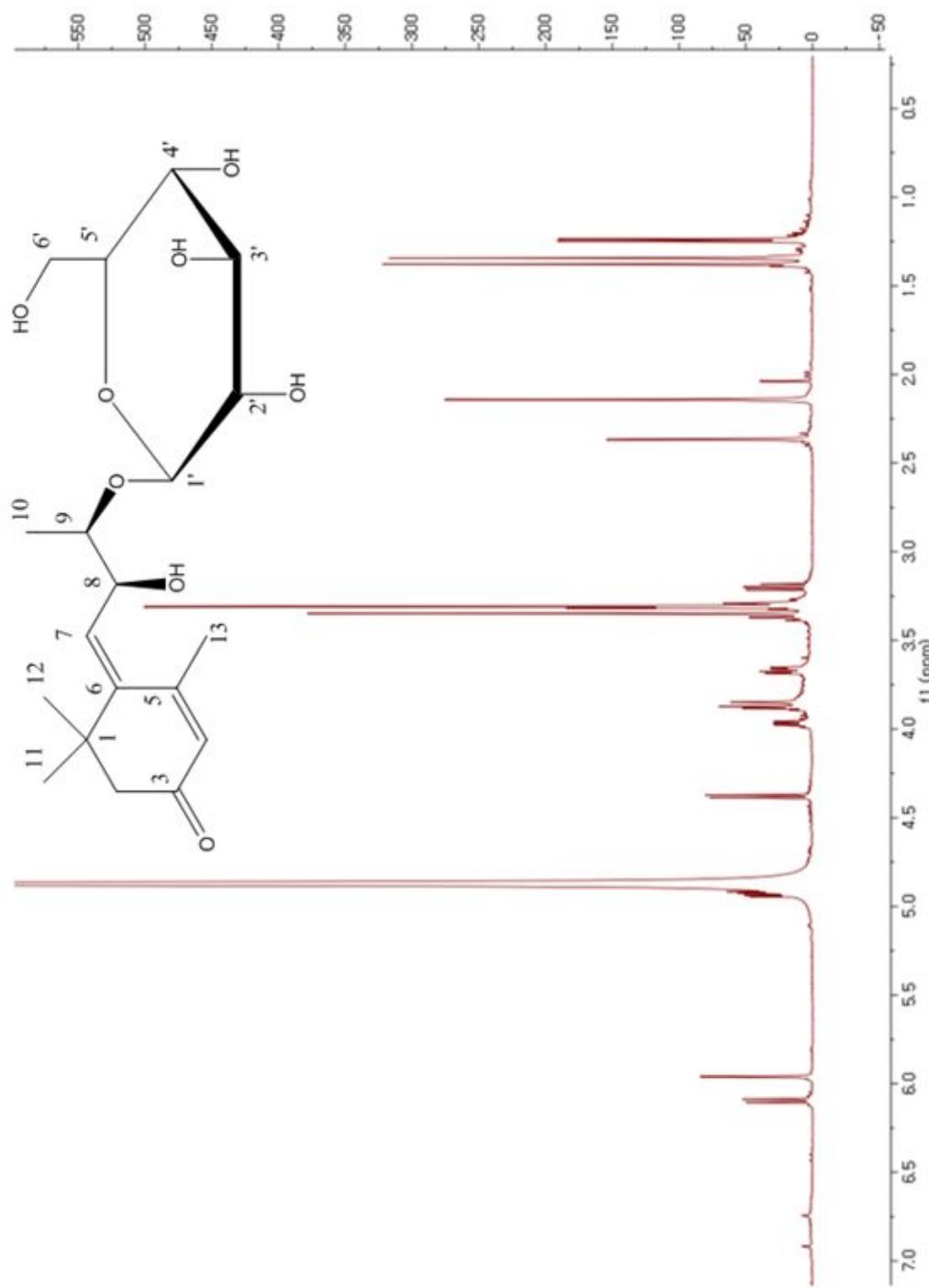


Fig. 67.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 27 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

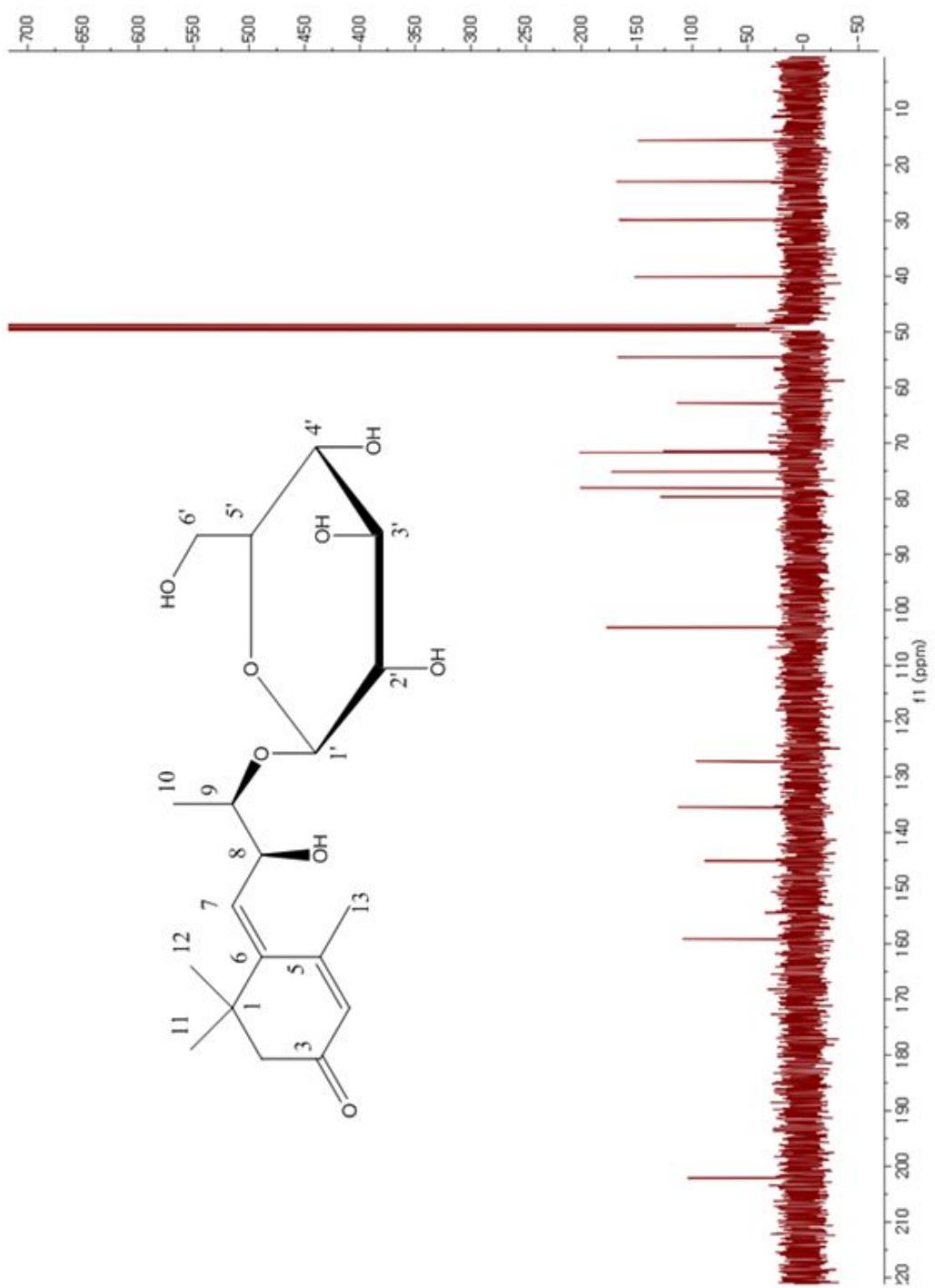


Fig. 68.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 27 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

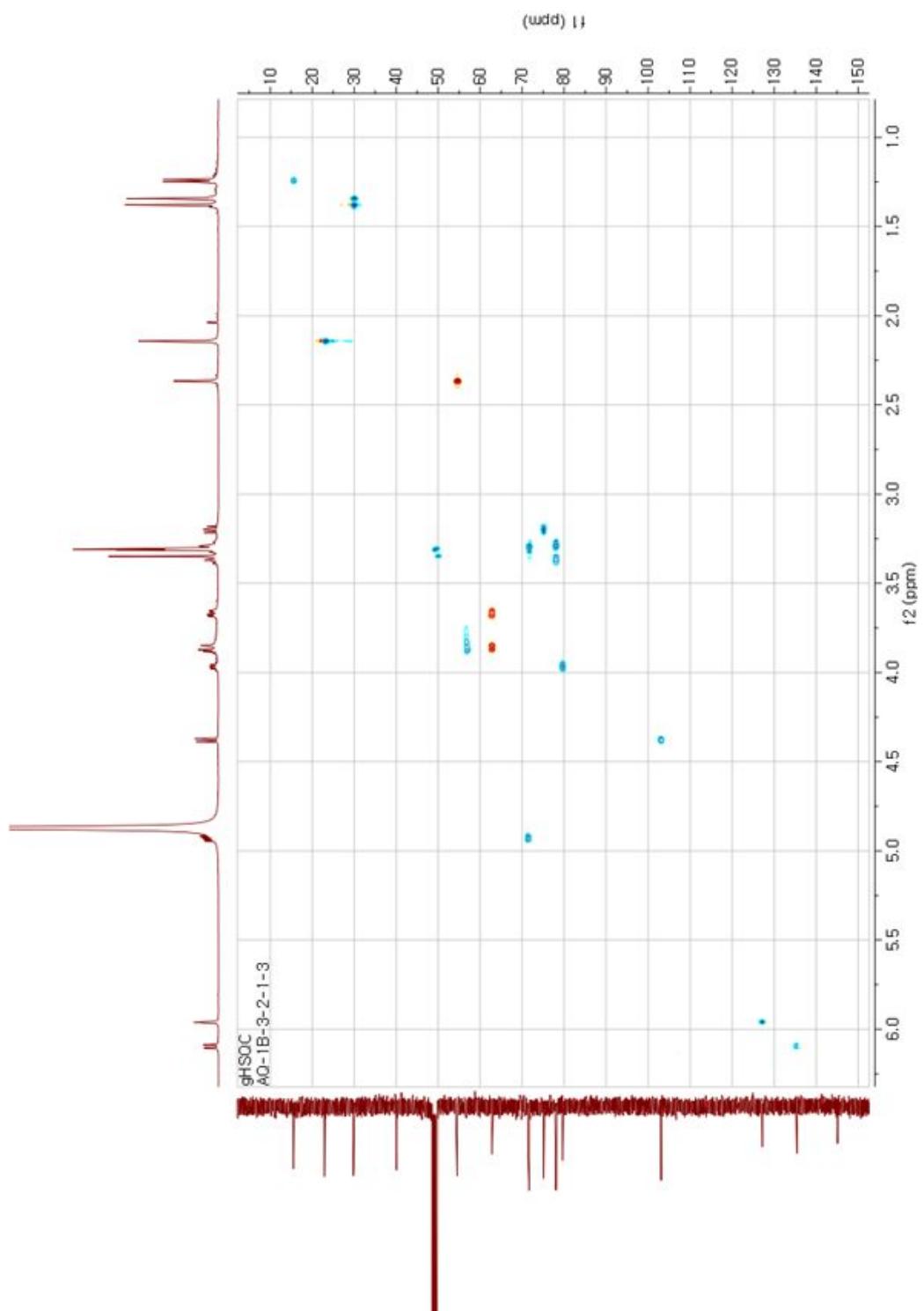


Fig. 69. HSQC spectrum of compound 27

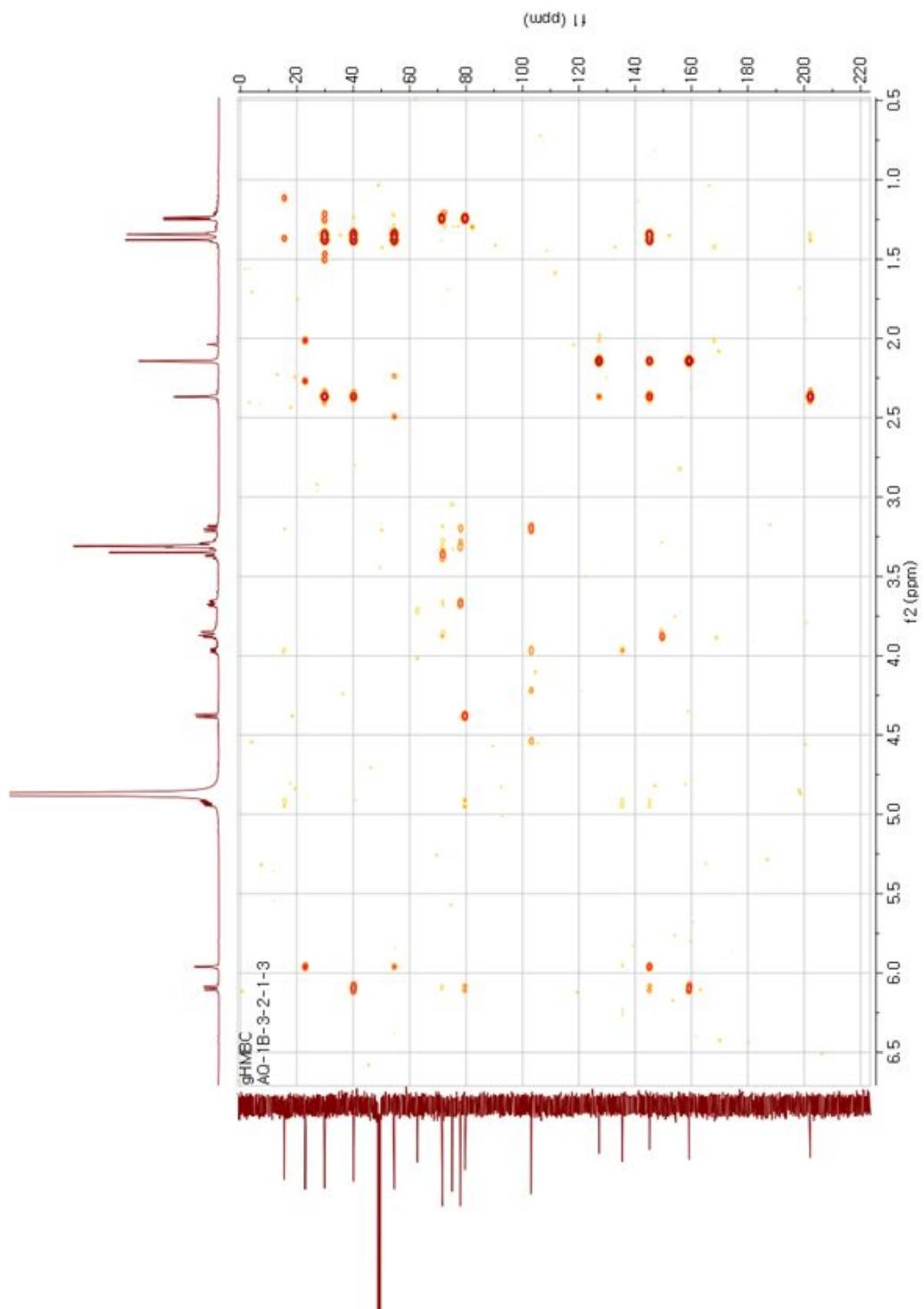


Fig. 70. HMQC spectrum of compound 27

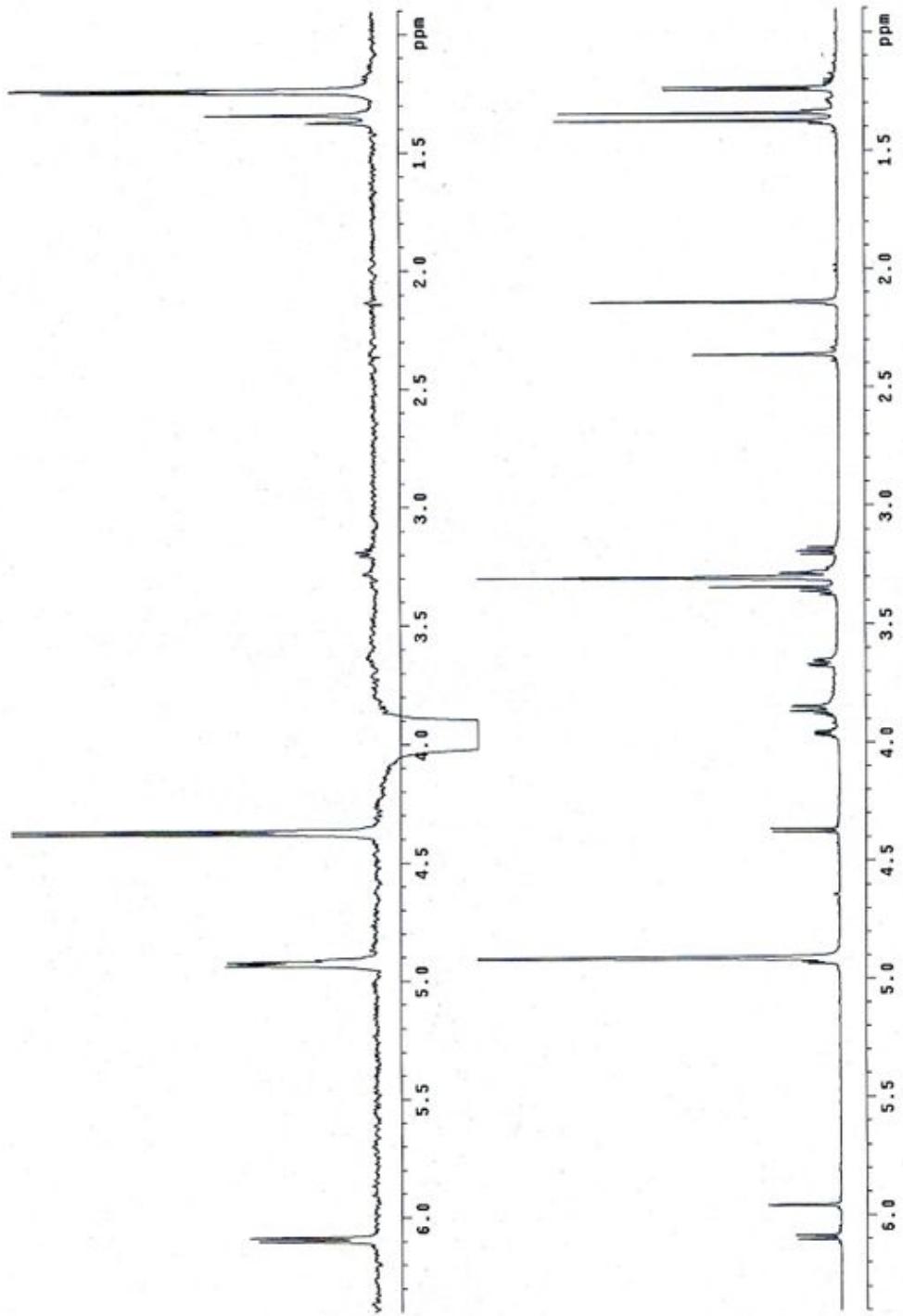


Fig. 71. NOE spectrum of compound 27 6 3.96 (H-9)

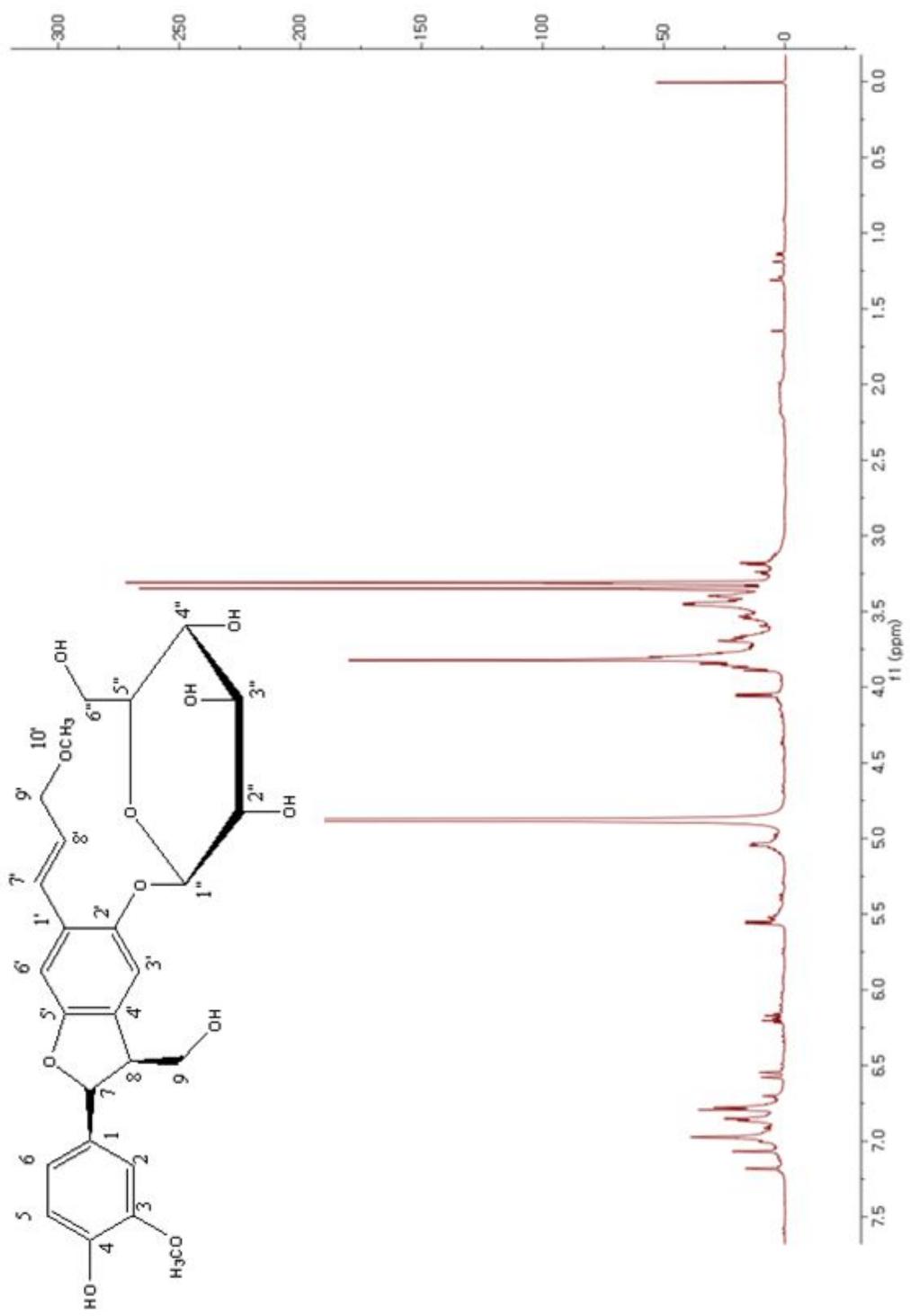


Fig. 72. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 28 (500 MHz, CD<sub>4</sub>O)

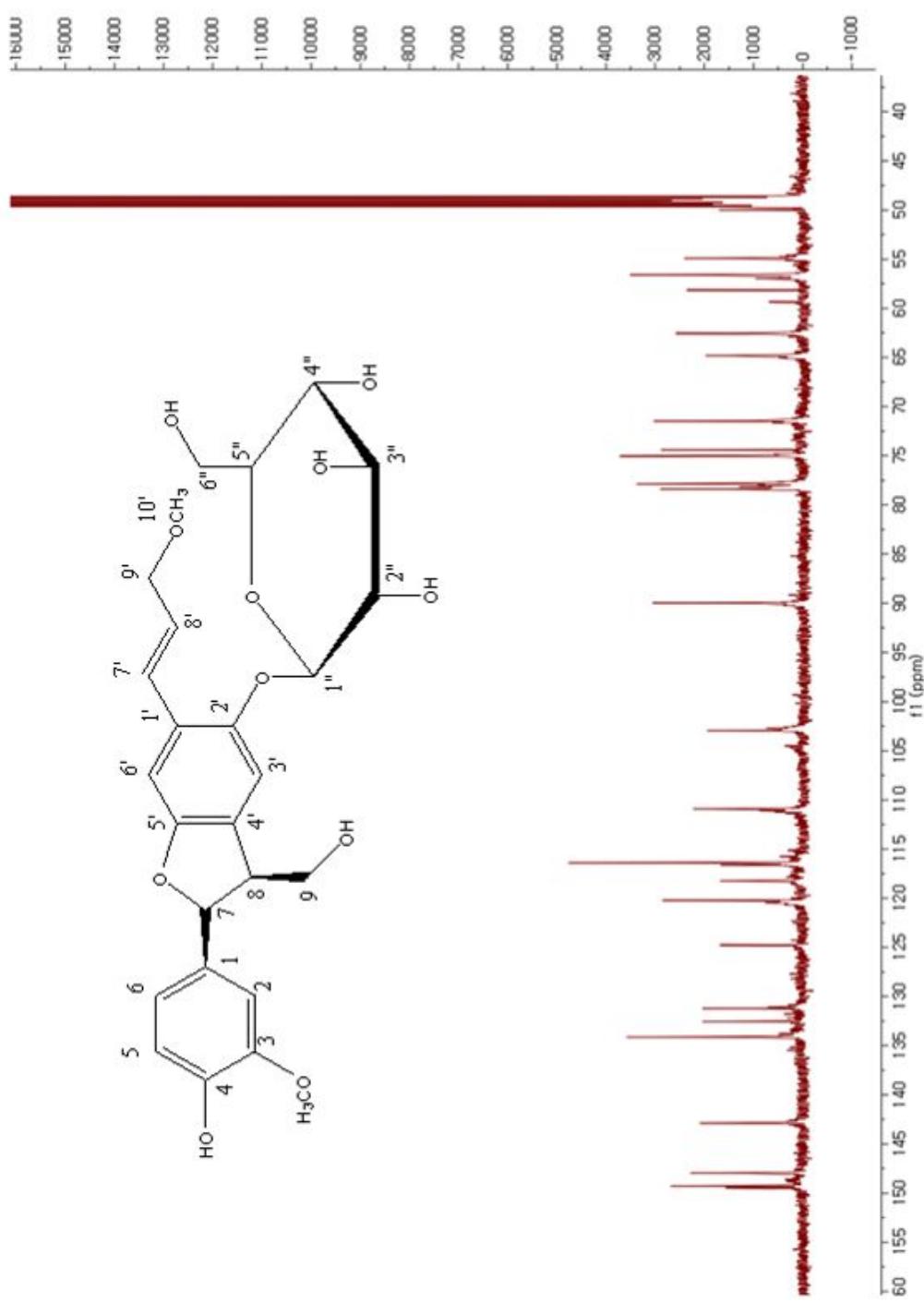


Fig. 73.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 28 (125 MHz, CD<sub>4</sub>O)

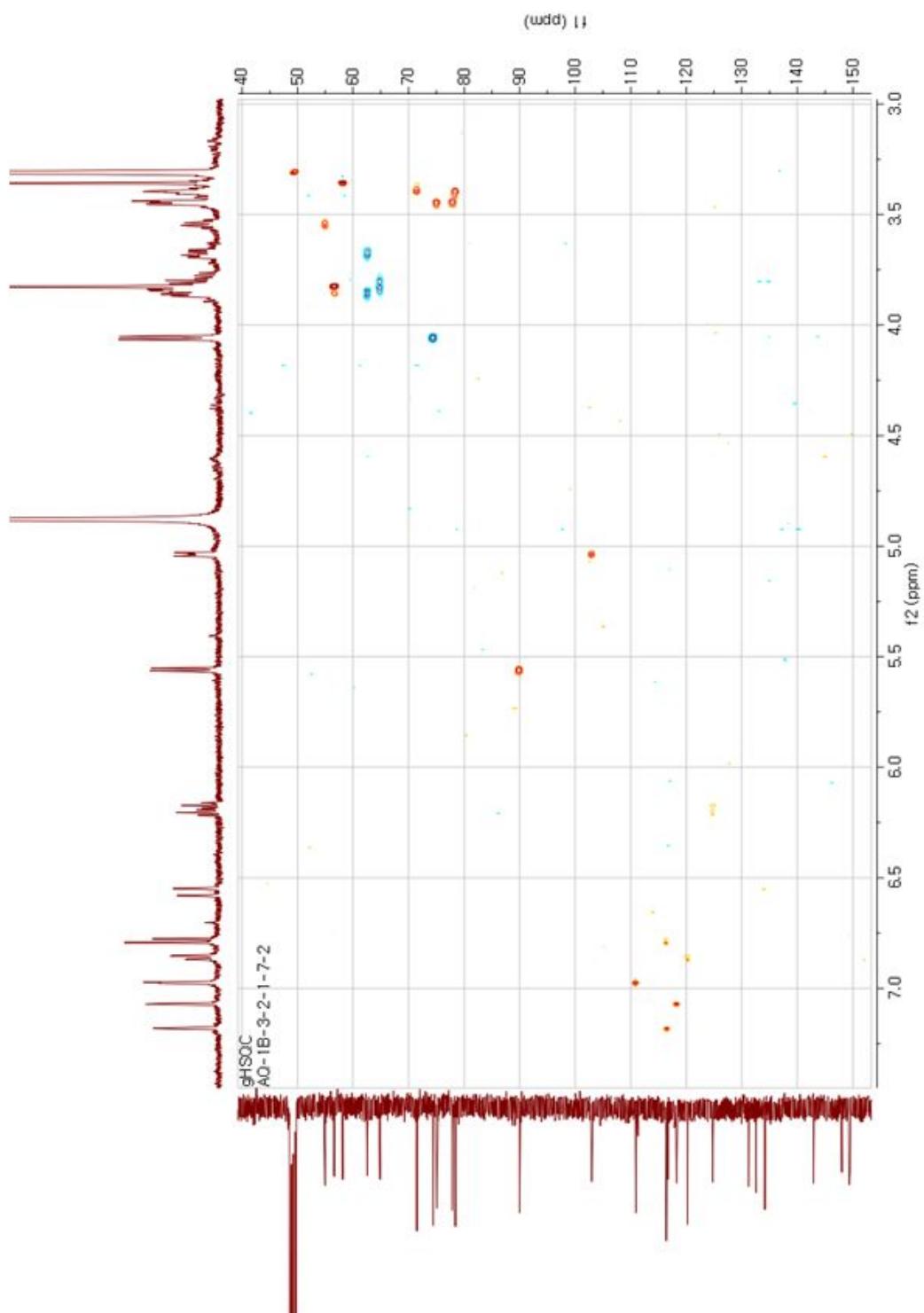


Fig. 74. HSQC spectrum of compound 28

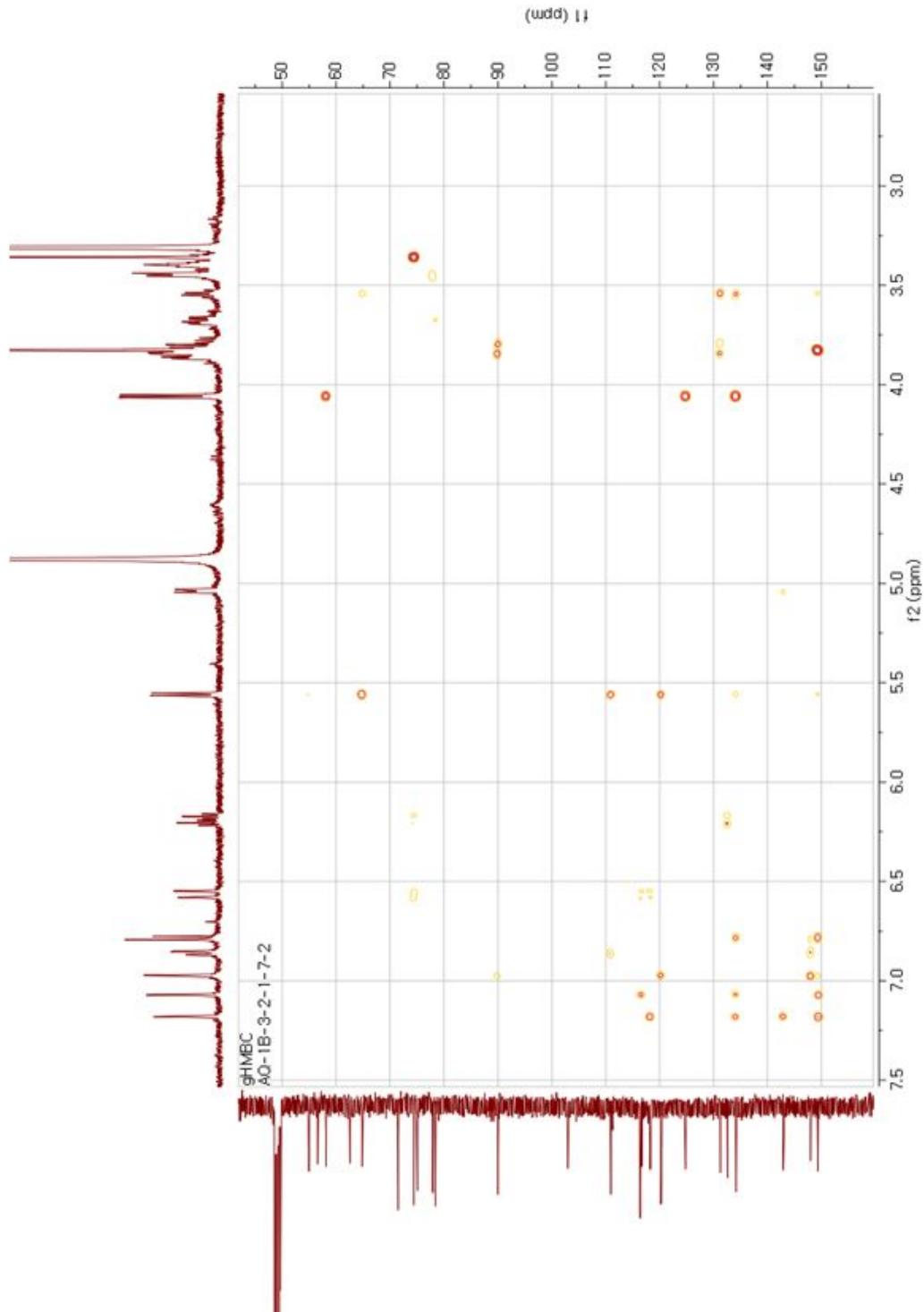


Fig. 75. HMBC spectrum of compound 28

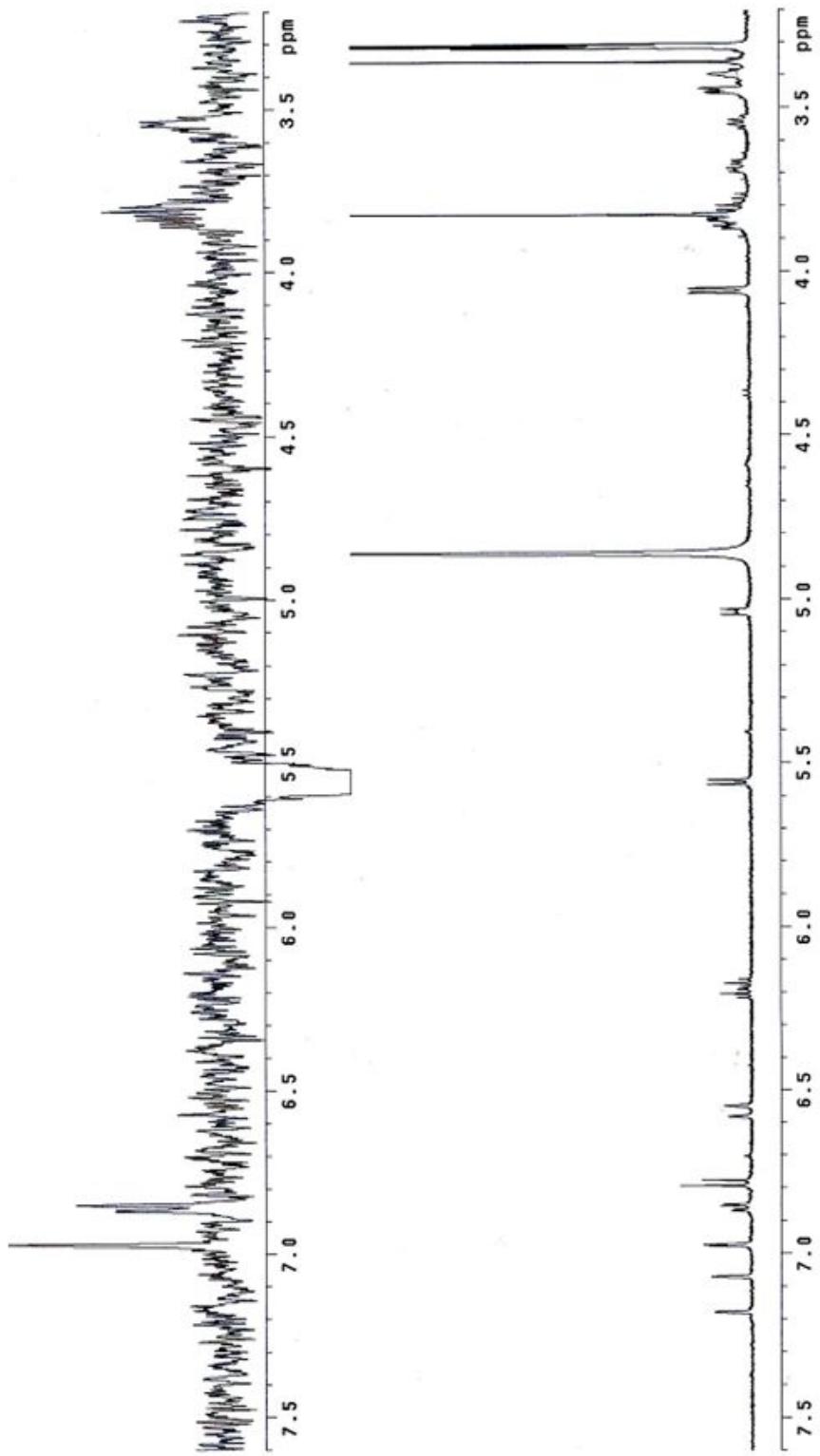


Fig. 76. NOE spectrum of compound 28 δ 5.56 (H-7)

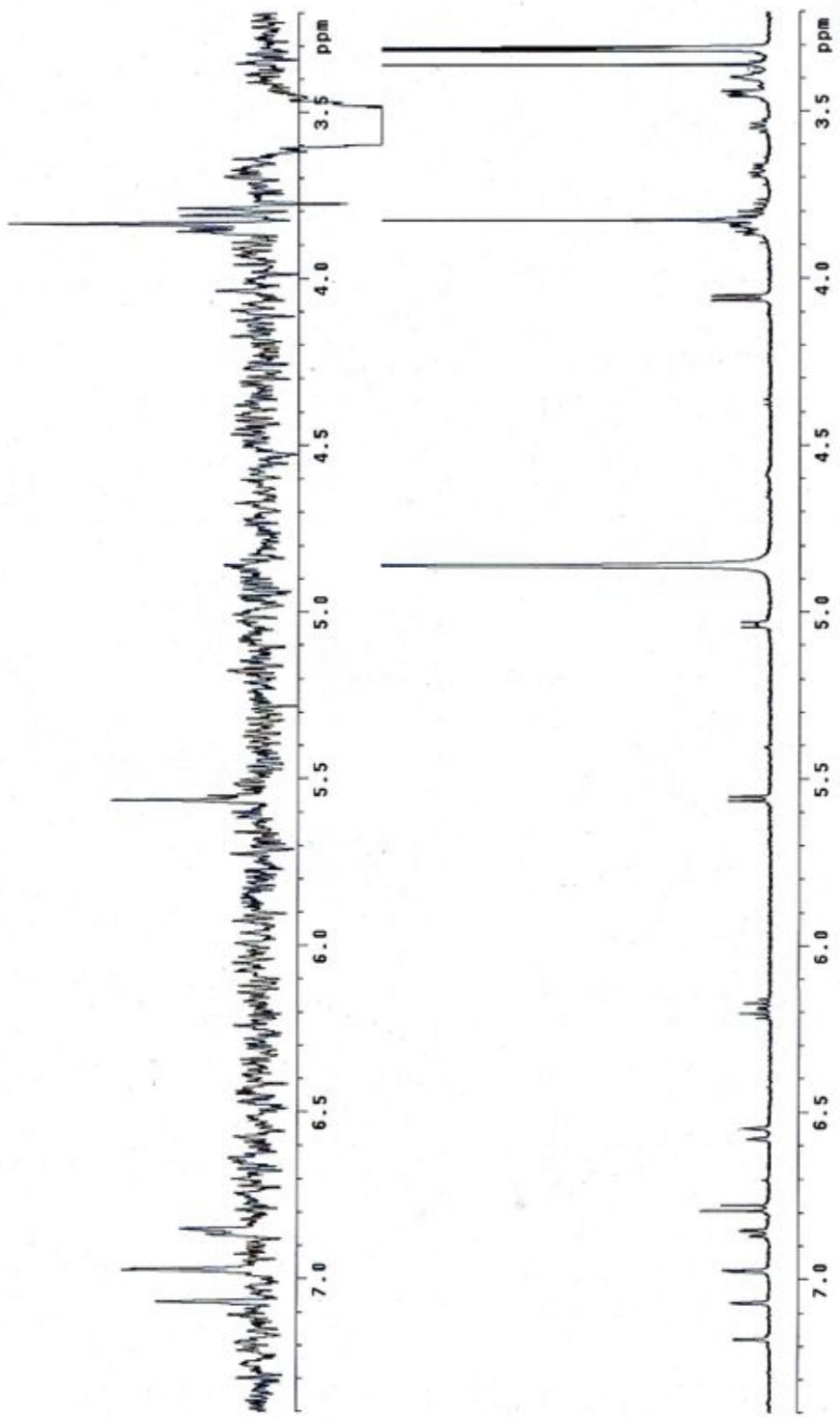


Fig. 77. NOE spectrum of compound 28 6 3.54 (H-8)

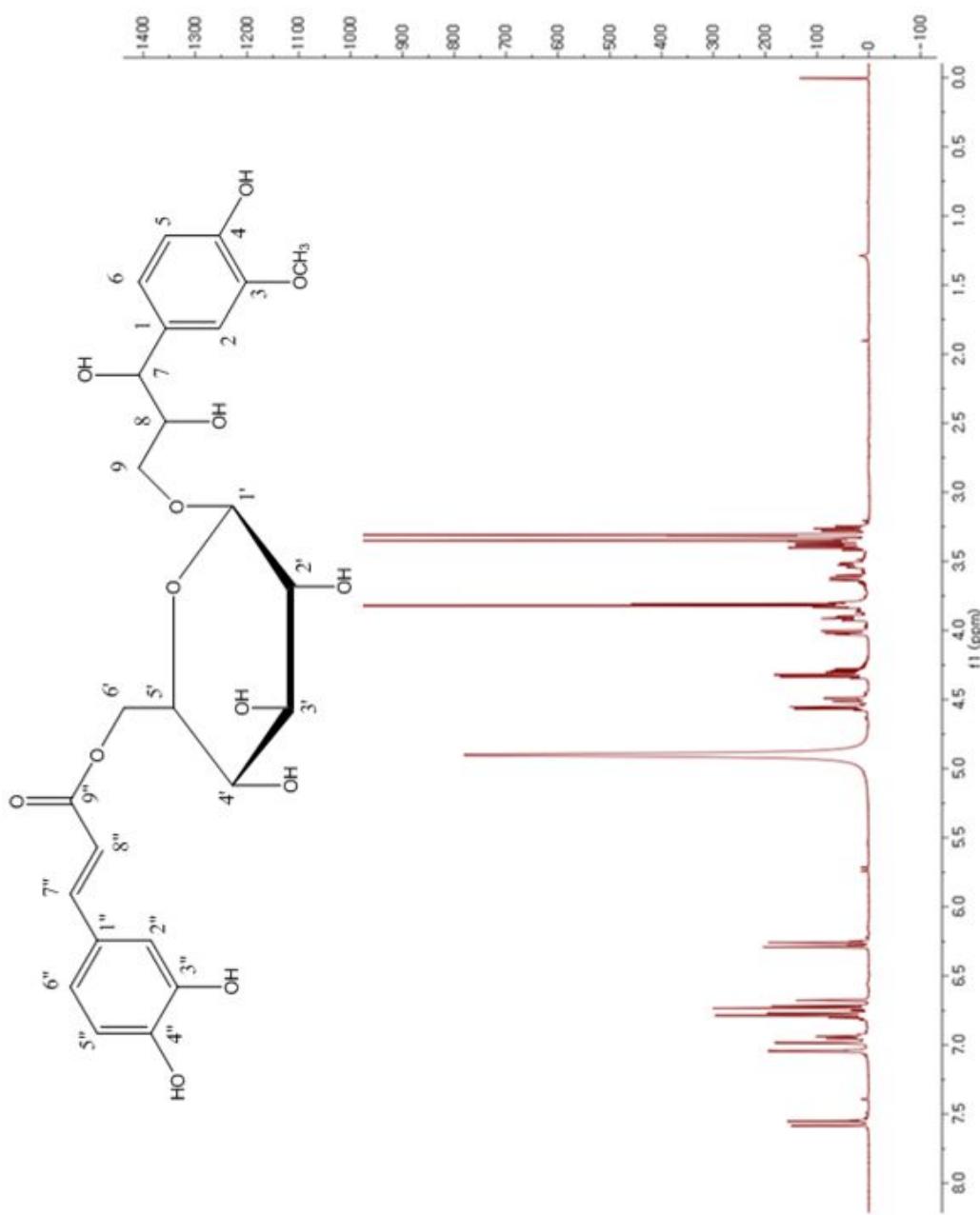


Fig. 78.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 29 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

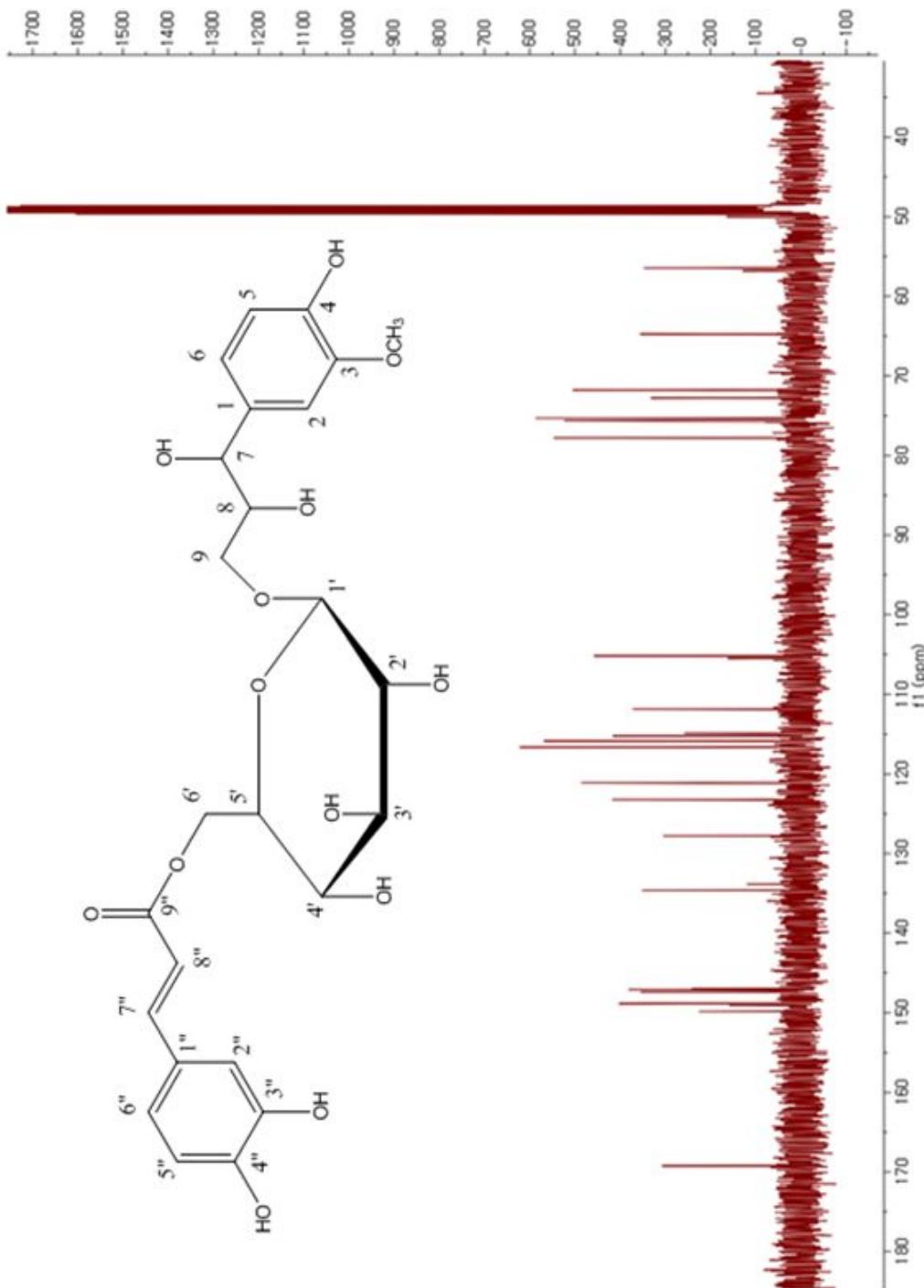


Fig. 79.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 29 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

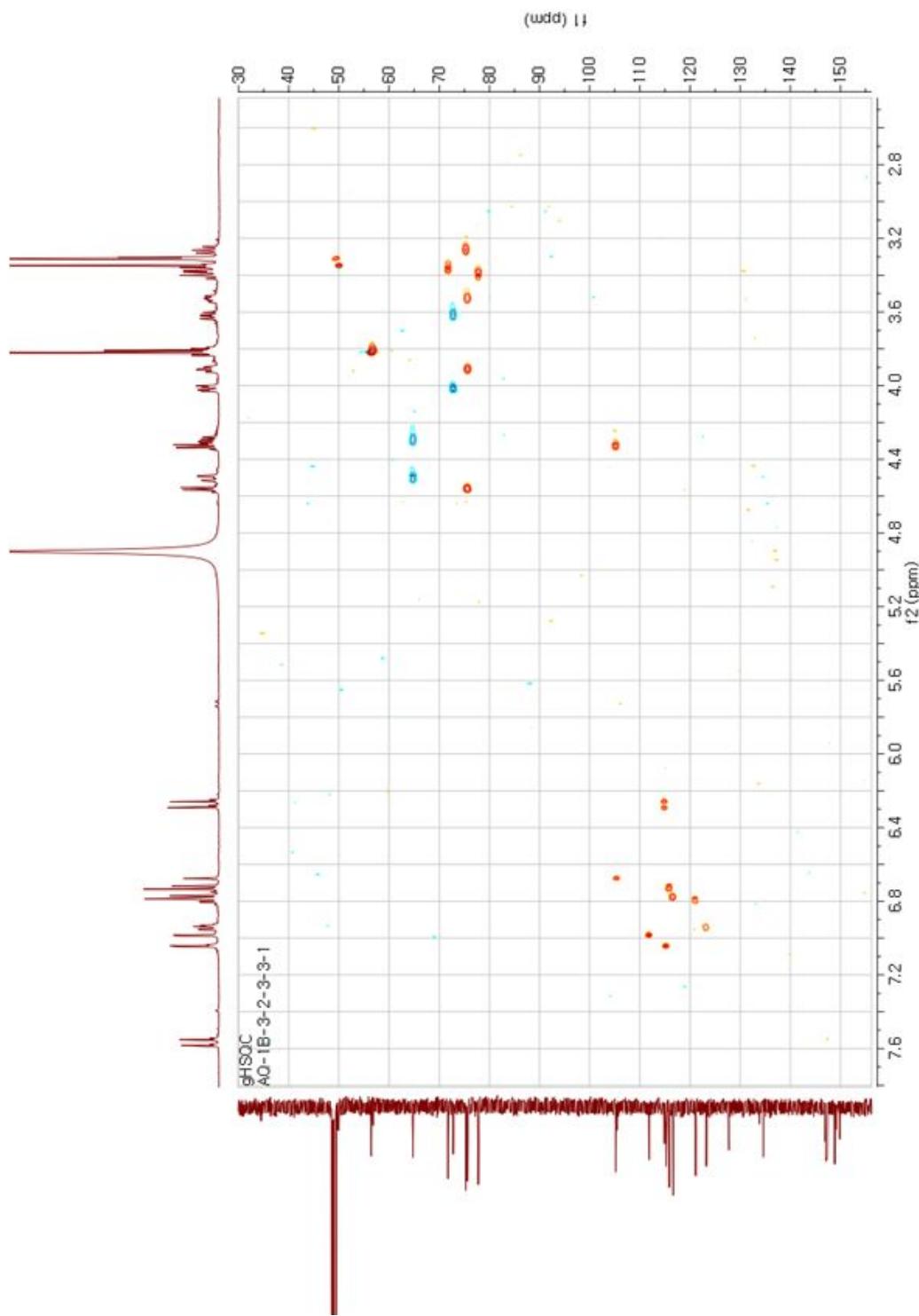


Fig. 80. HSQC spectrum of compound 29

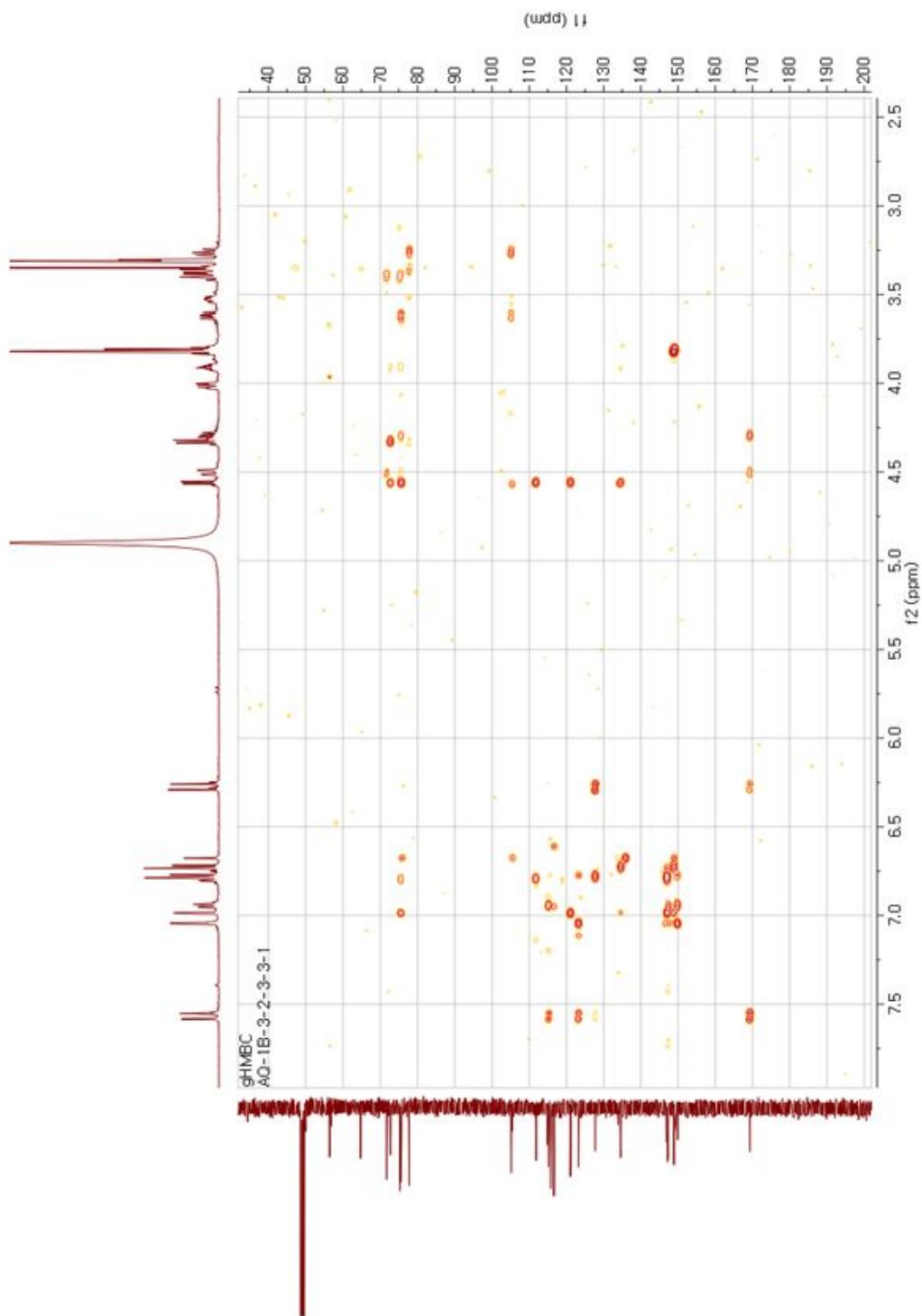


Fig. 81. HMBC spectrum of compound 29

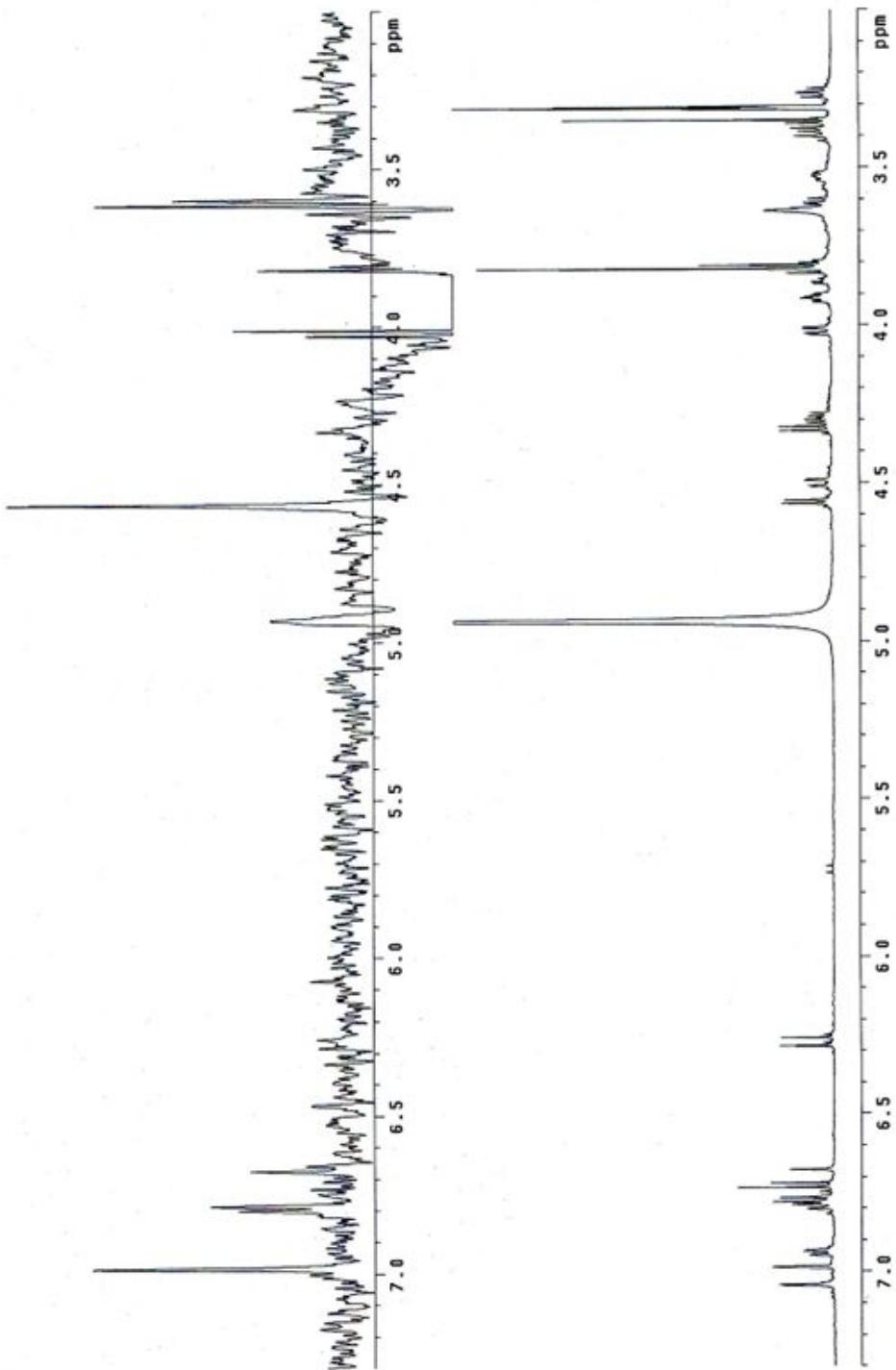


Fig. 82. NOE spectrum of compound 29 δ 3.91 (H-8)

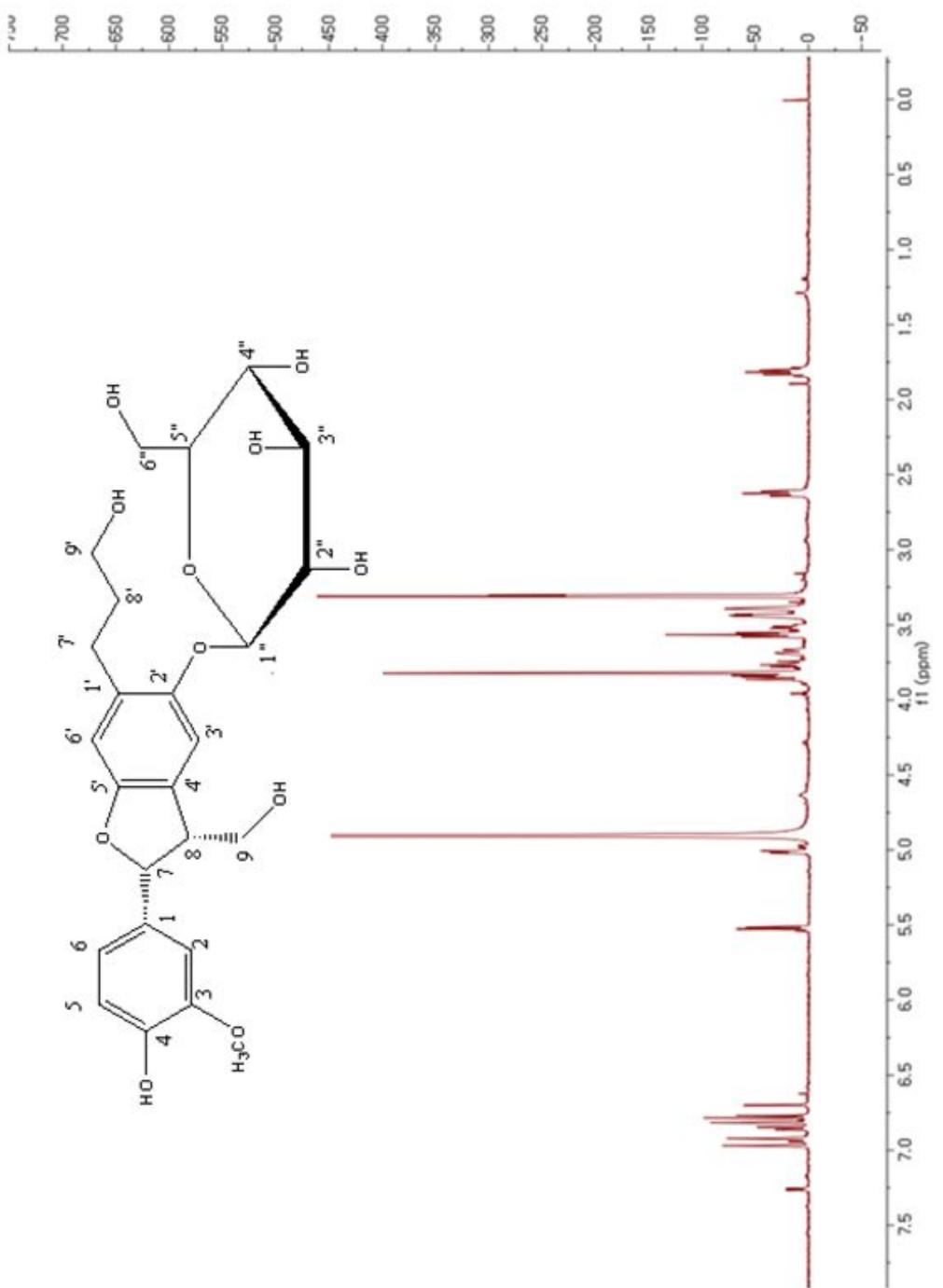


Fig. 83.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 30 (500 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

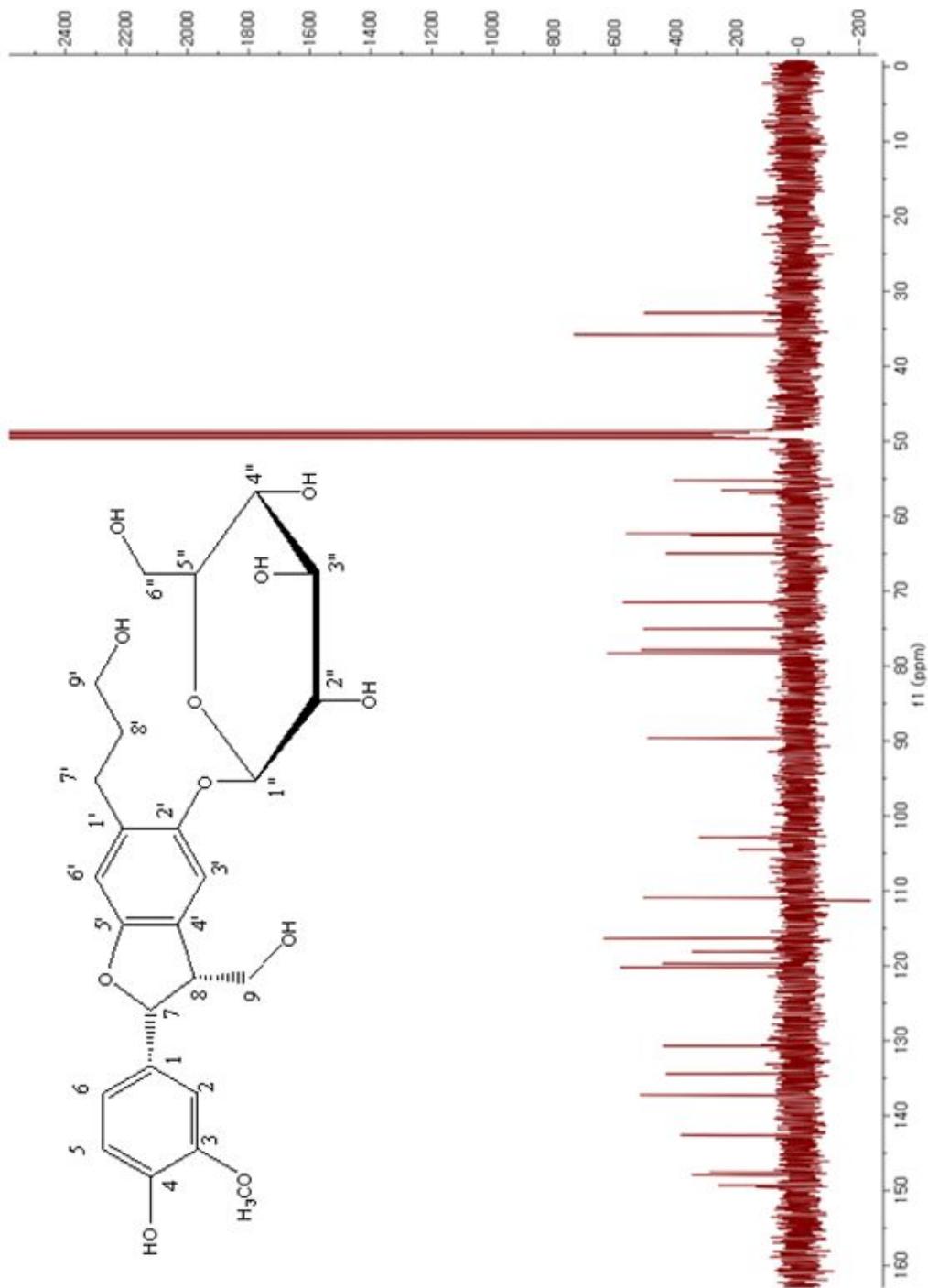


Fig. 84.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 30 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

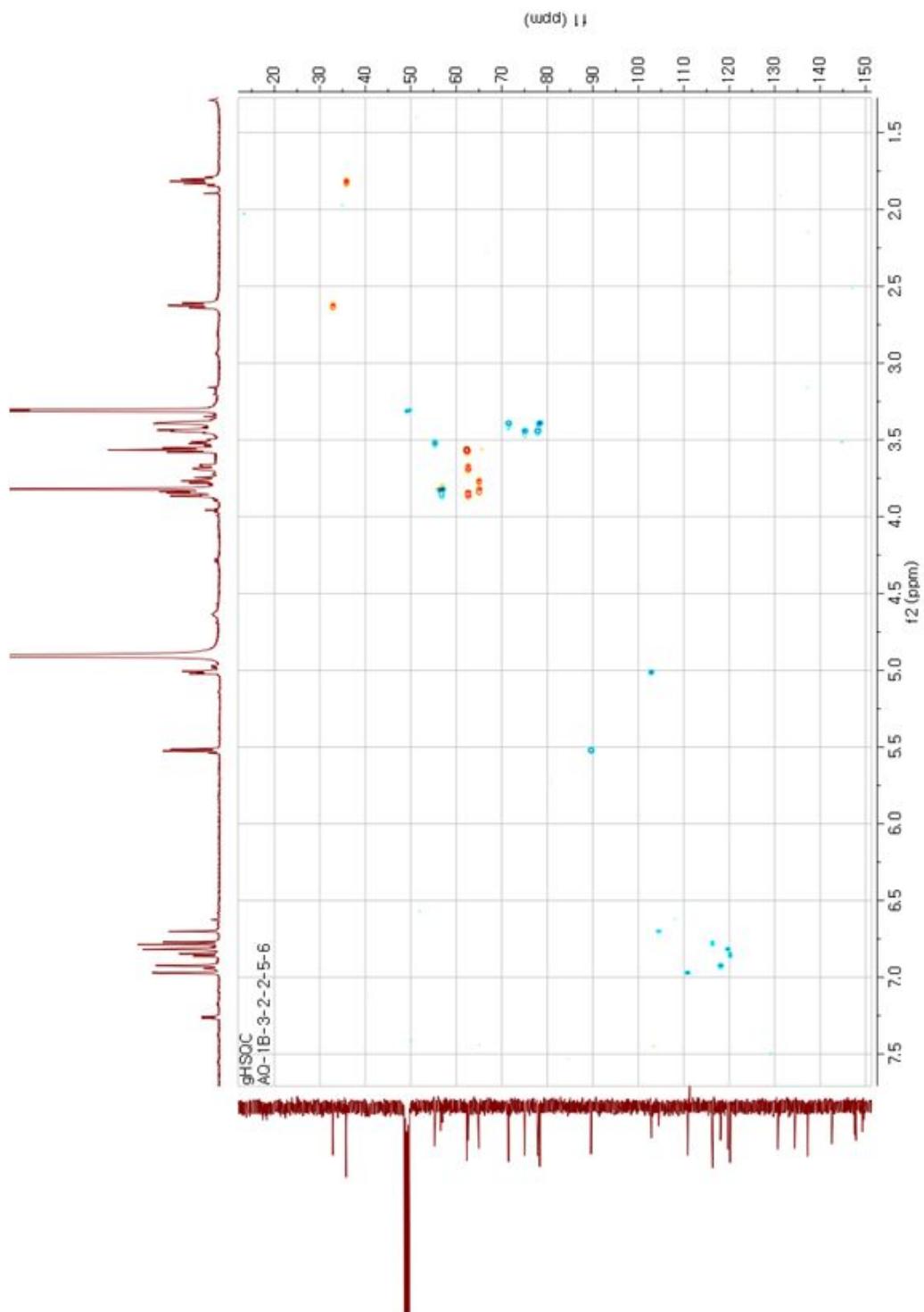


Fig. 85. HSQC spectrum of compound 30

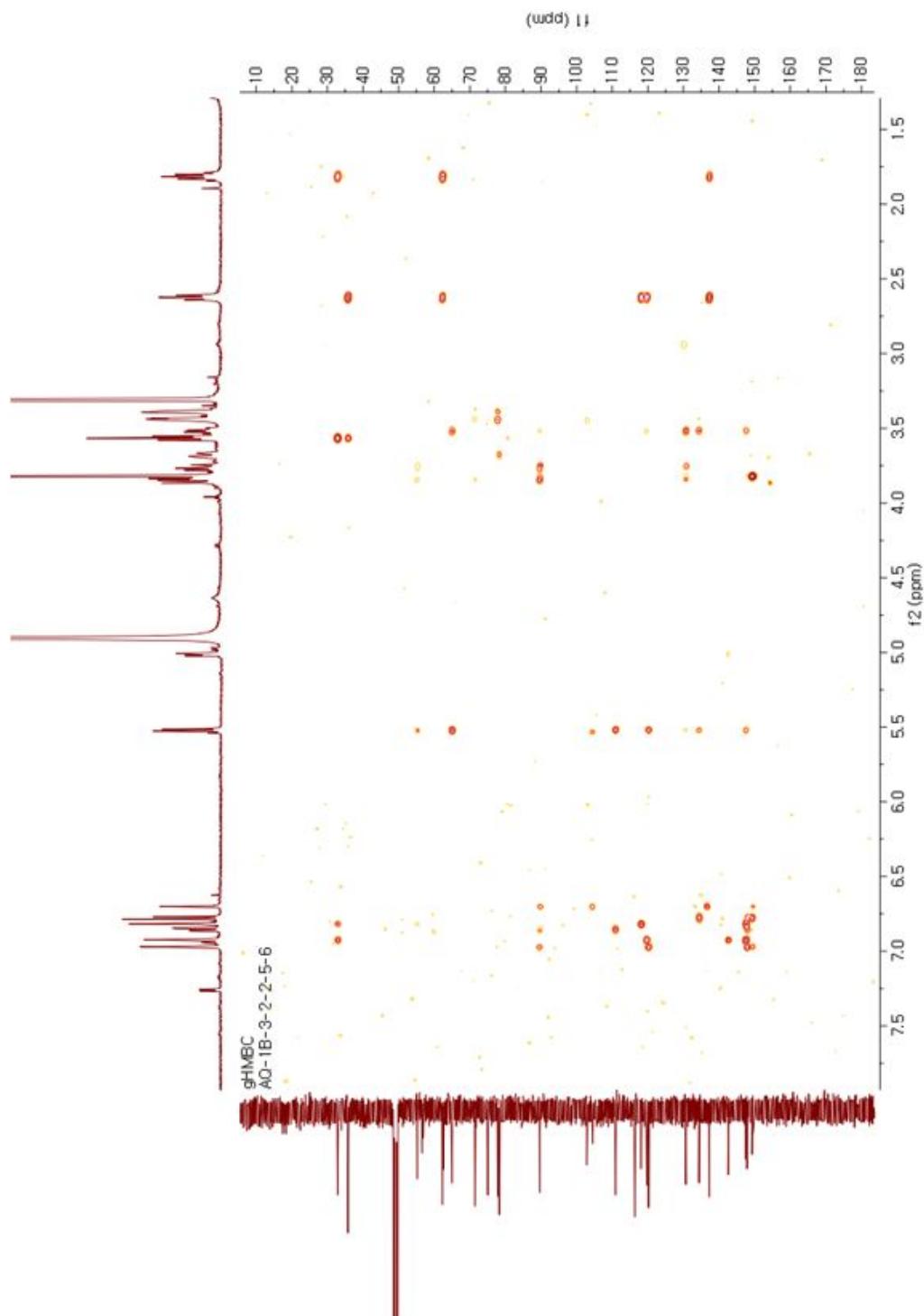


Fig. 86. HMBC spectrum of compound 30

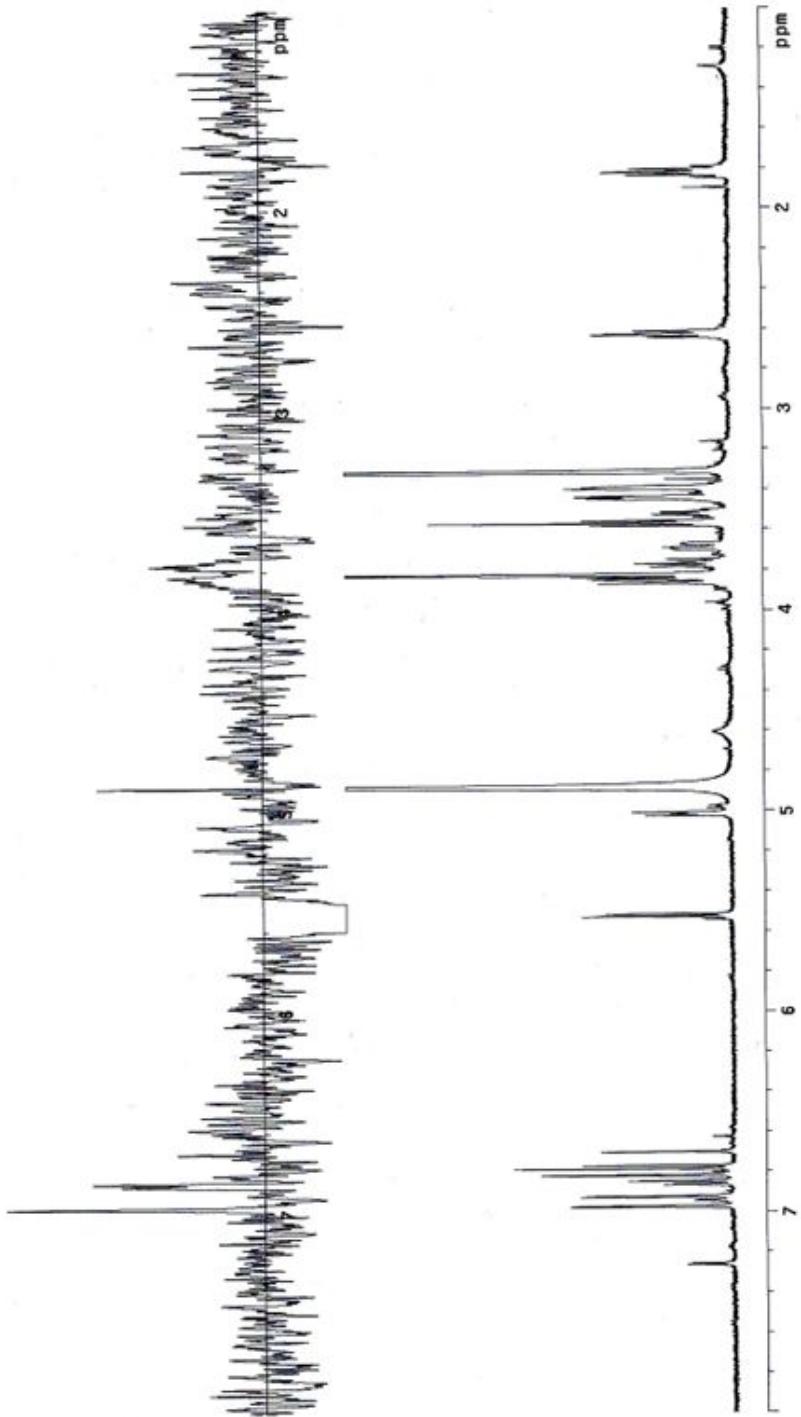


Fig. 87. NOE spectrum of compound 30 & 5,52 (H-7)

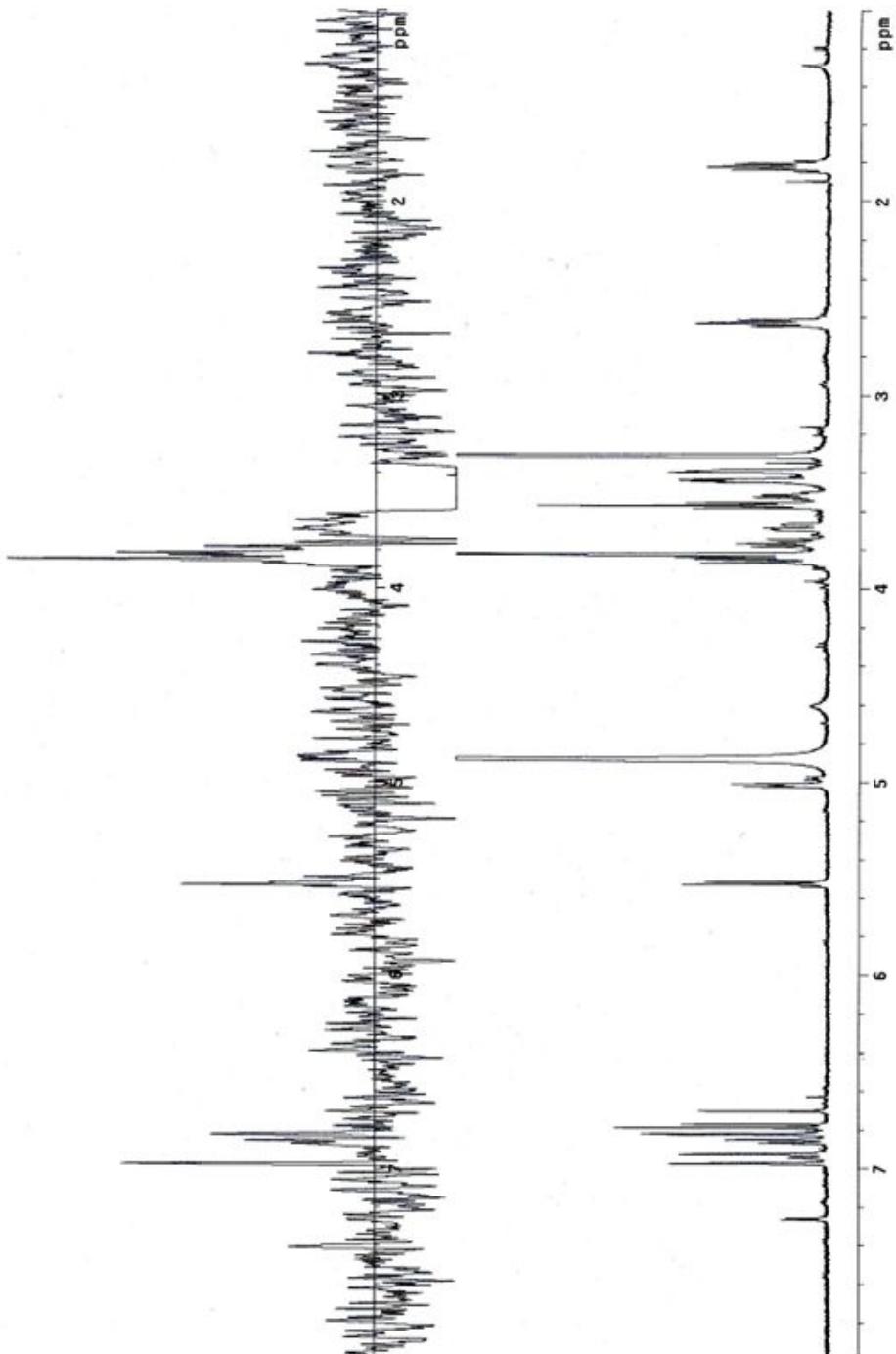


Fig. 88. NOE spectrum of compound 30 6 3.54 (H-8)

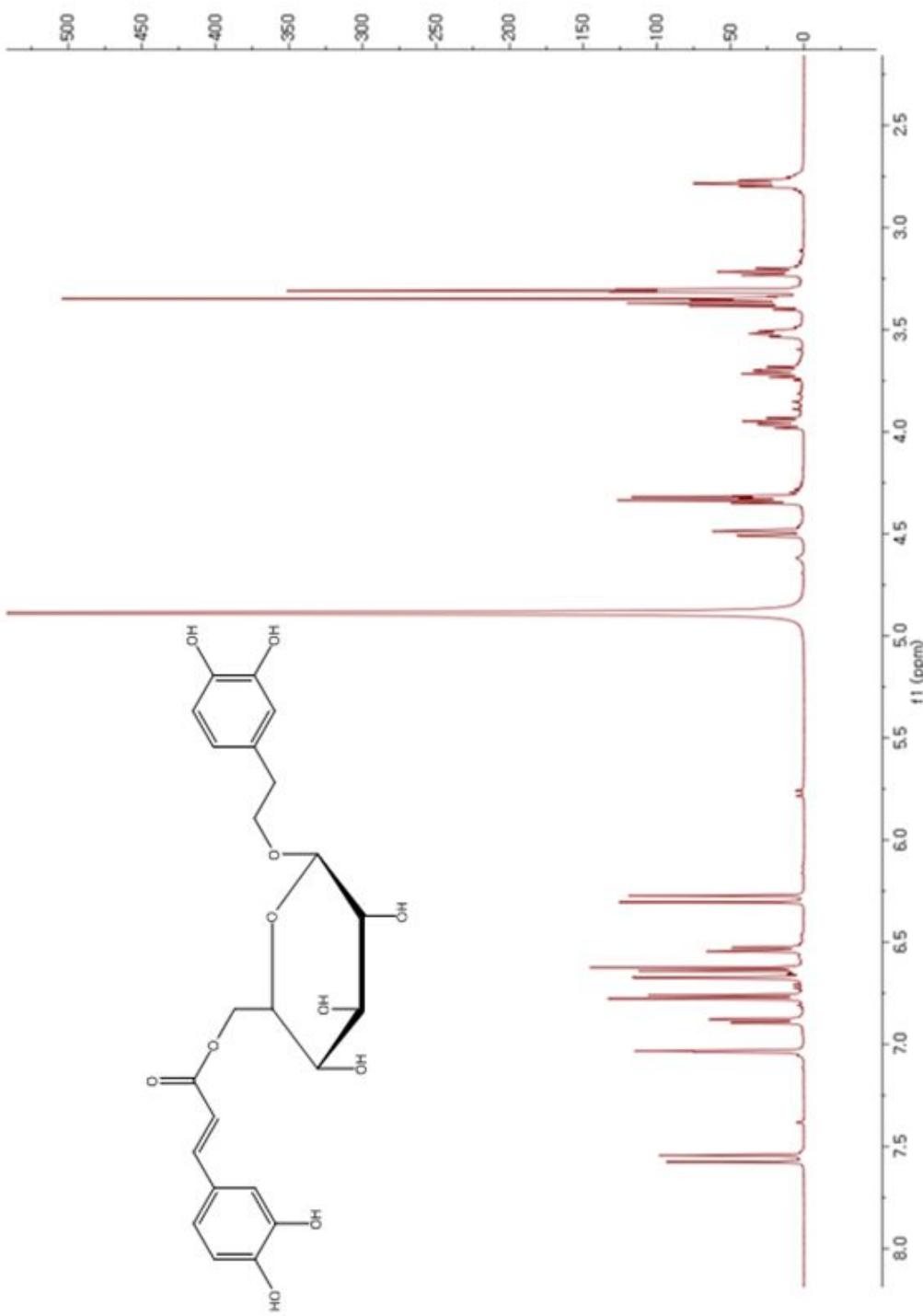


Fig. 89.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 31 (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{O}$ )

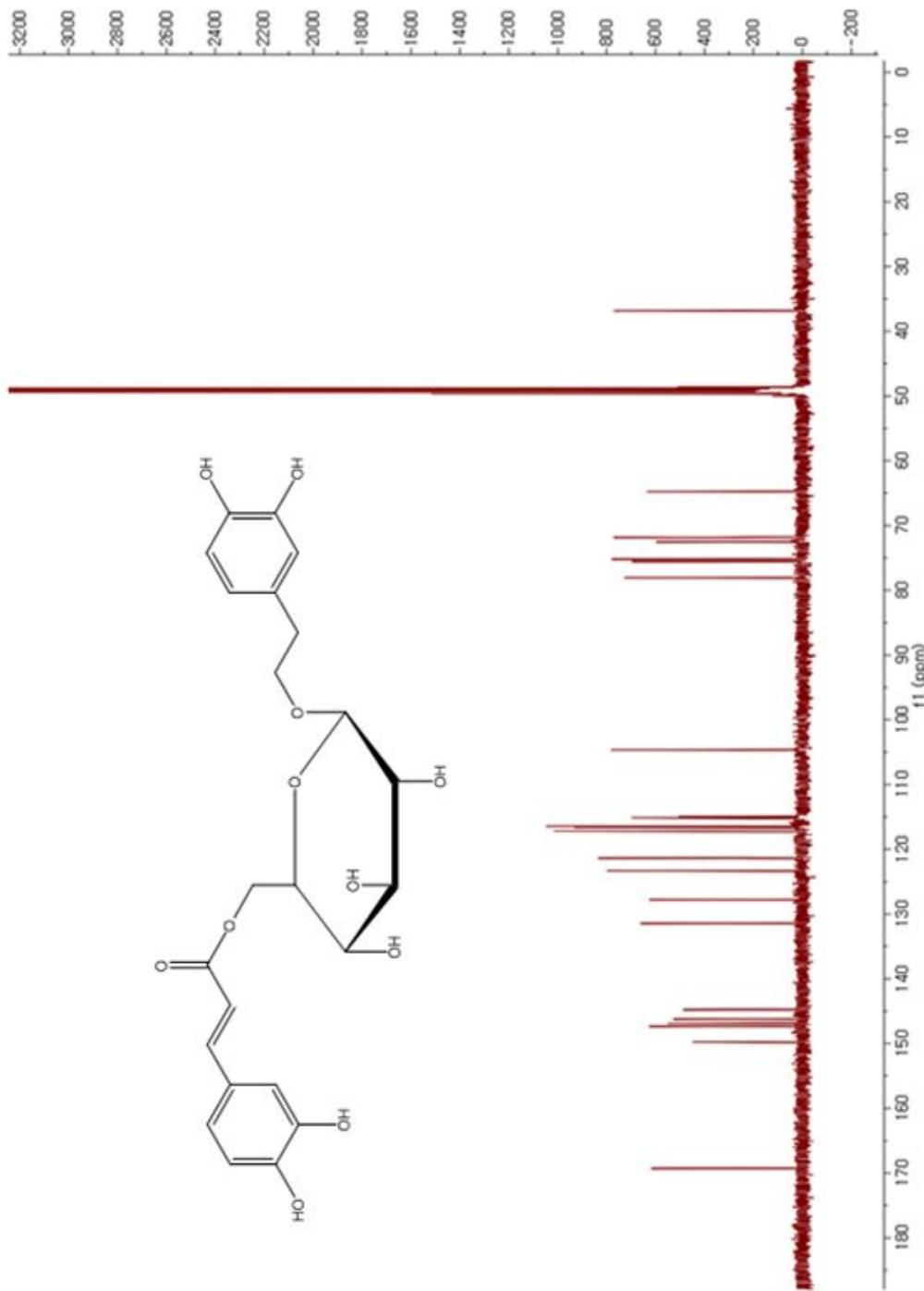


Fig. 90.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 31 (125 MHz,  $\text{CD}_4\text{O}$ )

## 감사의 글

유학생활 4년 동안, 지도교수님 우은란 교수님의 세심한 지도하에 순조롭게 저의 대학원과정 실험을 마치고 박사 졸업논문을 쓰게 되었습니다. 그동안 교수님께서는 저한테 많은 지식을 가르쳐 주셨고 외국 유학생활이 쉽지 않다면 학습과 생활방면에서 많은 충고와 격려의 말씀을 전해 주셨습니다. 하여 이 자리에서 교수님께 저의 감사의 마음을 전합니다. 교수님의 지도하에 저의 박사과정을 마치게 된 것을 영광으로 생각하고 있습니다. 그리고 바쁘신데 저의 논문을 심사해 주시느라 수고 많으신 심사위원 장 이익수 교수님과 심사위원 유진철, 흥준희, 김은애 교수님께도 감사의 뜻을 전합니다. 또한 대학원과정에 저한테 많은 지식을 가르쳐 주셨던 모든 교수님들께 감사의 뜻을 전하고 싶습니다. 특히 박사과정 동안 구조분석에 있어서 저에게 많은 가르침과 조언을 주셨던 한국기초과학지원연구원 광주센터의 박기덕 박사님께 감사드립니다.

그리고 우리 실험실 식구들 모두 그동안 같이 있으면서 정이 많이 들었습니다. 지금은 안계시지만 우리 실험실 김청룡 박사 타향에서 왔다고 실험실생활에 대해서 많은 걸 가르쳐 주셨고 실험방법과 천연물연구에서 필요한 지식들을 많이 가르쳐 주셨습니다. 유학생활에 도움이 많이 돼 주신 선배님 그동안 고마웠습니다. 그리고 아련이 비록 후배이지만 실험실에 있는 동안 도움이 많이 됐다. 고마워. 또한 그동안 저한테 관심을 주신 모든 선생님, 선배님과 친구들 고맙습니다.

마지막으로 저의 가족에게 감사드립니다. 제가 언제 어떤 선택을 하던 부모님께서는 항상 저의 편이 돼 주시고 저를 믿어 주시고 격려를 아끼지 않으셨습니다. 부모님은 저의 인생에서 가장 중요한 존재입니다. 감사합니다. 그리고 저의 반쪽 이옥전씨 그동안 저와 함께 힘든 시간 보내줘서 고맙습니다. 사랑합니다.

2013년 12월 박사 학위를 마치며...

김홍광 올림