creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

dCollection

[UCI]I804:24011-200000263423

2012년 8월
박사학위 논문

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)와 쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)의 성분연구

조선대학교 대학원

약 학 과

김 청 룡

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)와 쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)의 성분연구

Phytochemical studies on the chemical constituents of *Abutilon theophrasti* Medicus and *Aster yomena* Makino

2012년 8월 24일

조선대학교 대학원

약 학 과

김 청 룡

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)와 쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)의 성분연구

지도교수 우 은 란

이 논문을 약학 박사학위신청 논문으로 제출함

2012년 4월

조선대학교 대학원

약 학 과

김 청 룡

김청룡의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 오 원 근 (인)

위 원 조선대학교 교 수 유 진 철 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이 원 재 (인)

위 원 조선대학교 교 수 홍 준 희 (인)

위 원 조선대학교 교 수 우 은 란 (인)

2012년 6월

조선대학교 대학원

Contents

Contents ····· i
List of Schemes ····· iv
List of Figures ····· v
Abstract ····· viii

Ⅰ. 서 론 ····· 1
Ⅱ. 실 험 ····· 9
1. 실험재료 ····· 9
2. 시약 및 기기 ····· 9
2-1. 시약 ····· 9
2-2. 기기 ····· 10
3. 화합물의 분리 ····· 11
3-1. 어저귀의 성분 ····· 11
3-1-1. 추출 및 분획 ····· 11
3-1-2. CH_2Cl_2와 *n*-BuOH 분획으로부터 compound의 분리 ····· 12
3-1-2-1. Compound 1의 분리 ····· 13
3-1-2-2. Compound 2의 분리 ····· 14
3-1-2-3. Compound 3의 분리 ····· 15
3-1-2-4. Compound 4, 5의 분리 ····· 16
3-1-2-5. Compound 6의 분리 ····· 18
3-1-2-6. Compound 7의 분리 ····· 19
3-1-2-7. Compound 8의 분리 ····· 20

3-1-2-8. Compound 9의 분리 ····· 21
3-1-2-9. Compound 10, 11의 분리 ····· 22
3-2. 쑥부쟁이의 성분 ····· 24
3-2-1. 추출 및 분획 ····· 24
3-2-2. CH_2Cl_2과 EtOAc 분획으로부터 compound의 분리 ····· 25
3-2-2-1. CH_2Cl_2분획으로부터 얻은 Compounds ····· 26
3-1-2-2. EtOAc분획으로부터 얻은 Compounds ····· 36
Ⅲ. 결과 및 고찰 ····· 40
1. Compound 1의 구조 ····· 40
2. Compound 2의 구조 ····· 40
3. Compound 3의 구조 ····· 40
4. Compound 4의 구조 ····· 41
5. Compound 5의 구조 ····· 41
6. Compound 6의 구조 ····· 42
7. Compound 7의 구조 ····· 42
8. Compound 8의 구조 ····· 42
9. Compound 9의 구조 ····· 43
10. Compound 10의 구조 ····· 43
11. Compound 11의 구조 ····· 44
12. Compound 12의 구조 ····· 47
13. Compound 13의 구조 ····· 47
14. Compound 14의 구조 ····· 48
15. Compound 15의 구조 ····· 49
16. Compound 16의 구조 ····· 49
17. Compound 17의 구조 ····· 49
18. Compound 18의 구조 ····· 50
19. Compound 19의 구조 ····· 50
20. Compound 20의 구조 ····· 51

21. Compound 21의 구조 ····· 51
22. Compound 22의 구조 ····· 51
23. Compound 23의 구조 ····· 52
24. Compound 24의 구조 ····· 52
25. Compound 25의 구조 ····· 53
26. Compound 26의 구조 ····· 53
27. Compound 27의 구조 ····· 53
28. Compound 28의 구조 ····· 54
29. Compound 29의 구조 ····· 54
30. Compound 30의 구조 ····· 54
Ⅳ. 결 론 ····· 58
Ⅴ. 참 고 문 헌 ····· 60
APPENDIX ····· 65

List of Schemes

Scheme Ⅰ. Extraction and fractionation of MeOH extract from *Abutilon theophrasti* Medicus. ····· 11

Scheme Ⅱ. Isolation of compounds 1-8 from CH_2Cl_2 extract of *Abutilon theophrasti* Medicus. ····· 12

Scheme Ⅲ. Isolation of compounds 9-11 from n-BuOH extract of *Abutilon theophrasti* Medicus. ····· 13

Scheme Ⅳ. Extraction and fractionation of MeOH extract from *Aster yomena* Makino. ····· 24

Scheme Ⅴ. Isolation of compounds 1-8 from CH_2Cl_2 extract of *Aster yomena* Makino. ····· 25

Scheme Ⅵ. Isolation of compounds 9-11 from n-BuOH extract of *Aster yomena* Makino. ····· 26

List of Figures

Fig. 1. Structures of compounds 1-11 isolated from *Abutilon theophrasti* Medicus. ····· 45

Fig. 2. Selected ^{1}H-^{13}C long-range correlations in HMBC spectrum of compound 6 ····· 46

Fig. 3. Structures of compounds 2, 12-20 isolated from *Aster yomena* Makino. ····· 55

Fig. 4. Structures of compounds 21-30 isolated from *Aster yomena* Makino. ····· 56

Fig. 5. Selected ^{1}H-^{1}H Cosy(▬) and ^{1}H-^{13}C(→) long-range correlations in HMBC spectrum of compound 12, 13 ····· 57

Fig. 6. Selected key NOE correlations in NOESY spectrum of compound 12, 13 ····· 57

Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of compound 1 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 66

Fig. 8. ^{13}C-NMR spectrum of compound 1 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 67

Fig. 9. ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 68

Fig. 10. ^{13}C-NMR spectrum of compound 2 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 69

Fig. 11. ^{1}H-NMR spectrum of compound 3 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 70

Fig. 12. ^{1}H-NMR spectrum of compound 4 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 71

Fig. 13. ^{13}C-NMR spectrum of compound 4 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 72

Fig. 14. ^{1}H-NMR spectrum of compound 5 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 73

Fig. 15. ^{13}C-NMR spectrum of compound 5 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 74

Fig. 16. ^{1}H-NMR spectrum of compound 6 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 75

Fig. 17. ^{13}C-NMR spectrum of compound 6 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 76

Fig. 18. HSQC spectrum of compound 6 ····· 77

Fig. 19. HMBC spectrum of compound 6 ····· 78

Fig. 20. ^{1}H-NMR spectrum of compound 7 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 79

Fig. 21. ^{13}C-NMR spectrum of compound 7 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 80

Fig. 22. ^{1}H-NMR spectrum of compound 8 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 81
Fig. 23. ^{13}C-NMR spectrum of compound 8 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 82
Fig. 24. ^{1}H-NMR spectrum of compound 9 (300 ㎒, CD_3OD) ····· 83
Fig. 25. ^{13}C-NMR spectrum of compound 9 (75 ㎒, CD_3OD) ····· 84
Fig. 26. ^{1}H-NMR spectrum of compound 10 (500 ㎒, CD_3OD) ····· 85
Fig. 27. ^{13}C-NMR spectrum of compound 10 (125 ㎒, CD_3OD) ····· 86
Fig. 28. ^{1}H-NMR spectrum of compound 11 (500 ㎒, CD_3OD) ····· 87
Fig. 29. ^{13}C-NMR spectrum of compound 11 (125 ㎒, CD_3OD) ····· 88
Fig. 30. ^{1}H-NMR spectrum of compound 12 (600 ㎒, $CDCl_3$) ····· 89
Fig. 31. ^{13}C-NMR spectrum of compound 12 (150 ㎒, $CDCl_3$) ····· 90
Fig. 32. ^{1}H-^{1}H Cosy spectrum of compound 12 ····· 91
Fig. 33. HSQC spectrum of compound 12 ····· 92
Fig. 34. HMBC spectrum of compound 12 ····· 93
Fig. 35. NOESY spectrum of compound 12 ····· 94
Fig. 36. ^{1}H-NMR spectrum of compound 13 (600 ㎒, CD_3OD) ····· 95
Fig. 37. ^{13}C-NMR spectrum of compound 13 (150 ㎒, CD_3OD) ····· 96
Fig. 38. ^{1}H-^{1}H Cosy spectrum of compound 13 ····· 97
Fig. 39. HSQC spectrum of compound 13 ····· 98
Fig. 40. HMBC spectrum of compound 13 ····· 99
Fig. 41. NOESY spectrum of compound 13 ····· 100
Fig. 42. ^{1}H-NMR spectrum of compound 14 (300 ㎒, $CDCl_3$) ····· 101
Fig. 43. ^{13}C-NMR spectrum of compound 14 (75 ㎒, $CDCl_3$) ····· 102
Fig. 44. ^{1}H-NMR spectrum of compound 15 (500 ㎒, $CDCl_3$) ····· 103
Fig. 45. ^{13}C-NMR spectrum of compound 15 (125 ㎒, $CDCl_3$) ····· 104
Fig. 46. ^{1}H-NMR spectrum of compound 16 (500 ㎒, CD_3OD) ····· 105
Fig. 47. ^{13}C-NMR spectrum of compound 16 (125 ㎒, CD_3OD) ····· 106
Fig. 48. ^{1}H-NMR spectrum of compound 17 (600 ㎒, $CDCl_3$) ····· 107
Fig. 49. ^{13}C-NMR spectrum of compound 17 (150 ㎒, $CDCl_3$) ····· 108
Fig. 50. ^{1}H-NMR spectrum of compound 18 (600 ㎒, $CDCl_3$) ····· 109
Fig. 51. ^{13}C-NMR spectrum of compound 18 (150 ㎒, $CDCl_3$) ····· 110
Fig. 52. ^{1}H-NMR spectrum of compound 19 (300 ㎒, CD_3OD) ····· 111

Fig. 53. ^{13}C-NMR spectrum of compound 19 (75 ㎒, CD_3OD) ·····112
Fig. 54. ^{1}H-NMR spectrum of compound 20 (500 ㎒, CD_3OD) ·····113
Fig. 55. ^{13}C-NMR spectrum of compound 20 (125 ㎒, CD_3OD) ·····114
Fig. 56. ^{1}H-NMR spectrum of compound 21 (500 ㎒, $CDCl_3$) ·····115
Fig. 57. ^{13}C-NMR spectrum of compound 21 (125 ㎒, $CDCl_3$) ·····116
Fig. 58. ^{1}H-NMR spectrum of compound 22 (600 ㎒, $CDCl_3$) ·····117
Fig. 59. ^{13}C-NMR spectrum of compound 22 (150 ㎒, $CDCl_3$) ·····118
Fig. 60. ^{1}H-NMR spectrum of compound 23 (500 ㎒, DMSO) ·····119
Fig. 61. ^{13}C-NMR spectrum of compound 23 (125 ㎒, DMSO) ·····120
Fig. 62. ^{1}H-NMR spectrum of compound 24 (600 ㎒, CD_3OD) ·····121
Fig. 63. ^{13}C-NMR spectrum of compound 24 (150 ㎒, CD_3OD) ·····122
Fig. 64. ^{1}H-NMR spectrum of compound 25 (600 ㎒, CD_3OD) ·····123
Fig. 65. ^{13}C-NMR spectrum of compound 25 (150 ㎒, CD_3OD) ·····124
Fig. 66. ^{1}H-NMR spectrum of compound 26 (500 ㎒, CD_3OD) ·····125
Fig. 67. ^{13}C-NMR spectrum of compound 26 (125 ㎒, CD_3OD) ·····126
Fig. 68. ^{1}H-NMR spectrum of compound 27 (500 ㎒, CD_3OD) ·····127
Fig. 69. ^{13}C-NMR spectrum of compound 27 (125 ㎒, CD_3OD) ·····128
Fig. 70. ^{1}H-NMR spectrum of compound 28 (500 ㎒, CD_3OD) ·····129
Fig. 71. ^{13}C-NMR spectrum of compound 28 (125 ㎒, CD_3OD) ·····130
Fig. 72. ^{1}H-NMR spectrum of compound 29 (300 ㎒, CD_3OD) ·····131
Fig. 73. ^{13}C-NMR spectrum of compound 29 (75 ㎒, CD_3OD) ·····132
Fig. 74. ^{1}H-NMR spectrum of compound 30 (300 ㎒, CD_3OD) ·····133
Fig. 75. ^{13}C-NMR spectrum of compound 30 (75 ㎒, CD_3OD) ·····134
Fig. 76. HR-MS spectrum of compound 12 ·····135
Fig. 77. HR-MS spectrum of compound 13 ·····136

ABSTRACT

Phytochemical studies on the chemical constituents of *Abutilon theophrasti* Medicus and *Aster yomena* Makino

Jin Qinglong
Advisor : Prof. Woo Eun-Rhan, Ph.D.
Department of Pharmacy,
Graduate School of Chosun University

Abutilon theophrasti Medicus (*Malvaceae*) is an annual plant, native to southern Asia, and is distributed throughout the world. It is commonly used to treat dysentery middle-ear infection, dull pain of joint, etc. In a continuation of phytochemical study on *Abutilon theophrasti*, eleven compounds: lupenone(1), lupeol(2), stigmasterol(3), β-sitosterol(4), 24-methylene-3, 4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid(5), 24-methylene-3, 4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester(6), (+)-(1S,4R)-7-Hydroxycalamenene (7), Hibicuslide C(8) were isolated from the methylene chloride soluble fraction and isopropyl-β-glucopyranoside(9), Syringaresinol-4'-O-β-D-monoglucoside(10), rutin(11) were isolated from *n*-butanol soluble fraction by the repeated silica gel, RP-18 and MCI gel column chromatography. The chemical structures of compounds1-6 were determined on the basis of physicochemical properties and spectroscopic methods such as 1D and 2D NMR. It is first time that these compounds were isolated from this plant and compound 6 and 9 were obtained as natural products not as synthetics

Aster yomena Makino (*Asteraceae*) is a perennial herb that is distributed throughout Korea and Japan. The whole plant is used in Korean traditional medicine for the treatment of bronchial asthma, inflammation, and cold. So far, none of phytochemical studies on this plant have been done yet. Therefore, the aerial parts of *A.yomena* were studied in our on going

investigation on biologically active compounds from natural products and subsequently a new megastigmane palmitate, 5(13)-megastigmen-9-one-3β-palmitate(**12**), and a new oleanane-type triterpenoid, 3β,23,28-trihydroxy-12-oleanene-11-one(**13**), together with eleven known compounds, β-amyrin(**14**), erythrodiol(**15**), 3β,23,28-triololean-12-ene(**16**), Spinasterone(**17**), simiaren-ol(**18**), α-amyrin(**19**), Lupeol(**2**), 23-hydroxybetulin(**20**), phytol(**21**), 1β,4β-dihydroxyeudesman-11-ene(**22**), Apigenin(**23**), 3,7-dihydroxyhumula-4,8(15),10(E)-triene(**24**), and 2,6-dihydroxyhumula-3(12),7(13),9(E)-triene(**25**), were isolated from the methylene chloride soluble fraction and 4-O-β-D-glucopyranoside-3-hydroxy methyl benzoate(**26**), Caffeic acid(**27**), Esculetin(**28**). isoquercitrin(**29**), Isorhamnetin-3-O-glucoside(**30**) were isolated from *n*-butanol soluble fraction by column chromatography. These compounds, **2**, **14-30** were isolated from this plant for the first time.

Keywords: *Abutilon theophrasti* Medicus; *Malvaceae*; *Aster yomena* Makino; *Asteraceae*; Chemical constituents.

Ⅰ. 서론

최근 건강관리에 대한 관심이 고조되고 생활습관이 변화됨에 따라 삶의 질 향상을 위한 소비자의 노력이 증가하고 있으며, 의약품의 안전성 등에 대한 관심이 고조되고 있다. 삶의 질 향상과 의료서비스의 개선으로 수명이 연장됨에 따라 심장질환, 암, 당뇨, 전신질환 등 만성 또는 난치성 질환이 증가하고 있으며, 이런 만성질환에 대해 예방적 개념이 도입되고 있다. 따라서 치료형에서 예방형으로의 변화에 따른 전통의약의 역할 또한 증대되고 있다. 또한 소비자들은 더욱 안전한 의약품을 추구함으로써 요즘 들어 전통적인 의약품이였던 천연물제품이 의료, 보건산업에서 붐(boom)을 일으키고 있다.

천연물신약 연구개발은 신약 1건 개발 시 전 세계적으로 연간 1조원~2조원의 매출과 매출의 20~50%의 순이익 창출이 가능한 높은 투자 효율성을 가진 고부가가치 산업이다. 사례를 들면 Bristol-Myers Squib 사에서는 Taxus 속 식물 (주목)로부터 개발된 항암제 "Taxol"로 연간 12억불(약 1조4천억원)이상 매출액을 실현하고 있으며, 브라질산 뱀독 성분인 Teprotide를 기초로 하여 개발된 고혈압 치료제인 “ACE 억제제 (Catopril)”은 연간 20억불(약 2조 4천억원)이상 매출액을, 일본의 Sankyo 제약사에서는 미생물로부터 혈중 콜레스테롤 저하제 “Compactin (mevastatin)”을 개발하여 연간 1000억엔(약 1조원) 이상 수출하고 있으며, 독일에서는 은행잎으로부터 혈액순환장애 치료제를 개발하여 연간 20억불(약 2조 4천억원) 이상 매출액을 실현하고 있다.

다양한 생물 종은 신약개발의 보고이므로 기초자원으로서 생물다양성의 경제적 가치는 날이 갈수록 높아지고 있으며, 오늘날 사용하고 있는 약물의 50% 정도는 천연물에서 유래한 것이다. 선진국에서는 이미 전세계에 분포하는 자원식물에 대한 경제적 효용가치를 평가하여 보다 다양한 식물 종의 확보에 주력하고 있으며, 이들로부터 신기능성 약품소재를 분리 생산하는 체계적인 개발 정책을 펼치고 있다.

고대로부터 의술은 약초와 항상 결부되어 펼쳐져 왔다. 약초라는 의미로 사용되는 ‘허브’는 푸른 풀을 의미하는 라틴어 ‘허바(Herba)’에 어원을 두고 있으며, 고대국가에서는 향과 약초라는 뜻으로 이말을 썼던 것이 현대에 와서는 ‘잎이나 줄기가 식용과 약용으로 쓰이거나 향과 향미로 이용되는 식물’을 ‘허브’로 정의하고 있다.

생약제품은 전세계의 산업화된 국가들 대부분에서 자연적 전통요법에 대한 믿음이 부활하면서 더욱 많이 사용되고 있다. 이런 현상에 발생하는 까닭은 현대 의학치료를 받으면서 약물간의 상호작용을 체험하게 되는 개인적 당혹감에 대한 반작용으로 인해, 인터넷상에서 이용 가능한 정보와 제품들이 폭발적으로 늘어난 결과 등에 기인한다. 또 많은 사람들은 전통적인 생약요법이 마음에 더 와 닿으며 편하다고 여기기 때문이다. 이외에도 어떤 사람들은 비과학적인 철학과 신비스러운 사고는 역사적인 생약 전통에 있어서 필수 불가결한 요소라고 너그럽게 받아들이며, 과학적인 근거에 의한 현대적인 생약으로 떠오르고 있는 치료법을 더욱 선호하기 때문인 것으로 여겨진다. 인류는 예로부터 천연물을 질병치료를 위한 의약품으로 요긴하게 사용해 오고 있으며, 최근에는 의약품 원료로서 뿐만 아니라 천연물 화장품, 건강기능성 식품으로의 개발도 다양하게 이루어지고 있다. 천연물은 대부분 식물, 동물, 미생물의 2차 대사산물과 1차 대사산물의 일부 및 광물로 이루어져 있으며 이러한 천연물의 유용성을 평가하여 천연물 의약, 고기능성 식품, 천연물 화장품, 천연 살충제 등의 고부가가치의 상품으로 개발하는 천연물 산업에 대한 관심이 고조되어 이미 선진 각국에서는 이 분야의 연구개발에 역점을 두고 각종 천연물의 제품화와 산업화에 역량을 집중하고 있는 추세이다.[1]

과학의 발달로 천연물 중 함유된 생리활성 물질에 대한 검색기술, 물질의 분리, 정제 및 구조 동정에 관한 기술 분야는 상당한 발전을 이루었으며, 활성물질 본체의 규명과 작용기전 등의 연구에도 발전을 거듭하고 있다. 천연물을 연구하는 과정에서 가장 힘든 단계는 천연물로부터 화합물을 분리하여 구조를 결정하고 그 활성을 규명하는 연구인데 건초더미에서 바늘을 찾는 것에 비유될 만큼 어려운 일이지만 제2차 세계대전 후 여지 chromatography, 박층 chromatography, 기체 chromatography, 고속액체 chromatography 등이 속속 개발되고, 적외선 분광광도계 (IR), 자외선 분광광도계 (UV), 핵자기 공명측정기 (NMR), 질량분석기(MS)등 기기장치가 천연물화학 연구에 도입됨에 따라 복잡한 화합물의 입체구조가 비교적 용이하게 해석될 수 있게 되었으며, 더구나 X선 결정해석법과 전자계산기가 발달됨에 따라 절대구조를 용이하게 결정할 수 있게 되었다.[2]

현재까지의 의약품의 개발은 크게 유기합성에 의한 것과 천연자원 유래로 구분할 수 있다. 먼저, 합성에 의한 방법은 기존에 존재하는 생리활성을 나타내는 물질의 유도체를 합성함으로 단기간에 원하는 물질을 창출할 수 있다는 장점이 있지만 유기합성에 의한 물질 창출은 구조적인 면에서 모방의 한계를 벗어날 수 없는 단점을

가지고 있다. 반면, 천연물로부터 활성성분의 추출 및 분리기술의 진보와 첨단 분석기기의 출현에도 불구하고 그 화학성분과 생리활성이 연관되어 체계적으로 연구된 식물은 소수에 불과하여 식물이나 미생물 유래의 천연물에서 발견될 수 있는 물질들은 아직까지도 알려져 있지 않은 새로운 골격의 화학구조가 존재할 가능성이 높다. 천연물 중 의약용 자원으로서 가능한 천연물은 약 5000여 종에 이르는 것으로 알려져 있으며 현재까지 동물, 식물, 미생물 등 천연자원에서 의약품으로 개발된 예는 무수히 많다. 특히 최근에는 해양미생물이나 해양생물까지 약용자원의 범위를 넓혀가고 있다.

천연물을 소재로 하여 약리활성 물질을 도출하는 천연물 화학적 방법은 의약품의 연구개발에 있어서 합성을 위한 선도물질을 제공하는 중요한 역할을 담당해 오고 있으며, 실제로 19세기 이래 근 200년 동안 민간약이나 전통약물로 사용되던 천연물로부터 생리활성을 지닌 수많은 활성성분이 분리되어 그 구조가 밝혀졌고 더 나아가 의약품으로 개발되어 대부분이 지금도 질병치료에 없어서는 안 될 중요한 의약품으로 자리를 잡고 있다.

morphine을 시초로 하는 유용한 천연유기화합물 발견의 역사를 되돌아보면 항생물질, 항종양성 물질을 제외한 대부분의 화합물이 이미 19세기 말경까지는 순수하게 분리되어 의약품으로서의 응용이 시도된 것을 알 수 있을 것이다. 또 이들 화합물이 추출 분리된 생약 및 약용식물의 대부분은 이미 고대로부터 인류가 의약품으로서 이용해 온 것이었다.

천연물의 분리 및 화학구조에 관한 연구는 유기화학의 발전과 그 역사를 함께 하여 초창기 유기화학의 발전을 주도하였다. 독일의 Wohler가 1828년 무기물인 탄산암모늄으로부터 요소를 만들어 냄으로써 유기화학의 시대를 열기 이전인 18세기 후반에 천연물화학이라는 과학이 태동되었다. 즉 1769년 스웨덴의 약사 Scheele가 포도로부터 주석산을 분리하였고 이어서 사과에서 능금산 (malic acid)을, 레몬에서 구연산 (cirtric acid)을, 오줌에서 요산 (uric acid)을, 우유에서 유산(lactic acid) 등을 순수 분리한 것을 예로 들 수 있는데 그 당시의 Scheele는 이들 성분의 화학구조를 구명하는 현대적 천연물화학의 과정은 진행하지 못하였다.

현대적 천연물화학의 역사에 있어서 식물성분을 분리하여 구조를 구명한 최초의 업적은 1806년 독일의 보조약사 Serturner가 아편(*Papaver sommiferum*)으로부터 morphine을 분리한 것이다. 수용액이 염기성을 띄는 이 물질의 분리는 이후 1821년 Meissner에 의해 알칼로이드(alkalid, 식물염기)라는 용어의 창시와 함께 알칼

로이드 화학의 시대를 전개하게 되었다. 정치 사회적인 관점에서 보면 이 시기는 유럽의 열강들이 식민지 개척에 열을 올리고 이를 경영함으로써 막대한 부를 축적하던 때였으나 아프리카, 남미 및 열대아시아 지역의 풍토병으로 많은 희생을 겪어야 했던 시기이기도 하였다. 이들 풍토병을 치료하거나 예방하기 위하여 과학자들은 토착인 들이 복용하던 풀뿌리나 나무껍질 등을 주목하게 되었고, 그 결과 Pelletier와 caventou는 남미 산의 토근에서 아메바치료제인 emetine, 키나피에서 말라리아 치료제인 quinine(1820년)을 분리한 것을 비롯하여 많은 열대성 식물로부터 brucine과 strychnine(1821), conine (1827) 및 thebaine (1835) 등을 분리하는 업적을 이루었다. 이러한 알칼로이드의 분리는 식물 성분에 대한 과학자들의 탐구욕을 더욱 자극하여 약효성분의 분리와 화학구조 구명을 시도하게 되었고 다양한 천연물에 관한 화학이 발전하게 된다. 예를 들면 1830년 Robiquet와 boutron이 행인으로부터 amygdalin을 분리하자, Liebig와 Whler는 이물질을 분해하면 glucose가 생성한다는 사실을 밝힘으로써 배당체화학의 연구를 시작하였고, 같은 시기 버드나무껍질에서 분리된 배당체 salicin은 aspirin이라는 합성의약품을 유도하게 된 것 등이다.

의약품의 유용한 소재를 확보하기 위해서는 현재로는 유기합성화학의 지식과 기술이 유효하게 이용되고 있으며, 실제로 많은 훌륭한 의약품이 합성되어 세상에 등장되어 왔다. 그러나 우수한 의약품은 별안간에 합성되는 것이 아니고, 대부분의 경우 그 기본이 되는 선도 화합물이 우선 천연에서 추출, 분리되고, 유용한 구조상 지식 및 약리 작용에 관한 지식이 합성화학자에게 제공되어서 비로소 합성 연구가 진행되게 된다. 그 예로서는 아편으로부터 추출된 morphine을 기본으로 한 많은 합성진통약 및 카라발두의 alkaloid인 physostigmine의 구조에서 hint를 얻은 부교감신경 흥분약, neostigmine 및 carbamater계 살충제, 또는 cocaine의 구조에서 유도된 국소마취제 procaine의 합성 기타 등등 일일이 열거할 수 없을 정도이다.[3]

최근에는 천연물의 부작용이 적고 천연유래로 이미지가 좋으며 또한 생분해성이 높고 환경친화적인 장점 때문에 자연지향적이고 환경친화적인 추세에 따라 천연물 의약품 뿐만아니라 기능성 식품, 화장품의 개발에서도 생약을 포함한 식물성 원료에서 해양원료에 이르기까지 다양한 천연소재를 이용한 제품들이 개발되어 천연, 한방의 전성시대가 오고 있다. 하지만 보통 생약은 천연물이기 때문에 1년에 1회밖에 수집이 안되므로, 제품뿐만 아니라 야생품을 사용하는 일도 있다. 또한 생육지의 기후나 토양의 환경도 다르므로 산지나 수확시기에 따라 품질의 차이가 있으며,

보존이나 품질의 향상 또는 특정 성분을 제거하거나 증가시킬 목적으로 행해지는 여러 가지 방법에 따라서도 품질의 차이가 커서 천연물제품의 경우 아래와 같은 몇 가지 단점이 있다. 유효성분의 함량이 일정하지 않고 유효성분 또는 약리작용이 밝혀지지 않은 것이 있으며 제조되는데 시간이 오래 걸리고 저장이 곤란하고 대량생산에 적합하지 않다는 단점들이 있다. 하여 위와 같은 단점들은 보완하기 위해서는 천연물에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되어 생약 등 천연물의 철저한 규격화를 진행하여야 한다.

국내외 주요 연구동향을 볼 때 서방은 천연물의약품의 개발역사에서는 동양에 뒤지지만 천연물신약으로서의 산업화 측면에서는 우리를 앞서고 있다. 이미 유럽 같은 경우는 일반의약과는 다른 개발 및 산업화 법을 제정하였고, 발 빠르게 정부의 지원하에 개발이 진행되고 있다. 그리고 미국 같은 경우도 1994년 미국식약청은 소비자들과 보조제 회사들의 강력한 항의로 인해 그 절충안으로 식이보조제보건교육법(DSHEA; Dietary Supplement Health and Education Act)이 국회에서 통과됨으로서 생약을 식품보조제로 분류하게 되어 안전성만 입증되면 판매할 수 있게 함으로써 시장을 급격히 변화시켰고, 미국에서 수조원의 산업을 만들어 내는 결과를 초래하였으며 현재는 해양천연물, 미생물로부터의 천연물신약개발을 수행하고 있다. 그리고 일본 같은 경우는 오래전부터 천연물의약품개발에 많은 경험을 갖고 있는 나라이고 현재에는 900여 품목의 한약제제를 포함한 많은 천연물의약품을 시판하고 있는 것으로 알고 있다. 이런 국제 형세의 압박에 전통의약을 주요의료 수단으로 활용하고 있는 한국과 중국도 천연물신약개발의 중요성을 느끼고 전통의학의 세계로의 진출을 위하여 많은 투자를 아끼지 않고 있다. 중국 같은 경우, 중국정부의 강력한 주도로 중약분야의 현대화 과정으로 중약현대화 프로젝트들을 본격 추진하게 되었는데 중국 과학자들은 현재 거대한 프로젝트를 가동하고 있는데, 이는 중약탕제의 질병치료 비밀을 탐색하기 위하여 세계에서 가장 큰 중약 천연화합물 베이스 구축을 계획하고 진행 중에 있다. 그리고 한국의 경우, 천연물신약개발을 미래 5대산업으로 선정할 만큼 천연물연구에 대한 투자는 성장추세에 있으며 현재까지 국내에서 출시된 천연물신약은 불과 4종이지만 성과는 놀랍게도 20개 남짓한 국산신약 가운데 매출 1·2위를 모두 천연물신약이 차지하고 있다.

이런 동향들로부터 볼 때 천연물연구는 불가피하게 되었으며 전통적으로 내려오는 다양한 민간요법, 예로부터의 경험, 철학 등을 기초로 세계적인 의약품으로 개발하기 위해서는 천연물에 대한 과학적인 연구가 더욱 철저히 진행되어야 한다. 천

연물연구에서 가장 중요한 단계로 물질분리, 정제를 통하여 천연물의 주요성분을 찾고 구조 규명함으로서 더 나아가 각 주요성분들의 성질을 파악하고 서로 간의 상호작용의 비밀을 밝혀냄으로써 미래에는 중약탕제, 한약제제를 더욱 과학적이고 효율적으로 사용 할 수 있게 되어 전통의학의 세계화를 실현해야 한다.

위와 같은 연구 배경을 바탕으로 천연물, 특히 생약으로부터 새로운 의약품 후보물질을 제시하고자 지금까지 성분연구가 많이 이루어지지 않은 어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)와 쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)에 대한 성분연구에 착수하였다.

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)는 아욱과(*Malvaceae*)에 속하는 한해살이 초본식물로서 인도원산이며 섬유자원으로 들여와 한때에는 농가재배도 하였으며 지금은 야생상태로 퍼져 나가 각처의 초원 및 전포에서 자라는 귀화 식물이다.

높이 1.5m 안팎이고 전체가 털로 덮여 있다. 잎은 호생하고 엽병이 길며 심장상원형으로 끝이 갑자기 뾰족해지고 가장자리에 둔한 톱니가 있다. 8~9월에 꽃이 피고 꽃은 황색이며 윗부분의 엽액에 소화경이 있는 꽃이 달리고 꽃받침잎과 꽃잎은 각각 5개이며 단체웅예가 있다. 9월에 열매가 성숙되며 삭과는 심피가 윤상으로 나열되고 뾰족한 끝이 밖으로 젖혀지며 익으면 흑색의 분과가 촘촘히 서고 종자는 겉에 털이 있다.[4,5]

아욱과(*Malvaceae*)는 낙엽초본 관목 또는 교목으로 식물체에 성상모가 있고 잎은 단엽으로 호생하며 장상맥을 가지고 탁엽이 있다. 꽃은 양성화이고 방사상칭이며 단생 또는 족생하는 취산화서나 원추화서를 형성하고 꽃받침잎은 3~5개이며 꽃잎은 5개이고 자방상위이다. 열매는 삭과 또는 분리과이고 종자는 도란형 또는 신장형이다. 세계적으로 약 80속 1500종이 열대, 온대 지역에 분포하여 우리나라에는 4속 10종이 자란다.[5]

어저귀속(*Abutilon* LINNE)은 세계에 약 100종이 분포하고 우리나라에 1종이 귀화되어 있으며 초본 또는 관목이고 성모가 있으며 장상엽 또는 둥근 심장형이고 꽃은 엽액 또는 줄기 끝에 화서를 이룬다. 꽃받침은 통형이며 5갈래로 갈라지고 꽃잎도 5개이며 웅예는 통을 이루고 자예의 심피는 5개 또는 다수이며 열매는 삭과이다.

전초를 경마라고 하며, 해독, 거풍의 효능이 있고, 이질, 중이염, 이명, 관절통을 치료한다. 뿌리를 경마근이라고 하며, 하리, 소변임력을 치료하고, 열매를 경실이라고 하며, 적백리, 나력을 치료한다.

지금까지 어저귀에 대한 성분연구가 거의 이루어지지 않은 것으로 조사되어 어저

귀에 존재하는 식물화학적 성분을 탐색하기 위하여 본 실험을 진행하였으며 그중에서 CH_2Cl_2 와 *n*-BuOH 분획으로부터 11종의 화합물 lupenone(1), lupeol(2), stigmasterol(3), β-sitosterol(4), 24-methylene- 3, 4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid(5), 24-methylene-3, 4-seco-cycloart- 4(28)-en-3-methyl ester(6), (+)-(1S,4R)-7-Hydroxycalamenene (7), Hibicuslide C(8) isopropyl-β-glucopyranoside(9), Syringaresinol-4'-O-β-D-monoglucoside (10), rutin(11) 등을 분리, 동정하였다. 모든 화합물은 모두 어저귀에서 처음 분리된 화합물들이고 화합물 6 과 9는 합성으로 얻은 적은 있지만 천연물에서 분리된 것은 처음이다.

쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)는 국화과(*Asteraceae*)에 속하는 다년생초본이며 제주도, 남부지방, 중부지방의 산야지 약간 습기 있는 곳에 자생한다.

높이는 30~100cm 이고 근경이 옆으로 길게 자라며 처음에 싹이 나올 때는 붉은빛이 강하지만 자라면서 녹색 바탕에 자줏빛이 돈다. 잎은 호생하고 피침형이며 굵은 톱니가 있고 평활하며 밑부분의 옆에 3출맥이 약간 나타난다. 7~10월에 꽃이 피고 꽃은 연한 남자색이며 원줄기끝과 가지 끝에 1개씩달리고 설상화는 자주색이지만 중앙부의 통상화는 황색이며 두화는 지름 2.5cm 정도이다. 11월에 열매가 성숙되며 수과는 길이 2.5mm 정도이고 관모는 길이 0.5mm 정도이다. 세포학적으로는 가새쑥부쟁이와 남원쑥부쟁이 사이에서 생긴 잡종이라 한다.

국화과는 쌍떡잎식물 가운데 가장 진화된 식물로 전세계에 956속 2만여 종이 분포한다. 한국에는 과꽃 · 국화 · 도깨비바늘 · 수리취 · 지느러미엉겅퀴 · 해바라기 · 금잔화 등 390여 종이 있다. 잎은 마주나거나 어긋나며 드물게 돌려나는 것도 있고 홑잎 또는 겹잎이며 턱잎은 없다. 작은꽃들이 모여 두상꽃차례를 이루며 총포조각은 많은 조각으로 이루어진다. 두상화는 줄기 끝에 1개씩 달리거나 여러 개가 산방꽃차례로 달린다. 관상화는 방사대칭이고 설상화는 좌우대칭이다. 수술 5개, 암술 1개이며, 씨방은 1실이고 꽃받침 아래 위치하며 1개의 밑씨를 가진다. 꽃대는 가늘고 끝이 2개로 갈라진다. 열매는 수과이고, 종자는 1개로 관모가 있고 배젖은 없다. 보통 국화과를 2개로 나누어서 엉거시아과와 꽃상추아과로 취급하지만, 이를 과로 승격시켜 엉거시과와 꽃상추과 등으로 취급하는 학자도 있다.

개미취 속(Aster LINNE)은 북반구 특히 북아메리카에 많이 자라고 남아프리카와 남아메리카에는 없으며 오스트레일리아에는 많이 자라고 우리나라에 약 21종이 분포하며 다년생초본 또는 1~2년생초본이고 잎은 호생하며 밋밋하게나 갈라진다. 두상화서는 산방상으로 달리고 설상화가 있으며 총포는 통형, 종형 또는 약간 둥근

모양이고 설상화는 암꽃이며 결실하고 1~2줄로 배열된다. 통상화는 대부분이 양성이며 결실을 많이 하고 화주의 가지는 삼각형 또는 피침형이며 열매는 수과로서 편평하고 관모는 1~2줄로 배열되며 같은 길이이거나 다른 길이로 되어 있다.

이 식물은 어린잎을 식용하며 민간에서 전초를 보익, 해수, 이뇨제 등에 약으로 쓰고 관상초로 심는다.[6]

지금까지 쑥부쟁이에 대한 성분연구가 거의 이루어지지 않은 것으로 조사되어 쑥부쟁이에 존재하는 식물화학적 성분을 탐색하기 위하여 본 실험을 진행하였으며 그 중에서 CH_2Cl_2 와 EtoAc 분획으로부터 21종의 화합물을 분리, 동정하였다. 분리된 화합물은 분광학적 분석방법과 화학적 기기분석 그리고 문헌과의 비교를 토대로 하여 그 화학구조를 확인, 동정할수 있었다. 2개의 새로운 화합물중 하나는 새로운 megastigmane palmitate, 5(13)-megastigmen-9-one-2β-palmitate(12)이고 다른 하나는 새로운 oleanane- type triterpenoid, 3β,23,28-trihydroxy-12-oleanene-11-one(13), 그리고 β-amyrin(14), erythrodiol(15), 3β,23,28-triololean-12-ene (16), Spinasterone (17), simiarenol(18), α-amyrin(19), Lupeol(2), 23-hydroxybetulin(20), phytol(21), 1β,4β-dihydroxyeudesman-11-ene(22), Apigenin(23), 3,7-dihydroxyhumula-4,8(15),10(E)-triene(24), and 2,6-dihydroxyhumula-3(12),7(13),9(E)-triene(25), 4-O-β-D-glucopyranoside-3-hydroxy methyl benzoate (26), Caffeic acid(27), Esculetin(28). isoquercitrin (29), Isorhamnetin-3-O-glucoside(30) 로 각각 확인 동정하였다. 모든 화합물은 모두 쑥부쟁이에서 처음 분리된 화합물들이다.

Ⅱ. 실험

1. 실험재료

실험에 이용된 어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus) 와 쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)는 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 ㎛, Art. 7734, Merck)와 Kieselgel 60(40-63 ㎛, Art. 9385, Merck), Lipophlic Sephadex LH-20(25-100 ㎛, Lot 81K1092, Sigma), LiChroprep RP-18(40-63 ㎛, L610400 138, Merck), MCl gel CHP20P(75-150 ㎛, Mitsubishi Chemical Corporation) 등을 사용하였다.

③ TLC

Thin layer chromatography용 plate는 precoated silica gel 60 F_{254} plate(layer thickness 0.25 ㎜, 20×20 ㎝. Art. 5715, Merck)와 precoated RP-18 F_{254}s plate(layer thickness 0.25 ㎜, 20×20 ㎝. Art. 5423, Merck)를 사용하였다. prepartive thin layer chromatography (PTLC)용은 plate는 precoated silica gel 60 F_{254} plate(layer thickness 0.5 ㎜, 20×20 ㎝. Art. 5744, Merck)와 precoated RP-18 F_{254}s plate(layer thickness 1 ㎜, 20×20 ㎝. 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}H-NMR : Varian Unity Inova 600 ㎒, 500 ㎒ and 300 ㎒

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

Polarimeter : AUTOPOL® IV automatic polarometer
(Rudolph Research Flangers, NJ 07836)

HPLC pump : Waters 600 controller pump

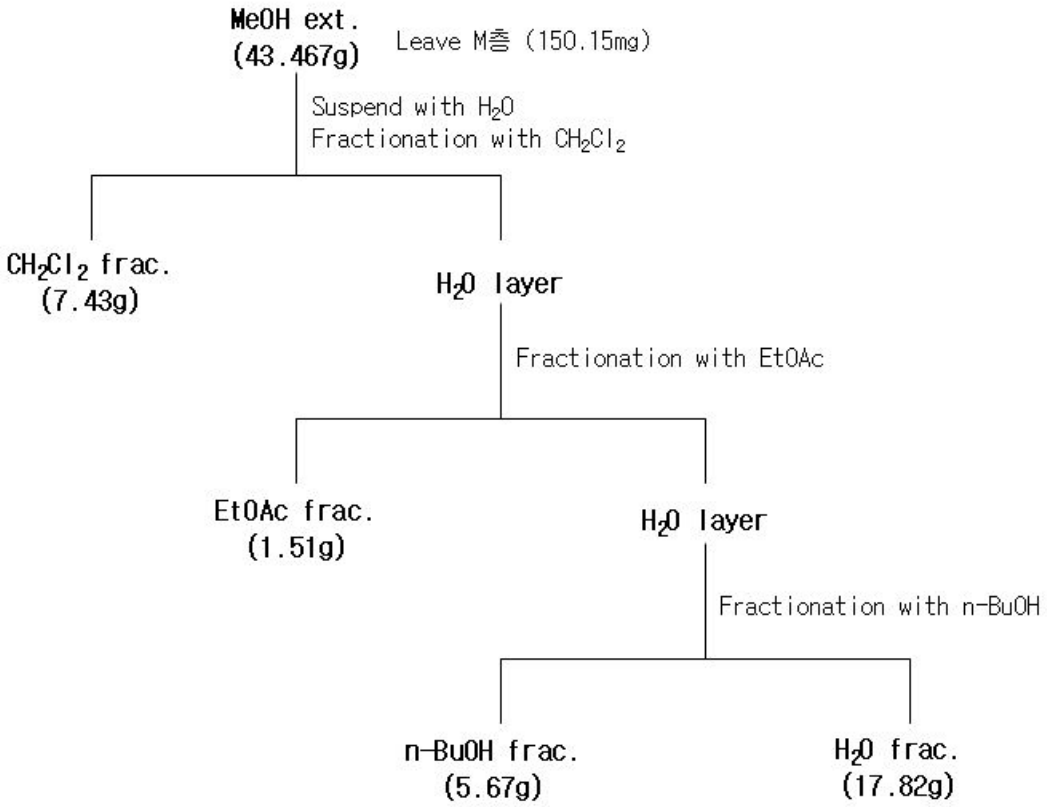
HPLC UV Detector : Waters 2487 λ Absorbance Detector

3. 화합물의 분리

3-1. 어저귀의 성분

3-1-1. 추출 및 분획

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus) 1.6kg을 80% MeOH 9 ℓ 로 80℃ 에서 3시간씩 3회에 걸쳐 진탕하면서 추출한 후 여과, 감압 농축하여 43.467g의 MeOH extract 를 얻었다. 이를 증류수로 현탁하고 methylene chloride, ethylacetate(EtOAc), *n*-butanol (BuOH) 순서의 계통적 분획법으로 분획하였다. (scheme I).

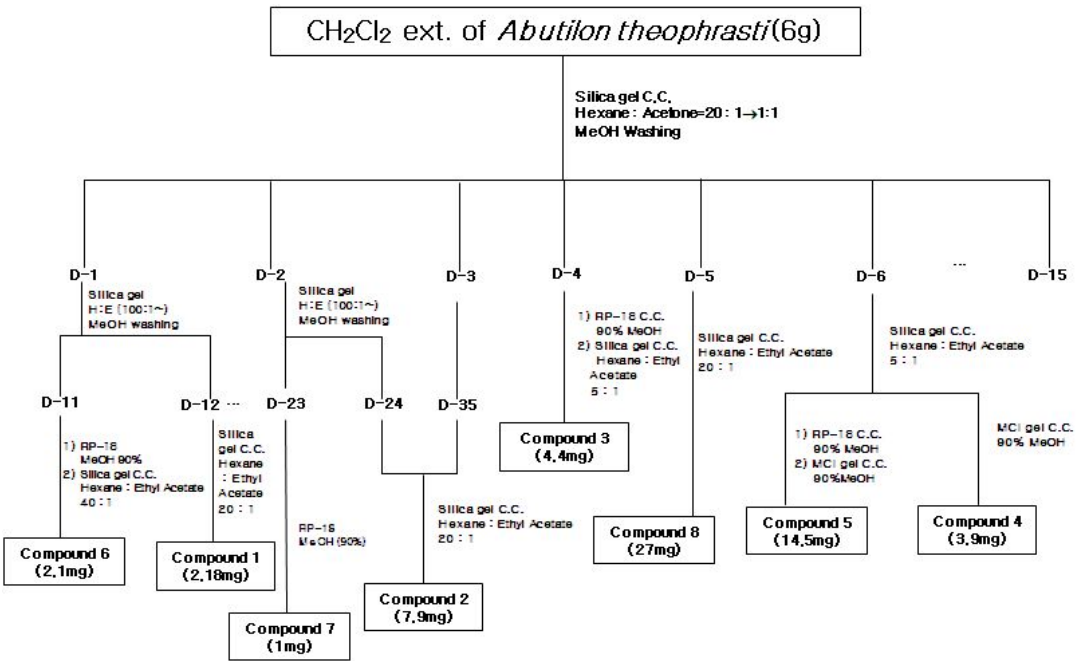


Scheme I . Extraction and fractionation of the MeOH extract from *Abutilon theophrasti* Medicus.

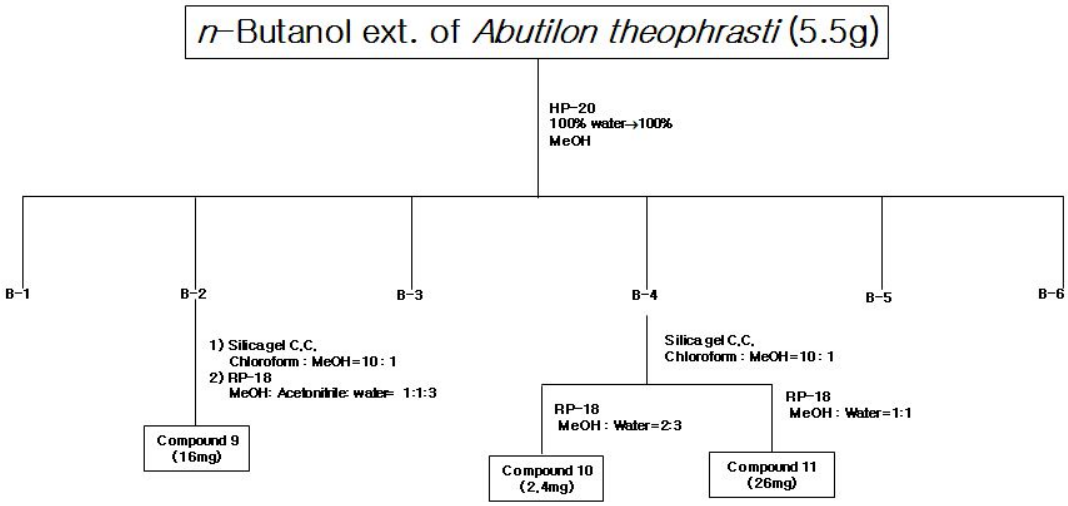
3-1-2. CH_2Cl_2와 *n*-BuOH 분획으로부터 compound의 분리

CH_2Cl_2 fr. 6g을 silica gel 60을 이용하여 column chromatography를 실시하였다. 처음 사용한 전개용매는 Hexane: Acetone=100:1~1:1 MeOH 순으로 극성을 높여 주면서 용출시키고 각각의 분획들은 TLC pattern에 따라 유사한 것들을 합쳐 15개의 sub-fr.을 얻었다.(scheme Ⅱ)

n-BuOH fr. 5.5g을 HP-20을 이용하여 column chromatography를 실시하였다. 전개용매는 100% Water, 20% MeOH, 40% MeOH, 60% MeOH, 80% MeOH, 100% MeOH 순으로 용출시켜6개의 sub-fr.을 얻었다.(scheme Ⅲ)



Scheme Ⅱ. Isolation of compounds 1-8 from CH_2Cl_2 extract of *Abutilon theophrasti* Medicus.



Scheme Ⅲ. Isolation of compounds 9-11 from *n*-BuOH extract of *Abutilon theophrasti* Medicus.

3-1-2-1. Compound 1의 분리

Subfraction D-1(226㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (100 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하여 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 D11~D-14 4개의 분획을 얻었다. 거기서 D-12를 Hexane : Ethyl acetate (20 : 1) 용매조건으로 silica gel을 이용하여 정제하여 compound1(2mg)을 얻었다. Compound 1은 UV단파장(245 ㎚)에서 약간의 흡수를 보였다. 10% 황산용액으로 발색 하였을 경우 핑크색을 나타낸다.

Compound 1

Colorless needles

Molecular formula: $C_{30}H_{48}O$

EI-MS: 424 $[M]^+$

MP: 169~170 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)δ:

4.69(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-29), 4.57 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-29), 1.69

(3H, s, CH_3), 1.07 (6H, s, 2xCH_3), 1.03 (3H, s, CH_3), 0.96 (3H, s, CH_3), 0.93 (3H, s, CH_3), 0.80 (3H, s, CH_3);

^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)δ:

218.23 (s, C-3), 150.88 (s, C-20), 109.37 (t, C-29), 54.92 (d, C-5), 49.79 (d, C-9), 48.24 (d, C-18), 47.95 (d, C-19), 47.33 (s, C-4), 42.99 (s, C-17), 42.89 (s, C-14), 40.77 (s, C-8), 39.97 (t, C-22), 39.61 (t, C-1), 38.17 (d, C-13), 36.88 (s, C-10), 35.51 (t, C-16), 34.15 (t, C-7), 33.56 (t, C-2), 29.82 (t, C-21), 27.42 (t, C-15), 26.64 (q, C-23), 25.15 (t, C-12), 21.46 (t, C-11), 21.03 (q, C-24), 19.67 (t, C-6), 19.30 (q, C-30), 18.00 (q, C-28), 15.96 (q, C-25), 15.78 (q, C-26), 14.47 (q, C-27)

3-1-2-2. Compound 2의 분리

Subfraction D-2(161mg)와 D-3(156mg)을 Hexane : Ethyl acetate (100 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하여 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 각기 D21~D-27 7개의 분획과 D-31~D-3-13 13개 분획을 얻었다.

분획들 중 D-24(73mg)과 D-35(4.4)을 Hexane : Ethyl acetate (20 : 1) 용매조건으로 silica gel을 이용하여 정제하여 compound 2(7.9mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장 (245 ㎚)에서 약간의 흡수를 보였다. 10% 황산용액으로 발색 시 주황색으로 나타난다.

Compound 2

Colorless needles

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O$

EI-MS: 426 $[M]^+$

MP: 213.5-216.5 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)δ:

4.69 (1H, brd, *J* = 2.4 Hz, H-29b), 4.57 (1H, dd, *J* = 1.2, 2.4 Hz, H-29a), 3.19 (1H, dd, *J* = 5.1, 10.6 Hz, H-3), 2.38 (1H, m, H-19), 1.68 (3H, brs, CH_3-30), 1.03(3H, s, CH_3-26), 0.97 (3H, s, CH_3-27), 0.94 (3H, s, CH_3-24), 0.83 (3H, s, CH_3-25), 0.79 (3H, s, CH_3-23), 0.76 (3H, s, CH_3-28);

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$)δ:

150.9 (s, C-20), 109.3 (t, C-29), 79.0 (d, C-3), 55.3 (d, C-5), 50.4 (d, C-9), 48.3 (d, C-19), 48.0(d, C-18), 43.0 (s, C-17), 42.8 (s, C-14), 40.8 (s, C-8), 40.0 (t, C-22),38.8 (s, C-4), 38.7 (t, C-1), 38.0 (d, C-13), 37.1 (s, C-10), 35.6 (t, C-16), 34.2 (t, C-7), 29.8 (t, C-21), 28.0 (q, C-23), 27.4 (t, C-2), 27.3(q, C-15), 25.1 (t, C-12), 20.9 (t, C-11), 19.3 (q, C-30), 18.3 (d, C-6),18.0 (q, C-28), 16.1 (q, C-25), 15.9 (q, C-26), 15.4 (q, C-24), 14.5(q, C-27)

3-1-2-3 Compound 3의 분리

Subfraction D-4(180㎎)를 Hexane : Ethyl acetate (20 : 1 → 1:1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하였다. 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 분리된 정도에 따라 5개의 분획으로 나누었다. 그 중D-43 분획을 90% MeOH을 용매조건으로 하여 RP-18 을 이용한 Column chromatography를 실시하고 Hexane : Ethyl acetate (5 : 1) 용매조건으로 silica gel을 이용하여 정제하여 compound 3 (4mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보이지 않는다. 10% 황산용액으로 발색 시 남색으로 나타난다.

Compound 3

Colorless amorphous powder

Molecular formula: $C_{29}H_{48}O$

EI-MS: 412 $[M]^+$

MP: 170 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)δ:

5.15 (1H, dd, *J* = 15.0, 9.0 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, *J* =15.0, 9.0 Hz, H-23), 3.53(1H, d, *J* = 5.5 Hz, H-6), 3.53(IH, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.67 (3H, s, H-18).

^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)δ:

141.2 (s, C-5), 138.7 (d, C-22), 129.7 (d, C-23), 122.1 (d, C-6), 72.2 (d, C-3), 56.6 (d, C-14),56.4 (d, C-17), 51.6 (d, C-24), 50.5 (d, C-9), 42.7 (t, C-4), 42.6 (s, C-13), 40.9(d, C-20), 40.2 (t, C-12), 37.7 (t, C-1), 36.9 (s, C-10), 32.3 (t, C-7, d, C-8, d, C-25), 32.0(t, C-2), 28.7 (t, C-16), 25.8 (t, C-28), 24.7 (t, C-15), 21.5 (q, C-21), 19.8(t, C-11, q, C-27), 19.4 (q, C-19), 19.3 (q, C-26), 12.4 (q, C-29), 12.3(q, C-18).

3-1-2-4 Compound 4, 5의 분리

Subfraction D-6(260㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (5 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하였다. 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 분리된 정도에 따라 8개의 분획으로 나누었다. 그 중 D-65 분획을 90% MeOH을 용매조건으로 하여 MCI gel을 이용한 Column chromatography를 실시하여 compound 4(3.9mg)을 얻었다. 그리고 D-64 분획을 90% MeOH을 용매조건으로 하여 RP-18을 이용한 Column chromatography를 실시하고 MCI gel을 이용하여 정제하여 compound 5(14.5mg)을 얻었다. 화합물 4 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보이지 않고 10% 황산용액으로 발색 시 주황색으로 나타난다. 화합물 5는 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보이지 않는다.10% 황산용액으로 발색 시 자주색으로 나타난다.

Compound 4

Colorless needles

Molecular formula: $C_{29}H_{50}O$

EI-MS: 414 $[M]^+$

MP: 140 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)δ:

0.68(3H, s, CH_3-18), 0.81, 0.83 (3H each, d, J = 6.6 Hz, CH_3-26, 27), 0.86 (3H, t, J = 7.2 Hz, CH_3-29), 0.92 (3H, d, J = 6.6 Hz, CH_3-21), 1.01 (3H, s, CH_3-19), 3.52 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, brd, J = 5.1 Hz, H-6).

^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)δ:

140.7(s, C-5), 121.7(d, C-6), 71.8(d, C-3), 56.7(d, C-14), 56.0(d, C-17), 50.1(d, C-9), 45.8(d, C-24), 39.7(t, C-12), 42.3(t, C-4, d, C-13), 37.2(t, C-1), 36.5(t, C-10), 36.1(d, C-20), 33.9(t, C-22), 31.9(t, C-7, d, C-8), 31.6(t, C-2), 29.1(d, C-25), 28.2(t, C-16), 26.0(t, C-23), 24.3(d, C-15), 23.0(t, C-28), 21,0(t, C-11), 19.8(q, C-27), 19.4(q, C-19), 19.0(q, C-26), 18.8(q, C-21), 12.0(t, C-29), 11.8(q, C-18).

Compound 5

Colorless oil

Molecular formula: $C_{31}H_{50}O_2$

EI-MS: 454 $[M]^+$

MP: 31~32 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)δ:

4.82 (1H, brs, H-28), 4.74 (1H, brs, H-28), 4.72 (1H, brs, H-31), 4.67 (1H, brs, H-31), 2.54(1H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-2), 2.24 (1 H, Septet, J = 6.8 Hz, H-25), 2.06 (1H, m, H-1), 1.38 (1H, m, H-1),

1.68(3H, s, H-29), 1.03 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 1.03 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.96 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.74 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-19), 0.41 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-19).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$)δ:

28.8 (t, C-1), 31.3 (t, C-2),180.2 (C-3), 149.4 (s, C-4), 45.8 (d, C-5), 27.7 (t, C-6), 25.0 (t, C-7), 47.7 (d, C-8), 21.3 (s, C-9), 26.9 (s, C-10), 27.0 (t, C-11), 33.0 (t, C-12), 45.1 (s, C-13), 48.9 (s, C-14), 35.6 (t, C-15), 28.1 (t, C-16), 52.2 (s, C-17), 18.0 (q, C-18), 30.0 (t, C-19), 36.1 (d, C-20), 18.3 (q, C-21), 34.9 (t, C-22), 31.3 (t, C-23), 156.9 (s, C-24), 33.8 (t, C-25), 22.0 (q, C-26), 21.9 (q, C-27), 111.5 (t, C-28), 19.7 (q, C-29), 19.3 (q, C-30), 105.9 (t, C-31).

3-1-2-5 Compound 6의 분리

Subfraction D-1(226㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (100 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하여 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 D11~D-14 4개의 분획을 얻었다. 거기서 D-11를 90% MeOH을 용매조건으로 하여 RP-18을 이용한 Column chromatography를 실시하고 Hexane : Ethyl acetate (40 : 1) 용매조건으로 silica gel을 이용하여 정제하여 compound 6(2mg)을 얻었다. Compound 6은 UV 단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보이지 않는다.10% 황산용액으로 발색 시 주황색으로 나타난다.

Compound 6

Colorless oil

Molecular formula: $C_{32}H_{52}O_2$

EI-MS: 468 $[M]^+$

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ :

4.81 (1 H, brs, H-28), 4.73 (1 H, brs, H-28), 4.72 (1H, brs, H-31), 4.67 (1H, brs, H-31), 3.67, (3H, s, -OC$\underline{H}_3$) 2.54 (1H, m, H-2), 2.30(1H, m, H-2), 2.24 (1H, Septet, *J* = 6.8 Hz, H-25), 2.06 (1H, m, H-1), 1.38 (1H, m, H-1), 1.68 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 1.03 (3H, d, *J* = 6.8Hz, H-27), 0.96 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d, *J* = 6.5Hz, H-21), 0.74 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19), 0.41 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19).

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ :

174.4 (C-3), 156.9 (s, C-24), 149.5 (s, C-4), 111.5 (t, C-28), 105.9 (t, C-31), 52.2 (s, C-17), 51.5 (q, -O$\underline{C}H_3$), 48.9 (s, C-14), 47.7 (d, C-8), 45.8 (d, C-5), 45.1 (s, C-13), 36.1 (d, C-20), 35.6 (t, C-15), 34.9 (t, C-22), 33.8 (t, C-25), 33.0 (t, C-12), 31.4 (t, C-2), 31.3 (t, C-23), 30.0 (t, C-19), 29.0 (t, C-1), 28.1 (t, C-16), 27.7 (t, C-6), 27.0 (t, C-11), 26.9 (s, C-10), 25.0 (t, C-7), 22.0 (q, C-26), 21.9 (q, C-27), 21.3 (s, C-9), 19.7 (q, C-29), 19.3 (q, C-30), 18.3 (q, C-21), 18.0 (q, C-18).

3-1-2-6 Compound 7의 분리

Subfraction D-2(161㎎)를 Hexane : Ethyl acetate (100 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하여 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 각기 D21~D-27 7개의 분획을 얻었다.

분획들 중 D-23(16㎎)을 90% MeOH을 용매조건으로 하여 RP-18을 이용하여 정제하여 compound 7 (1mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장 (245 ㎚, 365nm)에서 강한 흡수를 보였다. 10% 황산용액으로 발색 시 노란색으로 나타난다.

Compound 7

Colorless oil

Molecular formula: $C_{15}H_{22}O$

EI-MS: 218 $[M]^+$

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ :

6.94 (1H, s, H-5), 6.57 (1H, s, H-8), 4.50 (1H, brs, OH-7), 2.80 (1H, m, H-1), 2.53 (1H, m, H-4), 2.20 (3H, s, H-15), 2.18 (1H, m, H-11), 1.80 (1H, m, H-2b), 1.31(1H, m, H-2a), 1.78 (1H, m, H-3a), 1.57 (1H, m, H-3b), 1.23 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-14), 1.01 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-13), 0.76 (3H, d, *J* =7.2 Hz, H-12).

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ :

151.4 (s, C-7), 142.1 (s, C-9), 132.0 (s, C-10), 130.6 (d, C-5), 120.7 (s, C-6), 113.6 (d, C-8), 42.9 (d, C-4), 32.6 (d, C-1), 31.1 (t, C-2), 31.1 (d, C-11), 23.2 (q, C-14), 21.4 (t, C-3), 21.4 (q, C-13), 17.5 (q, C-12), 15.6 (q, C-15).

3-1-2-7 Compound 8의 분리

Subfraction D-5(37㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (20 : 1-1 : 1)를 전개 용매로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 정제하여 compound 8(27mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보인다. 10% 황산용액으로 발색 시 노란색으로 나타난다.

Compound 8

Yellow needles

Molecular formula: $C_{13}H_{12}O_4$

EI-MS: 232 $[M]^+$

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ :

13.85 (1H, s, OH-2), 11.08 (1H, s, CHO-1), 7.80 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-4), 7.36 (1H, s, H-5), 6.94 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3), 6.31 (1H, s, OH-8), 3.78 (3H, s, OCH_3-7), 2.40 (3H, s, CH_3-6).

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ :

197.7 (d, CHO-1), 166.1 (s, C-2), 149.3 (s, C-8), 140.0 (s, C-7), 139.2 (d, C-4), 127.4 (d, C-5), 124.3 (s, C-10), 124.2 (s, C-6), 123.5 (s, C-9), 116.8 (d, C-3), 111.4 (s, C-1), 59.6 (q, OCH_3-7), 15.8 (q, CH_3-6).

3-1-2-8 Compound 9의 분리

Subfraction B-2(598㎎)을 Chloroform : MeOH (10 : 1)을 용매조건으로 하여 silica gel을 이용한 Column chromatography를 실시하고 MeOH : Acetonitrile: water 1 : 1 : 3을 용매조건으로 RP-18을 이용하여 정제하여 compound 9 (16mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보이지 않았다. 10% 황산용액으로 발색 시 검정색으로 나타난다.

Compound 9

Colorless crystals

Molecular formula: $C_9H_{18}O_6$

EI-MS: 222 $[M]^+$

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ :

4.33 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1), 4.03 (1H, sept, J = 6.2 Hz, H-2'), 3.85 (1H, dd, J = 1.0, 2.9Hz, H-4), 3.65 (1H, d, J = 6.6 Hz, 11.4 Hz, H-6a), 3.31 (1H, m, H-6b), 3.31 (1H, m, H-2), 3.30 (1H, m, H-3), 3.13 (1H, m, H-5), 1.22 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-1'),1.18 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-3')

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ :

102.7 (d, C-1), 78.2 (d, C-5), 78.0 (d, C-3), 75.2 (d, C-2), 72.7 (d, C-2'), 71.8 (d, C-4), 62.9 (t, C-6), 24.0 (q, C-1'), 22.2 (q, C-3').

3-1-2-9 Compound 10, 11의 분리

Subfraction B-4(1.17 g)을 Chloroform : MeOH (10 : 1)을 용매조건으로 하여 silica gel을 이용한 Column chromatography를 실시하고 각각의 silica gel 60 F_{254}, RP-18 F_{254} TLC pattern으로 확인하여 각기 D41~D-46 6개의 분획을 얻었다.

그중에서 sub fr. B-42를 MeOH : water 2 : 3을 용매조건으로 RP-18을 이용하여 정제하여 compound 10 (2.4mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보인다. 10% 황산용액으로 발색 시 검정색으로 나타난다.

그중에서 sub fr. B-45를 MeOH : water 1 : 1을 용매조건으로 RP-18을 이용하여 정제하여 compound 11 (16mg)을 얻었다. 이 화합물 UV단파장(245 ㎚)과 장파장(365㎚)에서 모두 흡수를 보인다. 10% 황산용액으로 발색 시 노란색으로 나타난다.

Compound 10

Colorless crystals

Molecular formula: $C_{28}H_{36}O_{13}$

EI-MS: 580 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ :

6.72 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (2H, s, H-2", 6"), 4.85 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc H-1), 4.77 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-2), 4.72 (1H, J = 4.0 Hz, H-6), 4.28 (2H, m, H-4a, 8a), 3.91 (2H, m, H-4b, 8b), 3.86, 3.84 (12H, each s, H-3', 5', 3", 5"), 3.20~3.76 (6H, m, Glc H-2~6), 3.14 (2H, m, H-1,5).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

154.7 (s, C-3', 5'), 149.49 (s, C-3", C-5"), 139.7 (s, C-4'), 136.3 (s, C-4"), 135.7 (s, C-1'), 133.2 (s, C-1"), 105.0 (d, C-2', 6'), 104.6 (d, C-2", 6"), 87.7 (d, C-2), 87.33 (d, C-6), 73.1 (t, C-4), 73.0 (t, C-8), 57.21 (q, 2×O$\underline{C}H_3$-3', 5'),56.9 (q, 2×O$\underline{C}H_3$-3", 5"), 55.8 (d, C-1, 5), 105.5, 75.8, 78.0, 71.5, 78.5, 62.8 (Glc C-1~6).

Compound 11

Yellow powder

Molecular formula: $C_{27}H_{30}O_{16}$

EI-MS: 610 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ :

7.67 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.20 (1H, *J* = 2.2 Hz, H-6), 5.10 (1H, d, *J* =7.6 Hz, H-1"), 4.52 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-1"'), 3.25~3.81 (9H, m, H-2"~6", 2"'~5"'), 1.12 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6"').

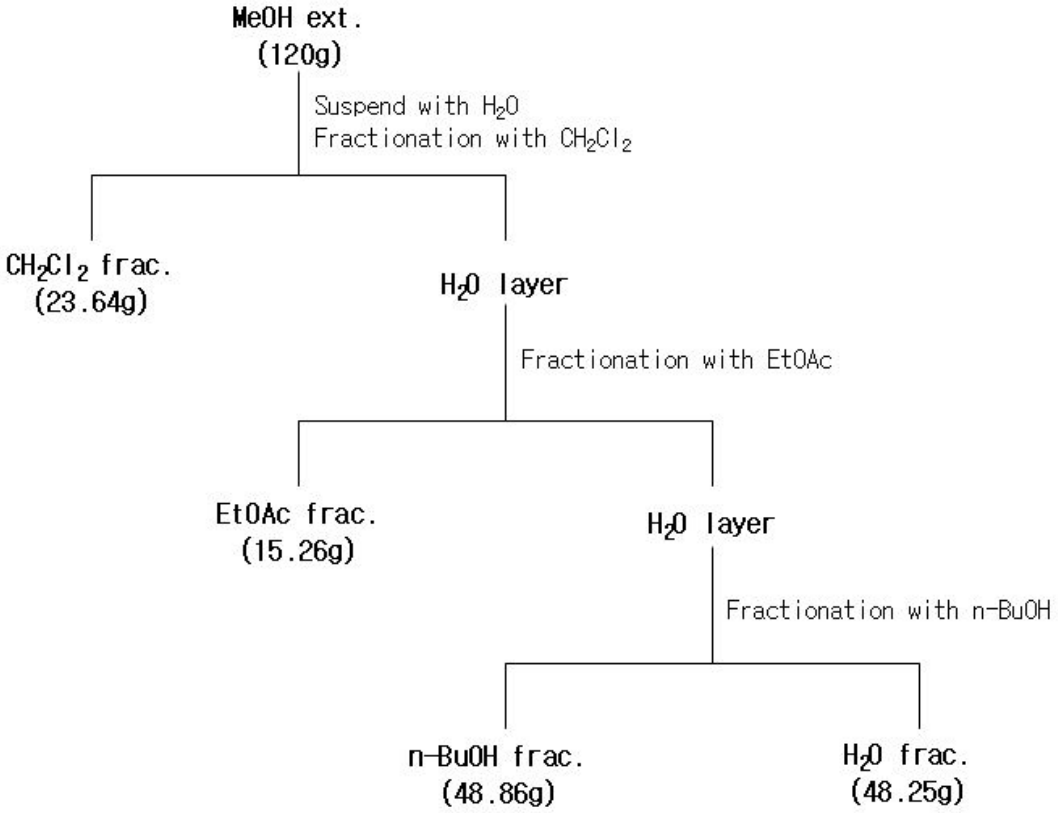
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

179.5 (s, C-4), 166.2 (s, C-7), 163.1 (s, C-5), 159.5 (s, C-9), 158.6 (s, C-2), 149.9 (s, C-4'), 135.8 (s, C-3), 123.7 (s, C-1'), 123.2 (d, C-6'), 117.8 (d, C-5'), 116.2 (d, C-2'), 105.7 (s, C-10), 104.9 (d, C-1"), 102.5 (d, C-1"'), 100.1 (d, C-6), 95.0(d, C-8), 78.4(d, C-3"), 77.3 (d, C-5"), 75.9 (d, C-2"), 74.1 (d, C-4"), 72.4 (d, C-3"'), 72.2 (d, C-2"'), 71.5 (d, C-4"'), 69.8 (d, C-5"'), 68.7 (t, C-6"), 17.9 (q, C-6"').

3-2. 쑥부쟁이의 성분

3-2-1. 추출 및 분획

쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino) 1.9 kg을 MeOH 9 ℓ 로 80℃ 에서 3시간씩 3회에 걸쳐 진탕하면서 추출한 후 여과, 감압 농축하여 120g의 MeOH extract 를 얻었다. 이를 증류수로 현탁하고 methylene chloride, ethylacetate(EtOAc), *n*-butanol (BuOH) 순서의 계통적 분획법으로 분획하였다. (scheme I).

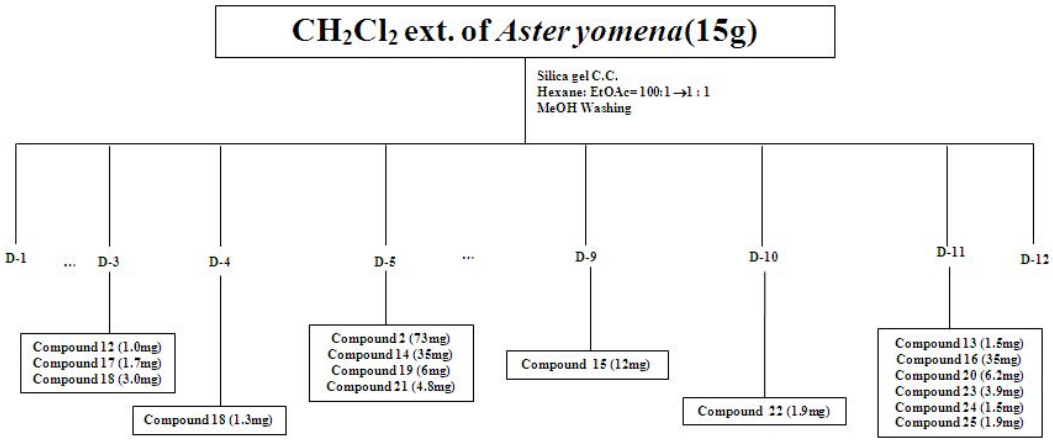


SchemeIV. Extraction and fractionation of the MeOH extract from *Aster yomena* Makino.

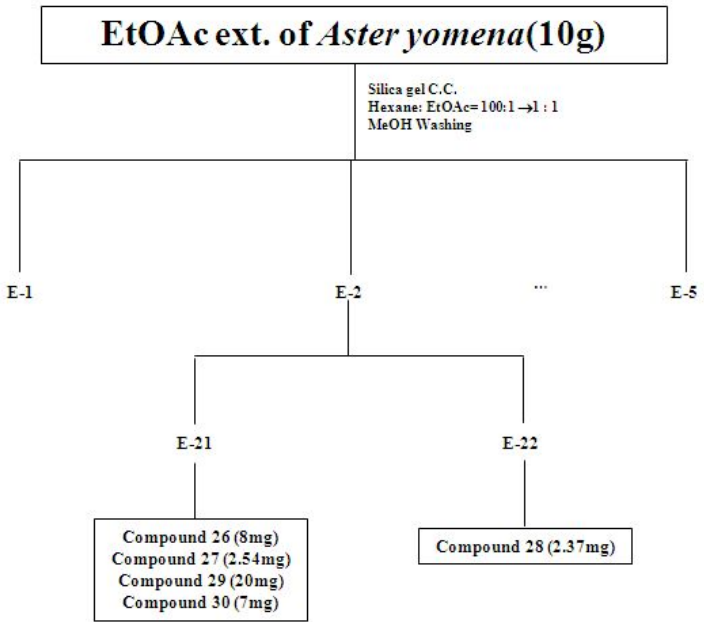
3-2-2. CH_2Cl_2과 EtOAc 분획으로부터 compound의 분리

CH_2Cl_2 fr. 15g을 silica gel 60을 이용하여 column chromatography를 실시하였다. 처음 사용한 전개용매는 Hexane: Acetone=100:1~1:1 MeOH 순으로 극성을 높여 주면서 용출시키고 각각의 분획들은 TLC pattern에 따라 유사한 것들을 합쳐 12개의 sub-fr.을 얻었다.(scheme Ⅱ)

EtOAC fr. 10g을 silica gel 60을 이용하여 column chromatography를 실시하였다. 처음 사용한 전개용매는 chloroform : MeOH=5:1~1:1 MeOH 순으로 극성을 높여 주면서 용출시키고 각각의 분획들은 TLC pattern에 따라 유사한 것들을 합쳐 6개의 sub-fr.을 얻었다.(scheme Ⅲ)



Scheme Ⅴ. Isolation of compounds 2, 12-25 from CH_2Cl_2 extract of *Aster yomena* Makino.



Scheme VI. Isolation of compounds 26-30 from EtOAc extract of *Aster yomena* Makino.

3-2-2-1. CH_2Cl_2분획으로부터 얻은 Compounds

Subfraction D-3(320㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (100 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하고 90% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography와 Hexane : Ethyl acetate (20 : 1) 용매조건으로 silica gel CC.를 실시하여 compound 12(1.0mg), compound 17(1.7mg), 및 compound 18(3.0mg)을 얻었다. Subfraction D-4(110㎎)을 95% MeOH 용매조건으로 RP을 이용하여 open column chromatography를 여러 번 실시하여 compound 18(1.3mg)을 더 얻었다. Subfraction D-5(800㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (10 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel 60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하고 99% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography를 실시하여 compound 2(73mg), compound 14(35mg), compound 19(6mg) 및 compound 21(3.0mg)을 얻었다. Subfraction D-9(690㎎)을 Hexane : Ethyl acetate (5 : 1 → 1 : 1) 용매조건으로 Silica gel

60 (40-63 mesh)을 이용하여 open column chromatography를 실시하고 90% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography를 실시하여 compound 15(12mg), Subfraction D-10(1.7g)을 99% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography를 실시하고 80% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography를 실시하여 compound 22(1.9mg) 을 얻었다. Subfraction D-11(2.54g)을 50% MeOH, 80% MeOH, 100% MeOH 순으로 YMC sep-pack을 이용해 전개시고 50% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography를 실시하고 80% MeOH을 용매조건으로 Prep-HPLC를 실시하여 compound 13(1.5mg), compound 16(35mg), compound 20(6.2mg), compound 23(3.9mg), compound 24(1.5mg), 및 compound 25(1.9mg)을 얻었다.

Compound 12 (new)

Colorless oil

Molecular formula: $C_{29}H_{52}O_3$

HR-FAB-MS: 471.3803 ($[M + Na]^+$,$C_{29}H_{52}NaO_3^+$;calc. 471.3814).

$[\alpha]_D^{25}$:+11.54° (c = 0.07, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (600MHz, CD_3OD) δ:

4.88 (br s, 1H, H-13a), 4.68 (dd, J = 7.6, 3.9 Hz, 1H, H-2), 4.57 (brs, 1H, H-13b), 2.51 (m, 1H, H-8a), 2.31 (m, 1H, H-8b), 2.30 (m, 2H, H-2'), 2.12 (s, 3H, H-10), 2.28 (m, 1H, H-4a), 2.01 (m, 1H, H-4b), 1.87 (m, 1H, H-7a), 1.78 (m, 1H, H-7b), 1.84 (m, 1H, H-3a), 1.59 (m, 1H, H-3b), 1.72 (dd, J = 11.7, 2.0 Hz, 1H, H-6), 1.61 (m, 2H, H-3'),1.35-1.25 (m, 24H, H-4'~15'), 0.97 (s, 3H, H-12), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H-16'), 0.85 (s, 3H, H-11).

13C-NMR (150MHz, CD_3OD) δ:

209.1 (s, C-9), 173.4 (s, C-1'), 146.7 (s, C-5), 109.8 (t, C-13), 77.7 (d, C-2), 51.8 (d, C-6), 42.7 (t, C-8), 39.0 (s, C-1), 34.8 (t, C-2'), 31.9 (t, C-14'), 30.4 (t, C-4), 30.1 (q, C-10), 29.7 , 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (each t, 10C, C-4'~13'), 28.4

(t, C-3), 26.4 (q, C-12), 25.1 (t, C-3'), 22.7 (t, C-15'), 19.9 (t, C-7), 18.7 (q, C-11), 14.1 (q, C-16').

Compound 13 (new)

White powder

Molecular formula: $C_{30}H_{48}O_4$

HR-FAB-MS: 471.3491 ($[M - H]^-$,$C_{30}H_{47}O_4^-$;calc. 471.3474).

$[\alpha]_D^{25}$:+52.9° (c = 0.10, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ :

5.51 (s, 1H, H-12), 3.60 (dd, J = 5,11 Hz, 1H, H-3), 3.52 (d, J =11.0 Hz, 1H, H-23a), 3.29 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-23b), 3.38 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-28a), 3.16 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-28b), 2.70 (dt, J = 13.2, 3.4 Hz, 1H, H-1a), 0.99 (m, 1H, H-1b), 2.47 (s, 1H, H-9), 2.22 (dd, J = 13.7, 4.2 Hz, 1H, H-18), 2.00 (m, 1H, H-16a), 1.31 (m, 1H, H-16b), 1.82(m, 1H, H-15a), 1.18 (m, 1H, H-15b), 1.81 (m, 1H, H-19a), 1.10 (m, 1H, H-19b), 1.81 (m, 1H, H-7a), 1.39 (m, 1H, H-7b), 1.72 (m, 1H, H-2a), 1.58 (m, 1H, H-2b), 1.62 (m, 1H, H-22a), 1.41 (m, 1H, H-22b),1.51 (m, 1H, H-6a), 1.44 (m, 1H, H-6b), 1.38 (m, 1H, H-21a), 1,22 (m, 1H, H-21b), 1.17 (m, 1H, H-5), 1.43 (s, 3H, H-27), 1.16 (s, 3H, H-25), 1.13 (s, 3H, H-26), 0.92 (s, 3H, H-29), 0.92 (s, 3H, H-30), 0.69 (s, 3H, H-24).

^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ :

202.8 (s, C-11), 173.5 (s, C-13), 128.8 (d, C-12), 73.2 (d, C-3), 69.8 (t, C-28), 66.6 (t, C-23), 63.2 (d, C-9), 48.3 (d, C-5), 46.9 (s, C-14), 46.4 (t, C-19), 45.0 (s, C-8), 44.2 (d, C-18), 43.9 (s, C-4), 40.1 (t, C-1), 38.4 (s, C-17), 38.2 (s, C-10), 35.1 (t, C-21), 33.5 (q, C-29), 33.3 (t, C-7), 32.1 (s, C-20), 31.9 (t, C-22), 27.6 (t, C-2), 27.0 (t, C-15), 24.1 (q, C-27), 24.0 (q, C-30), 22.7 (t, C-16), 19.3 (q, C-26), 18.3 (t, C-6), 17.4 (q, C-25), 12.9 (q, C-24).

Compound 14

White powder

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O$

EI-MS: 426 $[M]^+$

^{1}H-NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ :

5.18 (t, *J* = 3.5 Hz, 1H, H-12), 3.21 (dd, *J* = 5,11 Hz, 1H, H-3), 1.13 (s, 3H, H-27), 1.00 (s, 3H, H-23), 0.97 (s, 3H, H-26), 0.94 (s, 3H, H-25), 0.87 (s, 6H, H-29, H-30), 0.83 (s, 3H, H-28), 0.79 (s, 3H, H-24).

^{13}C-NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ :

145.4 (s, C-13), 121.7 (d, C-12), 79.2 (d, C-3), 55.4 (d, C-5), 47.8 (d, C-9), 47.4 (d, C-18), 47.0 (t, C-19), 41.9 (s, C-14), 40.0 (s, C-8), 39.0 (s, C-4), 38.8 (t, C-1), 37.3 (t, C-22), 37.1 (s, C-10), 34.9 (t, C-21), 33.6 (q, C-29), 32.8 (t, C-7), 32.7 (s, C-17), 31.3(s, C-20), 28.6 (q, C-28), 28.3 (q, C-23), 27.4 (t, C-16), 27.1 (t, C-2), 26.3 (t, C-15), 26.2 (q, C-27), 23.9 (q, C-30), 23.7 (t, C-11), 18.6 (t, C-6), 17.0 (q, C-26), 15.8 (q, C-25), 15.7 (q, C-24).

Compound 15

White powder

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O_2$

EI-MS: 442 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ :

5.19 (t, *J* = 3.5 Hz, 1H, H-12), 3.56 (d, 11.0 Hz, 1H, H-28a), 3.22 (d, 11.0 Hz, 1H, H-28b), 3.23 (dd, *J* = 5,11 Hz, 1H,H-3), 1.17 (s, 3H, H-27), 1.00 (s, 3H, H-23), 0.94 (s, 3H, H-26), 0.93 (s, 3H, H-25), 0.89 (s, 3H, H-29) 0.87 (s, 3H, H-30), 0.79 (s, 3H, H-24).

^{13}C-NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ :

144.3 (s, C-13), 122.4 (d, C-12), 79.1 (d, C-3), 69.7 (t, C-28), 55.2 (d, C-5), 47.6 (d, C-9), 46.5 (t, C-19), 42.4 (d, C-18), 41.8 (s, C-14), 39.8 (s, C-8), 38.8 (s, C-4), 38.6 (t, C-1), 37.0 (s, C-10), 36.9 (s, C-17), 34.1 (t, C-21), 33.3 (q, C-29), 32.6 (t, C-7), 31.1 (s, C-22), 31.0 (s, C-20), 28.1 (q, C-23), 27.3 (t, C-2), 26.0 (q, C-27), 25.6 (t, C-15), 23.6 (q, C-30), 23.6 (t, C-11), 22.0 (t, C-16), 18.4 (t, C-6), 16.8 (q, C-26), 15.6 (q, C-25), 15.6 (q, C-24).

Compound 16

White powder

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O_3$

EI-MS: 458 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500MHz, CD_3OD) δ :

5.18 (t, J = 3.5 Hz, 1H, H-12), 3.60 (dd, J = 5,11 Hz, 1H, H-3), 3.52 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-28a), 3.10 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-28b), 3.52 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-23a), 3.30 (d, J = 11.0Hz, 1H, H-23b), 1.19 (s, 3H, H-27), 1.00 (s, 3H, H-26), 0.99 (s, 3H, H-25), 0.89 (s, 3H, H-29), 0.88 (s, 3H, H-30), 0.71 (s, 3H, H-24).

^{13}C-NMR (125MHz, CD_3OD) δ :

145.9 (s, C-13), 123.6 (d, C-12), 74.0 (d, C-3), 69.9 (t, C-28), 67.5 (d, C-23), 49.0 (d, C-5), 48.8 (d, C-9), 48.0 (t, C-19), 44.0 (d, C-18), 43.5 (s, C-14), 43.1 (s, C-4), 41.2 (s, C-8), 39.8 (t, C-1), 38.3 (s, C-10), 38.0 (s, C-17), 35.4 (t, C-21), 33.9 (q, C-29), 33.4 (t, C-7), 32.5 (s, C-20), 32.0 (t, C-22), 26.8 (t, C-2), 26.7 (q, C-27), 24.8 (t, C-15), 24.2 (q, C-30), 23.1 (t, C-11), 19.3 (t, C-16), 18.4 (t, C-6), 17.5 (q, C-25), 16.6 (q, C-26), 12.9 (q, C-24).

Compound 17

White powder

Molecular formula: $C_{29}H_{46}O$

EI-MS: 410 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ :

5.18(br s, H-7), 5.16 (dd, *J* = 8.5, 15.2 Hz, 1H, H-22), 5.03 (dd, *J* = 8.8, 15.3 Hz, 1H, H-23), 1.04 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, H-21), 1.02 (s, 3H, H-19), 0.85 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, H-26), 0.81 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, H-27), 0.80 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, H-25), 0.58 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ :

212.1 (s, C-3), 139.5 (s, C-8), 138.1 (d, C-22), 129.5 (d, C-23), 117.0 (d, C-7), 55.8 (d, C-17), 55.0 (t, C-14), 51.2 (d, C-24), 48.8 (d, C-9), 44.2 (t, C-4), 43.2 (s, C-13), 42.8 (d, C-5), 40.8 (d, C-20), 39.3 (t, C-12), 38.7 (t, C-1), 38.1 (t, C-2), 34.4 (s, C-10), 31.9 (d, C-25) , 30.0 (t, C-6), 28.5 (t, C-16), 25.4 (t, C-28), 23.0 (t ,C-15), 21.7 (t, C-11), 21.4 (q, C-21), 21.1 (q, C-27), 19.0 (t, C-26), 12.5 (q, C-19), 12.3 (q, C-29), 12.1 (q, C-18).

Compound 18

White powder

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O$

EI-MS: 426 $[M]^+$

^{1}H-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ :

5.62 (dt, *J* = 5.9, 2.0 Hz, H-6), 3.47 (brs, 1H, H-3), 1.14 (s, 3H, H-24), 1.05 (s, 3H, H-23), 1.00 (s, 3H, H-26), 0.92 (s, 3H, H-27), 0.89 (s, 3H, H-25), 0.88 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H-29), 0.83 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H-30), 0.78 (s, 3H, H-28).

^{13}C-NMR (150MHz, $CDCl_3$) δ :

141.9 (s, C-5), 122.0 (d, C-6), 76.3 (d, C-3), 60.0 (d, C-21), 51.7 (d, C-18), 50.2 (d, C-10), 44.2 (d, C-8), 42.8 (s, C-17), 40.8 (s, C-4), 39.3 (s, C-14), 38.6 (s, C-13), 35.4 (t, C-16), 34.8 (s, C-9), 34.1 (t, C-11), 30.8 (d, C-22), 29.0 (t, C-15), 29.0 (q, C-23), 28.9 (t, C-12) , 28.3 (t, C-20), 27.7 (t, C-2), 25.5 (q, C-24), 24.0 (t ,C-7), 22.9 (q, C-30), 21.9 (q, C-29), 19.9 (t, C-19), 18.0 (t, C-1), 17.8 (q, C-25), 16.1 (q, C-28), 15.7 (q, C-26), 15.0 (q, C-27).

Compound 19

Colorless needles

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O$

EI-MS: 426 $[M]^+$

MP: 186 ℃

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ :

5.13 (1H, t, J = 4.0 Hz, H-12), 3.22 (1H, m, H-3), 1.07, 1.00, 0.99, 0.95 (each 3H, s, H-27, H-26, H-23, CH_3-25), 0.91 (3H, d, CH_3-30), 0.79 (6H, s, CH_3-24, 25), 0.78 (3H, d, J = 5.4 Hz, CH_3-29);

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ :

139.8 (s, C-13), 124.6 (d, C-29), 79.3 (d, C-3), 59.3 (d, C-18), 55.4 (d, C-5), 47.9 (d, C-9), 42.3 (s, C-14), 41.7 (t, C-22), 40.2 (s, C-8), 39.9 (d, C-19), 39.8 (d, C-20), 39.0 (t and s, C-1, 4), 37.1 (s, C-10), 38.0 (d, C-13), 34.0 (s, C-17), 33.1 (t, C-7), 31.5 (t, C-21), 29.0 (q, C-28), 28.3 (q, C-16), 28.3 (q, C-23), 27.5 (t, C-2), 26.8 (t, C-15), 23.6 (t, C-11), 23.5 (q, C-27), 21.6 (q, C-30), 18.6 (t, C-6), 17.7 (q, C-29), 17.1 (q, C-26), 15.9 (q, C-24), 15.9 (q, C-24), 15.8 (q, C-25).

Compound 20

Colorless needles

Molecular formula: $C_{30}H_{50}O_3$

EI-MS: 426 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ :

4.69 (1H, br s, H-29a), 4.57 (1H, br s, H-29b), 3.74 (1H, d, *J* =10.8 Hz, H-28a), 3.28 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-28b), 3.51 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-23a), 3.28 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-23b), 2.41 (1H, ddd, *J* = 10.8, 10.8, 6.0 Hz, H-19), 1.69 (3H, s, CH_3-30), 1.07 (3H, s, CH_3-26), 1.02 (3H, s, CH_3-27), 0.89 (3H, s, CH_3-25), 0.68 (3H, s, CH_3-24);

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

152.0 (s, C-20), 110.4 (t, C-29), 74.0 (d, C-3), 67.5 (t, C-23), 60.5 (t, C-28), 51.9 (d, C-9), 50.2 (d, C-18), 49.4 (d, C-19), 49.1 (d, C-5), 48.3 (d, C-19), 44.0 (s, C-14), 43.5 (s, C-4), 42.2 (s, C-8), 39.9 (t, C-1),38.8 (d, C-13), 38.2 (s, C-10), 35.24 (t, C-16), 35.1 (t, C-7), 31.0 (t, C-21), 30.5 (t, C-15), 28.3 (t, C-16), 27.8 (t, C-2), 26.8 (t, C-12), 22.1 (t, C-11), 19.5 (d, C-30), 19.2 (t, C-6), 17.2 (q, C-25), 16.7 (q, C-26), 15.4 (q, C-27), 12.7 (q, C-24).

Compound 21

Colorless oil

Molecular formula: $C_{20}H_{40}O$

EI-MS: 296 $[M]^+$

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ :

5.30 (1H, td, *J* = 7.0, 1.2 Hz, H-2), 4.16 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1), 1.67 (3H, s, Me-3a), 0.86 (12H, d, Me-7a, 11a, 15a, 16)

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ :

140.3 (s, C-3), 123.0 (d, C-2), 59.4 (t, C-1), 39.9 (t, C-4), 39.3 (t, C-14), 37.4 (t, C-6), 37.3 (t, C-12), 37.3 (t, C-8), 36.6 (t, C-10), 32.8 (d, C-11), 32.7 (d, C-7),28.0 (d, C-15), 25.1 (t, C-5), 24.8 (t, C-13), 24.5 (t, C-9), 22.7 (q, C-15a), 22.6 (q, C-16), 19.7 (q, C-11a), 19.7 (q, C-7a), 16.2 (q, C-3a).

Compound 22

Colorless oil

Molecular formula: $C_{20}H_{40}O$

EI-MS: 238 $[M]^+$

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ :

4.74 (1H, m, H-12a), 4.71 (1H, m, H-12b), 3.27 (1H, dd, J=11.4, 4.8 Hz, H-1), 1.76 (3H, s, Me-13), 1.16 (3H, s, Me-15), 1.05 (3H, s, Me-14);

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ :

150.5 (s, C-11), 108.6 (t, C-12), 79.7 (d, C-1), 71.4 (s, C-4), 50.4 (d, C-5), 46.1 (d, C-7), 39.4 (t, C-3), 39.3 (t, C-9), 38.9 (s, C-10), 30.0 (q, C-15), 26.8 (t, C-8), 26.4 (t, C-6), 25.6 (t, C-2), 20.8 (q, C-13), 12.6 (q, C-14).

Compound 23

Yellow powder

Molecular formula: $C_{15}H_{10}O_5$

EI-MS: 270 $[M]^+$

MP: 352 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ :

7.89 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2' and H-6'), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3' and H-5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.16 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

181.7 (s, C-4), 165.2 (s, C-5), 163.8 (s, C-2), 161.5 (s, C-4'), 161.4 (s, C-3), 157.5 (s, C-9), 128.5 (d, C-2',6'), 121.2 (s, C-1'), 116.1 (d, C-3', 5'), 103.5 (s, C-10), 102.8 (d, C-3), 99.2 (d, C-6), 94.2 (d, C-8).

Compound 24

Colorless oil

Molecular formula: $C_{15}H_{24}O_2$

EI-MS: 236 $[M]^+$

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ :

5.16 (1H, br s, H-15a), 4.99 (1H, br s, H-15b), 5.08 (1H, d, J = 18 Hz, H-11),5.07 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-5), 4.88 (1H, m, H-10), 4.07 (1H, dd, J = 11.4, 2.1 Hz, H-3), 3.87 (1H, dd, J = 10.5, 4.0 Hz, H-7), 1.57 (3H, br s, H-14), 1.13 (3H, s, H-12), 0.96 (3H, s, H-13)

^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ :

153.9 (s, C-8), 141.0 (s, C-4), 139.8 (d, C-11), 125.9 (d, C-5), 125.9 (d, C-10), 112.4 (t, C-15), 76.5 (d, C-3), 73.6 (d, C-7), 47.4 (t, C-2), 42.4 (t, C-9), 38.1 (t, C-6), 36.0 (s, C-1), 33.3 (q, C-13), 24.3 (q, C-14), 10.5 (q, C-12).

Compound 25

Colorless oil

Molecular formula: $C_{15}H_{24}O_2$

EI-MS: 236 $[M]^+$

MP: 168~171 ℃

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ:

5.41 (1H, d, *J*=15.9Hz, H-10), 5.34 (1H, m, H-9), 5.11 (1H, br s, H-12a), 4.86 (1H, br s, H-12b), 5.08 (1H, br s, H-13a), 4.94 (1H, br s, H-13b), 3.99 (1H, dd, *J* = 8.3, 5.2 Hz, H-6), 3.91 (1H, dd, *J* = 6.3, 2.0 Hz, H-2), 1.12 (3H, s, H-15), 1.00 (3H, s, H-14)

^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ:

153.8 (s, C-3), 151.1 (s, C-7), 142.7 (d, C-10), 125.9 (d, C-9), 114.8 (t, C-13), 109.9 (t, C-12), 76.7 (d, C-6), 69.7 (d, C-2), 52.0 (t, C-1), 10.5 (q, C-12), 36.5 (s, C-11), 36.5 (t, C-8), 34.8 (t, C-5), 32.0 (t, C-4), 31.4 (q, C-14), 24.2 (q, C-15).

3-2-2-2. EtOAc분획으로부터 얻은 Compounds

Subfraction E-2 (3.73 g)을 50% MeOH 용매조건으로 MCI gel을 이용하여 open column chromatography를 실시하여 6개의 소분획으로 나눴다. 그중 E-21(640mg) 25% MeOH을 용매조건으로 RP-18 open column chromatography를 실시하고 27% MeOH을 용매조건으로 Prep-HPLC를 실시하거나 혹은 silica gel을 이용한 정제과정을 거쳐 compound 26(8mg), compound 27(2.54mg), 및 compound 29(20mg), compound 30(7mg)을 얻었다. E-22(890㎎)을 25% MeOH 용매조건으로 RP을 이용하여 open column chromatography를 실시하고 27% MeOH을 용매조건으로 Prep-HPLC를 실시하여 compound 28 (2.4mg)을 얻었다.

Compound 26

Yellowish gum

Molecular formula: $C_{22}H_{22}O_{12}$

EI-MS: 478 $[M]^+$

$[\alpha]_D^{25}$:1.85° (c 8.5,MeOH)

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ :

7.50 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 7.47 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-2), 7.23 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 4.91 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.86 (3H, br s, OCH_3-7), 3.92~3.40 (6H, m, H-2'~6')

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

168.5 (s, C-7), 151.0 (s, C-4), 148.0 (s, C-3), 126.1 (s, C-1), 123.2 (d, C-2), 118.1 (d, C-6), 117.2 (d, C-5), 103.2 (s, C-1'), 78.5 (d, C-3"), 77.6 (d, C-5"), 74.9 (d, C-2"), 71.4 (d, C-4"), 62.5 (t, C-6"), 52.6 (q, OMe-7)

Compound 27

Yellow powder

Molecular formula: $C_9H_8O_4$

EI-MS: 180 $[M]^+$

MP: 224~225 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ :

7.51 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.03 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.22 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

171.6 (s, C-9), 149.5 (s, C-4), 146.9 (d, C-7), 146.8 (s, C-3), 128.0 (s, C-1), 122.9 (d, C-6), 116.6 (d, C-5), 116.2 (d, C-8), 115.2 (d, C-2)

Compound 28

colorless crystal

Molecular formula: $C_9H_6O_4$

EI-MS: 178 $[M]^+$

MP: 270 ℃

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD)δ:

7.77 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, H-3).

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD)δ:

164.4 (s, C-2), 152.2 (s, C-7), 150.6 (s, C-9), 146.2 (d, C-4), 144.7 (s, C-6), 113.1 (d, C-5), 112.9 (d, C-3), 112.6 (s, C-10), 103.8 (d, C-8)

Compound 29

Yellow powder

Molecular formula: $C_{21}H_{20}O_{12}$

EI-MS: 464 $[M]^+$

MP: 234~236 ℃

$[\alpha]_D^{20}$:-85° (c0.06,MeOH)

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ :

7.71 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 5.24 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1"), 3.70~3.29 (6H, m, H-2"~6")

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ :

179.6 (s, C-4), 166.1 (s, C-7), 163.1 (s, C-5), 159.1 (s, C-2), 158.6 (s, C-9), 150.0 (s, C-4'), 146.0 (d, C-3'), 135.8 (s, C-3), 123.3 (d, C-6'), 123.2 (s, C-1'), 117.7 (d, C-2'), 116.1 (d, C-5'), 105.8 (d, C-1"), 104.5 (s, C-10), 100.0 (d, C-6), 94.9 (d, C-8), 78.5 (d, C-3"), 78.2 (d, C-5"), 75.9 (d, C-2"), 71.3 (d, C-4"), 62.7 (t, C-6")

Compound 30

Yellow powder

Molecular formula: $C_{22}H_{22}O_{12}$

EI-MS: 478 $[M]^+$

MP: 215~218 ℃

$[\alpha]_D^{20}$:-21.7° (c0.06,MeOH)

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ :

7.93 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 5.40 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1"), 3.94 (3H, s, OMe), 3.75~3.29 (6H, m, H-2"~6")

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ :

179.6 (s, C-4), 166.3 (s, C-7), 163.3 (s, C-5), 158.8 (s, C-2), 158.6 (s, C-9), 151.0 (s, C-3'), 148.5 (d, C-4'), 135.5 (s, C-3), 124.0 (d, C-6'), 123.2 (s, C-1'), 116.2 (d, C-5'), 114.5 (d, C-2'), 105.9 (d, C-1"), 103.8 (s, C-10), 100.1 (d, C-6), 94.9 (d, C-8), 78.7 (d, C-3"), 78.2 (d, C-5"), 76.1 (d, C-2"), 71.6 (d, C-4"), 62.7 (t, C-6"), 56.9 (q, OMe-3')

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. Compound 1의 구조

Compound 1은 무색의 침상결정 화합물로 ^{1}H-NMR data을 보면 δ 0.79(3H), 0.93 (3H), 0.95 (3H), 1.02 (3H), 1.68 (3H)에서 7개의 methyl기가 singlet signal들이 나타나며 이중 저자장 (δ 1.68)에서 나타나는 CH_3 signal은 vinylic CH_3로 isopropenyl group의 존재를 암시하고 있다. 이와 같은 추정은 terminal methylene group의 vinylic proton들이 δ 4.57과 δ 4.69에서 나타나고 있는 것으로 확인하였다. 따라서 이 화합물은 triterpenoid 계열 중 전형적인 lupane 계 화합물임을 추정할 수 있으며, 이는 ^{13}C-NMR data로도 증명되었다. 즉 30개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 triterpenoid 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 19.3 (30-CH_3), 150.9 (C-20), 109.4 (C-29)에서 Lupane계의 C-20, C-29에 이중결합이 존재하는 isopropenyl group의 존재를 확인할 수 있었으며 δ 218.2에서 carbonyl carbon의 존재를 확인하였다.

EIMS에서는 분자이온이 m/z 424에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[7,8]와 비교하여 Lupenone으로 동정하였다.

2. Compound 2의 구조

Compound 2은 무색의 침상결정 화합물로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 1과 매우 유사한 것으로 보아 1과 같이 lupane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 δ 3.19에서 전형적인 H-3 axial proton (dd, J = 5.1, 10.6 Hz) signal이 나타나는 것으로 보아 lupeol로 추정되었다. 이상의 결과는 ^{13}C-NMR[δ 19.3 (C-30), 150.9 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3)]과 EIMSdata로도 확인할 수 있었다.따라서 기존에 보고된 문헌치[7,9] 와 비교하여 Lupeol로 동정하였다.

3. Compound 3의 구조

Compound 3은 백색의 분말상태의 화합물로서 ^{1}H-NMR data을 보면 δ 0.68(3H), 0.81(3H), 0.83(3H), 0.92(3H), 1.01(3H) 에 각각 methyl group peak가 나타났고 , δ 5.35(J = 5.0 Hz, H-6), 5.15(J = 8.5, 15.5 Hz, H-22), 5.02 (J = 8.5, 15.0

Hz, H-23)에서 olefinic proton signal이 관찰되었으며, δ3.51(H-3)에서는 hydroxy methine proton이 multiplet으로 관찰되었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 29개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sterol 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 140.75(C-5)에서 olefinic quaternary carbon과 δ 122.72(C-6), 138.31(C-22), 129.27 (C-23)에서 olefinic methine carbon signal의 존재를 확인 EIMS에서는 분자이온이 m/z 413에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[10~12] 와 비교하여 stigmasterol로 확인 동정하였다.

4. Compound 4의 구조

Compound 4은 백색의 분말상태의 화합물로서 10% 황산용액에 의하여 분홍색으로 발색된다. ^{1}H-NMR data을 보면 δ 0.85(3H), 0.94 (3H)에 각각 H-18, 19에 기인하는 methyl group peak가 나타났고 , δ 0.85(3H)에 H-21에 기인하는 methyl group peak가 J = 6.6 Hz의 doublet로 관찰되었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 29개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sterol 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 71.4에서 hydroxyl group의 존재를 확인 하였으며 δ 121.7과 δ 140.7로부터 C-5와 C-6사이 이중결합의 존재를 확인하였다. EIMS에서는 분자이온이 m/z 414에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[7, 9, 10] 와 비교하여 β-sitosterol[10, 13]로 확인 동정하였다.

5. Compound 5의 구조

Compound 5는 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR에서 δ 0.41, 0.74 (d, J = 4.0 Hz, H-19)에서 propane methylene signal의 존재를 확인하고 δ 0.94, 0.96에서 두 개의 tertiary methyl기와 δ 0.90(d, J = 6.5 Hz, H-21), δ 1.03(d, J = 6.8 Hz, H-26 and H-27)에서 3개의 secondary methyl기의 존재를 확인할 수 있었으며, δ 1.68에서 vinyl methyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 그리고 δ 4.74 (1H, brs, H-28), 4.82 (1H, brs, H-28), 4.67 (1H, brs, H-31), 4.72 (1H, brs, H-31)로부터 2개의 exo-methylene group의 존재를 확인할 수 있다. 또 ^{13}C-NMR에서 δ 180.5에서 나타나는 carboxyl group peak를 제외하고 30개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 triterpenoid 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 특히 δ 149.7과

111.8 및 δ 157.1과 106.1로부터 2개의 이중결합의 존재를 확인하였다. EIMS에서는 분자이온이 m/z 455에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[14]와 비교하여 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid로 동정하였다.

6. Compound 6의 구조

Compound 6은 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 5과 매우 유사한 것으로 보아 5과 같이 seco-cycloartane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 δ 3.67에서 전형적인 methoxyl signal이 나타나고 이상의 결과는 ^{13}C-NMR[δ 174.4 (C-3), 51.5 (q, -O$\underline{C}$H$_3$)]와 HMBC에서 methoxyl group이 C-3의 carbonyl과 가까이 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 EIMS data로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[14,15] 와 비교하여 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester로 동정하였다.

7. Compound 7의 구조

Compound 7은 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data을 보면 δ 4.50 (1H, brs, OH-7)에서 OH기의 존재, δ 2.20 (3H, s, H-15)에서 1개의 aromatic ring에 연결된 methyl group의 존재, δ 1.23 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-14)에서 cyclohexane에 연결된 methyl group, δ 2.18 (1H, m, H-11), 1.01 (3H, d, J = 7.2, H-13), 0.76 (3H, d, J = 7.2, H-12) 등에서 isopropyl group의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 15개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sesquiterpene 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 151.4 (s, C-7), 142.1 (s, C-9), 132.0 (s, C-10), 130.6 (d, C-5), 120.7 (s, C-6), 113.6 (d, C-8)에서 aromatic ring의 존재와 기타 carbon signal로부터 cyclohexane의 존재를 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 218에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[16]와 비교하여 (+)-(1S,4R)-7-Hydroxycalamenene로 확인 동정하였다.

8. Compound 8의 구조

Compound 8은 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data을 보면 δ 2.40 에서 methyl기의

존재, δ 3.78 에서 1개의 methoxyl기의 존재를 확인할 수 있고 δ 11.05에서 aldehyde의 존재를 확인할 수 있었으며 δ 6.28, 13.84에서 2개의 hydroxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 특히 down shift 된 13.84에서의 hydroxyl기는 aldehydic carbonyl과 intramolecular hydrogen bonding 때문인 것으로 판단되여 그 위치는 aldehyde group이 연결된 C-1옆의 C-2에 연결된 것으로 확인된다. 또한 ^{13}C-NMR에서 13개의 carbon signal이 나타나고 δ197.7, 59.6, 15.8에서 aldehyde, methoxyl, methyl기 등의 존재를 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 232에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[17]와 비교하여 hibicuslide C로 확인 동정하였다.

9. Compound 9의 구조

Compound 9은 무색의 결정으로서 ^{1}H-NMR data을 보면 4.03 (1H, sept, J = 6.2 Hz, H-2'), (3H, d, J = 6.2 Hz, H-1'), 1.18 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-3') 등에서 isopropyl group의 존재를 확인할 수 있고 나머지 proton signal들은 glucopyranoside의 존재를 확인할 수 있었으며 δ 6.28, 13.84에서 2개의 hydroxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 9개의 carbon signal이 나타나고 δ24.0, 22.2 에서 2개의 methyl기 등의 존재와 102.7 (d, C-1), 78.2 (d, C-5), 78.0 (d, C-3), 75.2 (d, C-2), 71.8 (d, C-4), 62.9 (t, C-6)로부터 glucopyranoside의 존재를 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 222에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[18]와 비교하여 isopropyl-β-glucopyranoside로 확인 동정하였다. 이 화합물은 처음으로 천연물에서 분리된 화합물이다.

10. Compound 10의 구조

Compound 10은 무색의 결정으로서 ^{1}H-NMR data을 보면 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (2H, s, H-2", 6"), 3.86, 3.84 (12H, each s, H-3', 5', 3", 5")에서 2개의 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl기의 존재를 확인할 수 있다. 그리고 ^{13}C-NMR에서 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoyl의 carbon signal이 154.7 (s, C-3', 5'), 149.49 (s, C-3", C-5"), 139.7 (s, C-4'), 136.3 (s, C-4"), 135.7 (s, C-1'), 133.2 (s, C-1"), 105.0 (d, C-2', 6'), 104.6 (d, C-2",6"), 57.21 (q, 2x

$O\underline{C}H_3$-3',5'),56.9(q, 2x$O\underline{C}H_3$-3",5")에서 나타나고 또한 aromatic functionality에 의한 signal들 이외에 87.7 (d, C-2), 87.33 (d, C-6), 73.1 (t, C-4), 73.0 (t, C-8), 55.8 (d, C-1, 5)에서 6개의 signal이 나타났는데 이를 통해 이 화합물은 furofran ring type 의 lignan으로 추정된다.그리고 105.5, 75.8, 78.0, 71.5, 78.5, 62.8 로부터 glucopyranoside의 존재를 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 580에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[19]와 비교하여 Syringaresinol-4'-O-β-D-monoglucoside로 확인 동정하였다.

11. Compound 11의 구조

Compound 11은 노란색의 분말로서 ^{1}H-NMR data을 보면 6.39 (1H, d, J = 2.2 Hz),6.20(1H, J = 2.2Hz)에서 flavonoid A환의 H-8 및 H-6의 존재를 확인할 수 있다. 7.67 (1H, d, J = 2.0 Hz), 7.63 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz), 6.87 (1H, d, J = 8.4Hz)에서 B환의 H-2', H-5', 및 H-6'에 기인하는 proton이 관찰되어 aglycone은 quercetin임을 추정할 수 있었다. 그리고 ^{13}C-NMR에서 27개의 carbon signal과 104.9 (d, C-1"), 102.5 (d, C-1"'), 100.1 (d, C-6), 95.0(d, C-8), 78.4(d, C-3"), 77.3 (d, C-5"), 75.9 (d, C-2"), 74.1 (d, C-4"), 72.4 (d, C-3"'), 72.2 (d, C-2"'), 71.5 (d, C-4"'), 69.8 (d, C-5"'), 68.7 (t, C-6"), 17.9 (q, C-6"') 에서 루틴기의 존재를 확인할 수 있으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 610에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[20, 21]와 비교하여 rutin으로 확인 동정하였다.

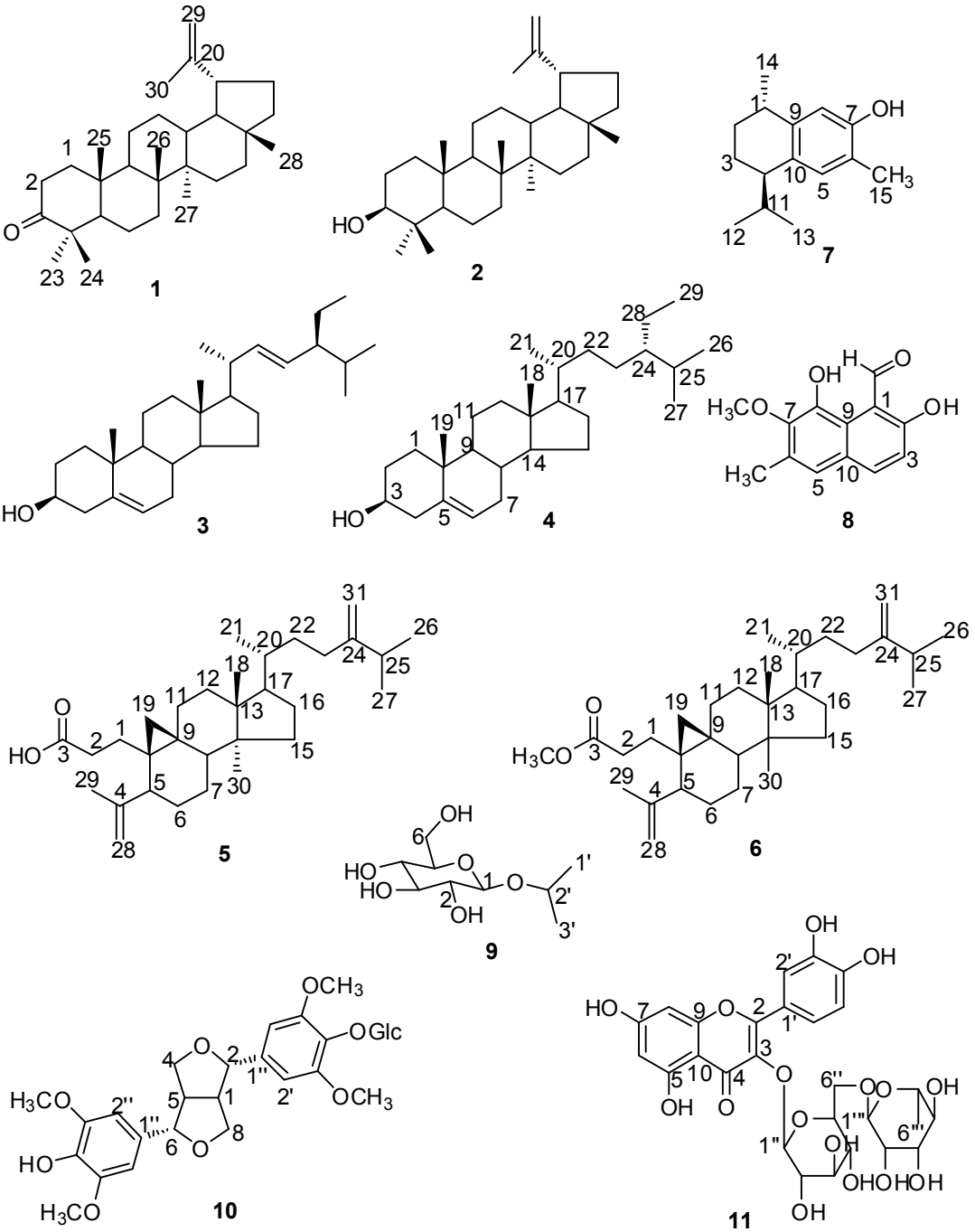


Fig. 1. Structures of compounds 1-11 isolated from *Abutilon theophrasti* Medicus.

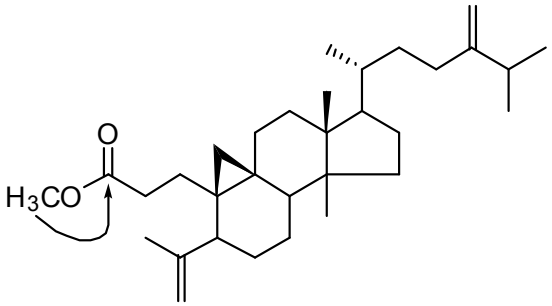


Fig. 2. Selected $^{1}H-^{13}C$ long-range correlations in HMBC spectrum of compound 6

12. Compound 12의 구조

Compound 12는 무색의 오일로서 HRFAB-MS ([M+Na]$^+$ peak가 m/z 471.3803에서 나타났음)을 통하여 분자식은 $C_{29}H_{52}O_3$ 으로 결정하였다. ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, and HSQC data을 보면 29개의 carbon signal을 확인할 수 있다. 그 중 하나의 carbonyl(δ(C) 173.40, 14개의 methylene (δ(H) 2.30-2.33 (*m*, 2H), 1.60-1.64 (*m*, 2H) 1.35-1.25(*m*, 24H); δ(C) 34.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 25.1, 22.7) 그리고 하나의 메틸기 (δ(H) 0.88 (*t*, *J* = 7.0Hz); δ(C) 14.1)로부터 16개의 palmitate의 전형적인 carbon signal도 포함되었음을 확인할 수 있고 m/z 255에서 [$CH_3(CH_2)_{14}COO^-$]의 mass 조각 이온도 확인할 수 있었다. 그리고 나머지 13개의 carbon peak중 3개의 tertiary methyl기 (δ(H) 2.12, 0.97, 0.85; δ(C) 30.1, 26.4, 18.7), 하나의 C=O 기 (δ(C) 209.1), 하나의 exo-메틸렌 (δ(H) 4.88 과 4.57 (2 *br s*; δ(C) 109.8), 두 개의 메틴 (δ(H) 4.68 (*dd*, *J* = 3.9, 7.6Hz), 1.72 (*dd*, *J* = 2.0, 11.7 Hz); δ(C) 77.7, 51.8), 네개의 메틸렌 (δ(C) 42.7, 30.4, 28.4, 19.9), 두개의 4급 탄소 (δ(C) 146.7, 39.0)의 존재로부터 megastigmane을 주요 골격으로 하는 화합물임을 알 수 있으며 ^{1}H-^{1}H COSY분석을 통하여C(2)와 C(3)사이, C(3)와 C(4) 사이, C(6)와 C(7)사이, C(7)과 C(8)사이의 연결을 확인할 수 있었고, HMBC에서 H-C(2)와 C(1′), CH_2(3)/CH_2(4)/H-6(C)와 C(5), CH_2(7)/CH_2(8)/Me(12)/CH_2(13)와 C(6)사이의 중요한 크로스 peak를 확인할 수 있었다. 이러한 data로부터 palmitate기는 C(2)에 연결됐음을 증명할 수 있다. 동시에, megastigmane 골격부분은 exo-메틸렌 (δ(H) 4.88 과 4.57 (2*brs*); δ(C) 109.8)과 C(2)에 연결된 palmitate기를 제외하고 *Laggera alata*에서 분리된 3β-O-(β-D-glucopyranosyloxy)- megastgma-9-one과 아주 비슷하다.[22] 화합물 **12**의 상대적 공간구조는 NOSEY분석을 통하여 확인했다. C(2)에 연결된 palmitate group 은 β-방향임을 H-2(C)의 (δ(H) 4.68 (*dd*,*J* = 3.9, 7.6Hz)) coupling 패턴으로부터 확인할 수 있다. NOESY data로 부터, H-C(2) 와 Me(12), H-C(2) 와 H-C(6) 사이의 크로스 피크로부터 이들은 같은 방향(α)임을 알 수 있다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 화합물 12를 5(13)-megastigmene-9-one-2β-palmitate으로 확인 동정하였다.

13. Compound 13의 구조

Compound 13은 무정형 분말로서 *Libermann-Burchard* 반응에서 양성을 나타내

트리테르페노이드 화합물임을 알 수 있었다. HR-FAB-MS ([*M*-H]$^-$peak at *m/z*471.3491)을 통하여 분자식은 $C_{30}H_{48}O_4$ 으로 결정하였다. ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, and HSQC data을 보면 30개의 carbon signal을 확인할 수 있다. 그 중 6개의 메틸기 *s* (δ(H) 1.43, 1.16, 1.13, 0.92, 0.92, 0.69; δ(C) 33.5, 24.1, 24.0, 19.3, 17.4, 12.9), 하나의 C=O group δ(C) 202.8, 하나의 olefinic H-atom (δ(H) 5.51 (*s*); δ(C) 128.8), 두개의 산소와 연결된 CH_2 (δ(H) 3.38 and 3.16 (2 *d*, *J* = 11.0 Hz), 3.52 과 3.29 (2 *d*, *J* = 11.0 Hz); δ (C) 69.8, 66.6) 그리고 하나의 산소와 연결된 CH (δ(H) 3.60 (*dd*, *J* = 5.0, 11.0 Hz); δ(C) 73.2) 로부터 화합물 13은 olean-12-ene 기본골격을 갖고 있는 triterpenoid 화합물임을 확인할 수 있다.[20] 또한 ^{1}H-, ^{13}C-NMR, ^{1}H-^{1}HCOSY 및 HMBC data로부터 화합물 13은 C(4)에 연결된 CH_2OH를 제외하고 아왜나무(*Viburnum awabuki*)에서 분리된 3β,28-dihydroxy-12-oleanene-11-one과 아주 비슷하다.[24] HMBC에서 H-C(23) 와 C(3) / Me(24)사이에 존재하는 correlation으로부터 OH group C(23)에 연결됐음을 증명할 수 있었다. 화합물 **13**의 상대적 공간구조는 NOSEY분석을 통하여 확인했다. C(3)에 연결된 OH group 은 β-방향임을 H-3(C)의 (δ(H) 3.60 (*dd*, *J* = 5.0, 11.0 Hz)) coupling 패턴으로부터 확인할 수 있다. NOESY data로 부터, H-C(5)을 (α)방향이라고 정했을 때 H-C(5)과 H-C(23), H-C(5)과 H-C(23), H-C(23) 과 H-C(3), H-C(9)와 Me(27) 사이의 cross peak의 존재로부터 그들은 같은 방향(α)임을 확인하였고 Me(24)와 Me(25), Me(25)와 H-C(18), H-C(18)과 H-C(28), H-C(18)와 Me(30) 사이의 크로스 피크로부터 이들은 반대 방향(β)임을 알 수 있다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 화합물 13을 3β, 23, 28-trihydroxy-12-oleanene-11-one으로 확인 동정하였다.

14. Compound 14의 구조

Compound 14는 무색의 침상결정 화합물로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 13과 매우 유사한 것으로 보아 13과 같이 oleanane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 13과 비교할 때 23, 24번 위치에 연결된 -OH가 없고 δ 3.21에서 전형적인 H-3 axial proton (dd, *J* = 5, 11 Hz, 1H) signal과 5.18 (t, *J* = 3.5 Hz, 1H, H-12) olefinic proton signal 이 나타나는 것으로 보아 β- amyrin로 추정되었다. 이상의 결과는 ^{13}C-NMR [δ 145.4 (s, C-13), 121.7 (d, C-12), 79.2 (d, C-3)]과 EIMS data로도 확인할 수 있었다.따라서 기존에 보고된 문헌치[25,26] 와 비교하여 β-

amyrin으로 동정하였다.

15. Compound 15의 구조

Compound 15는 무색의 침상결정 화합물로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 14와 매우 유사한 것으로 보아 14와 같이 oleanane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 화합물 14와 비교할 때 C-17에 연결된 CH_2OH [3.56 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-28a), 3.22 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-28b)]의 존재를 확인할 수 있고 δ 3.23에서 전형적인 H-3 axial proton (dd, J = 5, 11.0 Hz, 1H) signal과 5.19 (t, J = 3.5 Hz, 1H, H-12) olefinic proton signal 이 나타나는 것으로 보아 erythrodiol로 추정되었다. 이상의 결과는 ^{13}C-NMR [144.3 (s, C-13), 122.4 (d, C-12), 79.1 (d, C-3), 69.7 (t, C-28)]과 EIMS data로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[24,27] 와 비교하여 erythrodiol으로 동정하였다.

16. Compound 16의 구조

Compound 16는 무색의 결정 화합물로서 1H-NMR data가 화합물 15와 매우 유사한 것으로 보아 15와 같이 oleanane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 화합물 15와 비교할 때 C-4에 연결된 CH_2OH [3.52 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-23a), 3.30 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-23b)]의 존재를 확인할 수 있고 C-17에 연결된 CH_2OH [3.52 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-23a), 3.30 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-23b)], δ 3.60에서 전형적인 H-3 axial proton (dd, J = 5, 11 Hz, 1H) signal과 5.18 (t, J = 3.5 Hz, 1H, H-12) olefinic proton signal 이 나타나는 것으로 보아 3β,23,28-triololean-12-ene로 추정되었다. 이상의 결과는 ^{13}C-NMR [145.9 (s, C-13), 123.6 (d, C-12), 74.0 (d, C-3), 69.9 (t, C-28), 67.5 (d, C-23)]과 EIMS data로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[28,29] 와 비교하여 3β,23,28-triol-olean-12-ene 으로 동정하였다.

17. Compound 17의 구조

Compound 17은 무색의 침상결정의 화합물로서 ^{1}H-NMR data을 보면 1.04 (d, J=6.7Hz, 3H, H-21), 1.02 (s, 3H, H-19), 0.85 (d, J =6.7 Hz, 3H, H-26), 0.81 (t, J = 7.3 Hz, 3H, H-27), 0.80 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-25), 0.58 (s, 3H, H-18)

에 각각 methyl group peak가 나타났고 , 5.18(br s, H-7), 5.16 (dd, J = 8.5 Hz, 15.2 Hz, 1H, H-22), 5.03 (dd, J = 8.8, 15.3 Hz, 1H, H-23)에서 olefinic proton signal이 관찰되었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 29개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sterol 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 212.1 (s, C-3)에서 carbonyl의 존재, δ 139.5 (s, C-8)에서 olefinic quaternary carbon과 138.1 (d, C-22), 129.5 (d, C-23), 117.0 (d, C-7)에서 olefinic methine carbon signal의 존재를 확인할수 있다. 그리고 EIMS에서는 분자이온이 m/z 410에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[30,31] 와 비교하여 spinasterone으로 확인 동정하였다.

18. Compound 18의 구조

Compound 18은 백색의 무정형분말 화합물로서 ^{1}H-NMR data을 보면 δ 1.14 (s, 3H, H-24), 1.05 (s, 3H, H-23), 1.00 (s, 3H, H-26), 0.92 (s, 3H, H-27), 0.89 (s, 3H, H-25), 0.88 (d, J = 6.5 Hz, 3H, H-29), 0.83 (d, J = 6.5 Hz, 3H, H-30), 0.78 (s, 3H, H-28)에서 8개의 methyl group peak가 나타났고, δ 3.47에서 전형적인 H-3 proton signal과 5.62 (dt, J = 5.9, 2.0 Hz, H-6) olefinic proton signal 이 나타나고 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 30개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 triterpenoid 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 76.3에서 hydroxyl group의 존재를 확인하였으며 141.9 (s, C-5), 122.0 (d, C-6)으로부터 이중결합의 존재를 확인하였다. EIMS에서는 분자이온이 m/z 426에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[32]와 비교하여 simiarenol로 확인 동정하였다.

19. Compound 19의 구조

Compound 19은 무색 결정으로서 ^{1}H-NMR data을 보면 δ 1.07, 1.00, 0.99, 0.95, 0.79, 0.79에서 6개의 angular methyl기가 singlet로, δ 0.91 (3H)과 0.78 (3H)에서 2개의 secondary methyl기가 doublet (J = 5.4 Hz)로 나타나고 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 30개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 ursane 계열의triterpenoid 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 79.3에서 hydroxyl group의 존재를 확인하였으며 δ 139.8, 124.6으로부터 C-12와 C-13사이 이중결합

의 존재를 확인하였다. EIMS에서는 분자이온이 m/z 426에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[33]와 비교하여 α-amyrin으로 확인 동정하였다.

20. Compound 20의 구조

Compound 20은 무색의 침상결정 화합물로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 2와 매우 유사한 것으로 보아 2와 같이 lupane계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 δ 3.74 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-28a), 3.28 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-28b), 3.51 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-23a), 3.28 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-23b)에서 두 개의 CH_2OH signal이 나타나는 것으로 보아 lupeol로 추정되었다. 이상의 결과는 ^{13}C-NMR[δ 152.0 (s, C-20), 110.4 (t, C-29), 74.0 (d, C-3), 67.5 (t, C-23), 60.5 (t, C-28)]과 EIMSdata로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[34] 와 비교하여 23-hydroxybetulin로 동정하였다.

21. Compound 21의 구조

Compound 21은 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data을 보면 1.67 (3H, s, Me-3a), 0.86 (12H, d, Me-7a, 11a, 15a, 16)에서 5개의 methyl group의 존재 4.16 (2H, d, *J*=6.8Hz, H-1)에서 CH_2OH기의 존재, 5.30 (1H, td, *J* = 7.0,1.2Hz,H-2) 에서 1개의 olefinic proton 의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 20개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 diterpene 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 140.3 (s, C-3), 123.0 (d, C-2), 59.4 (t, C-1)에서 double bond와 CH_2OH의 존재와 CH_2OH기의 존재를 더 한층 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 296에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[32, 36]와 비교하여 phytol로 확인 동정하였다.

22. Compound 22의 구조

Compound 22은 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data을 보면 , 1.76 (3H, s, Me-13), 1.16 (3H, s, Me-15), 1.05 (3H, s, Me-14)에서 3개의 methyl group의 존재 4.74 (1H, m, H-12a), 4.71 (1H, m, H-12b)에서 exo-metylene기의 존재, 3.27 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-1) 에서 -OH가 연결된 proton signal을 확인할 수 있었다. 또

한 ^{13}C-NMR에서 15개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sesquiterpene 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 이상의 결과는 ^{13}C-NMR [δ150.5 (s, C-11), 108.6 (t, C-12), 79.7 (d, C-1), 71.4 (s, C-4)와 EIMS에서 분자이온이 m/z 296에서 나타났다. 따라서 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[37]와 비교하여 1β,4β-dihydroxyeudesman-11-ene로 확인 동정하였다.

23. Compound 23의 구조

Compound 23은 노란색의 분말로서 ^{1}H-NMR data을 보면 6.45 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.16 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8)에서 flavonoid A환의 H-8 및 H-6의 존재를 확인할 수 있다. 7.89 (2H, d, *J*=8.8Hz, H-2' and H-6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.8Hz, H-3' and H-5')에서 B환의 H-2', H-3', H-5', 및 H-6'에 기인하는 proton이 관찰되었고 , 6.72 (1H, s, H-3)에서 C환의 H-3 signal도 관찰되어 apigenin임을 추정할 수 있었다. 그리고 ^{13}C-NMR에서 15개의 carbon signal과 EIMS에서는 분자이온이 m/z 270에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[38]와 비교하여 apigenin으로 확인 동정하였다.

24. Compound 24의 구조

Compound 24은 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data을 보면 1.57 (3H, br s, H-14), 1.13 (3H, s, H-12), 0.96 (3H, s, H-13)에서 3개의 methyl group의 존재 5.16 (1H, br s, H-15a), 4.99 (1H, br s, H-15b),에서 exo-metylene기의 존재, 5.08 (1H, d, *J* = 18.0 Hz, H-11), 4.88 (1H, m, H-10), 5.07 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-5),에서 2개의 double bond의 존재, 4.07 (1H, dd, *J* = 11.4, 2.1 Hz, H-3), 3.87 (1H, dd, *J* = 10.5, 4.0 Hz, H-7)에서 -OH가 연결된 2개의 proton signal을 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 15개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 sesquiterpene 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 이상의 결과는 ^{13}C-NMR [δ153.9 (s, C-8), 141.0 (s, C-4), 139.8 (d, C-11), 125.9 (d, C-5), 125.9 (d, C-10), 112.4 (t, C-15), 76.5 (d, C-3), 73.6 (d, C-7)]와 EIMS에서 분자이온이 m/z 236에서 나타났다. 따라서 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[39, 40]와 비교하여 3,7- dihydroxyhumula-4,8(15),10(E)-triene로 확인 동정하였다.

25. Compound 25의 구조

Compound 25는 무색의 오일로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 24와 매우 유사한 것으로 보아 24와 같이 sesquiterpene계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 ^{1}H-NMR data δ5.41 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-10), 5.34 (1H, m, H-9)에서 하나의 double bond, 5.11 (1H, br s, H-12a), 4.86 (1H, br s, H-12b), 5.08 (1H, br s, H-13a), 4.94 (1H, br s, H-13b)에서 두 개의 exo-metylene, 3.99 (1H, dd, *J* = 8.3, 5.2Hz, H-6), 3.91 (1H, dd, *J* = 6.3, 2.0Hz, H-2)에서 -OH가 연결된 2개의 proton signal, 1.12 (3H, s, H-15), 1.00 (3H, s, H-14)에서 전형적인 2개의 metyl기의 존재를 확인할수 있었다. 나타나고 이상의 결과는 ^{13}C-NMR[δ 174.4 (C-3), 51.5 (q, -O$\underline{C}$H$_3$)]와 EIMS에서 분자이온이 m/z 236에서 나타났다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[41] 과 비교하여 2,6-dihydroxyhumula-3(12), 7(13),9(E)-triene로 동정하였다.

26. Compound 26의 구조

Compound 26은 노란색의 고체로서 ^{1}H-NMR data을 보면 7.50 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz,H-6), 7.47 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-2), 7.23 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5)에서 aromatic protons의 존재를 확인할 수 있었고 4.91 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.92~3.40 (6H, m, H-2'~6')에서 glucopyranoside의 존재, 3.86 (3H, br s, OCH$_3$-7), 에서 1개의 methoxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 22개의 carbon signal이 나타나고 δ168.5 (s, C-7)에서 carbonyl의 존재를 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 478에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[42]와 비교하여 4-O-β-D-glucopyranoside-3-hydroxy methyl benzoate로 확인 동정하였다.

27. Compound 27의 구조

Compound 27은 노란색의 분말로서 ^{1}H-NMR data을 보면 7.03 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 에서 aromatic protons의 존재를 확인할 수 있었고 7.51 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 6.22 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8)에서 olefinic proton의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 9개의 carbon signal이 나타나고 δ171.6 (s, C-9)에서

carbonyl carbon signal로 부터 carboxyl의 존재를 확인할 수 있으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 180에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[43]와 비교하여 Caffeic acid로 확인 동정하였다.

28. Compound 28의 구조

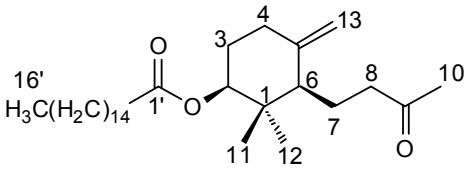
Compound 28은 무색의 침상결정으로서 ^{1}H-NMR data을 보면 7.77 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-3)에서 4개의 aromatic proton의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 ^{13}C-NMR에서 9개의 carbon signal이 나타나고 δ 164.4 (s, C-2)에서 carbonyl의 존재를 확인 하였으며 EIMS에서는 분자이온이 m/z 178에서 나타났다. 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치[44]와 비교하여 Esculetin로 확인 동정하였다.

29. Compound 29의 구조

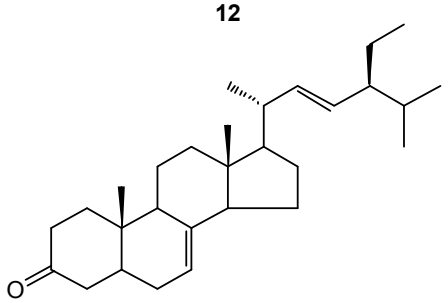
Compound 29는 노란색 분말 화합물로서 ^{1}H-NMR data가 화합물 11과 매우 유사한 것으로 보아 11과 같이 flavonoid계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 1H-NMR data에서 한개의 rhamnoside signal이 적게 나타나는 것으로 보아 lupeol로 추정되었다. 이상의 결과는 ^{13}C-NMR에서 21개의 carbon signal이 나타났고 EIMSdata로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[42] 와 비교하여 isoquercitrin으로 동정하였다.

30. Compound 30의 구조

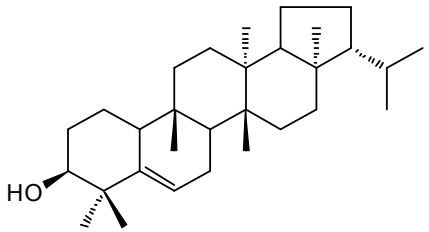
Compound 30은 노란색 분말 화합물로서 1H-NMR data가 화합물 29와 매우 유사한 것으로 보아 29와 같은 계열의 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 1H-NMR data를 보면 3.94 (3H, s, OMe)에서 한 개의 methoxyl 나타나는 것으로 보아 Isorhamnetin-3-O-glucoside로 추정되었다. 이상의 결과는 13C-NMR에서 22개의 carbon signal이 나타났고 EIMSdata로도 확인할 수 있었다. 따라서 기존에 보고된 문헌치[46, 47] 와 비교하여 Isorhamnetin-3-O-glucoside로 동정하였다.



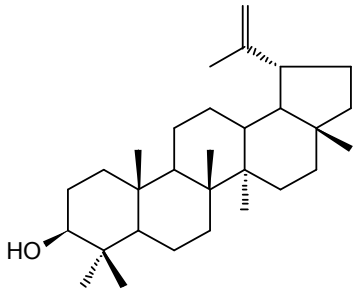
12



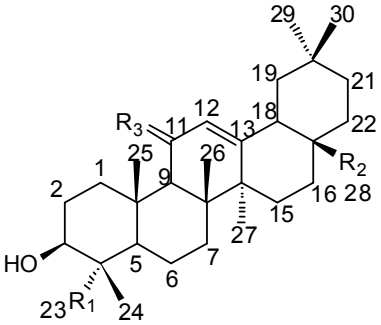
17



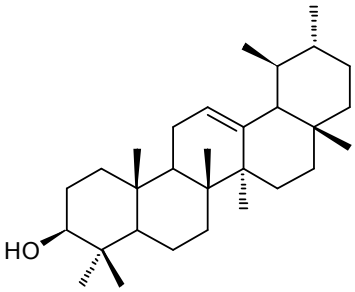
18



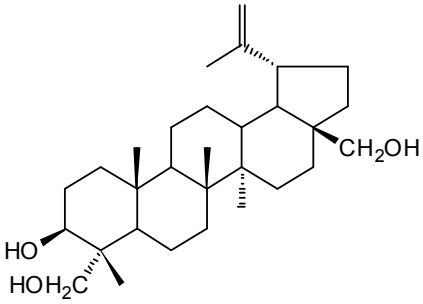
2



13 R_1=CH_2OH; R_2=CH_2OH; R_3=O
14 R_1=CH_3; R_2=CH_3; R_3=H_2
15 R_1=CH_3; R_2=CH_2OH; R_3=H_2
16 R_1=CH_2OH; R_2=CH_2OH; R_3=H_2

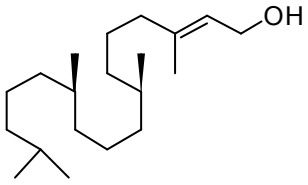


19

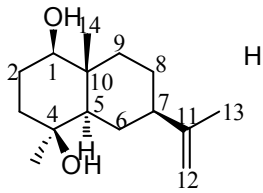


20

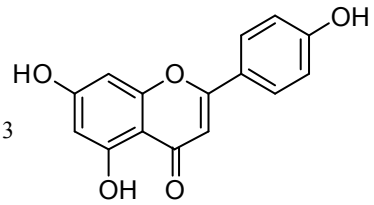
Fig. 3. Structures of compounds 2, 12-20 isolated from *Aster yomena* Makino.



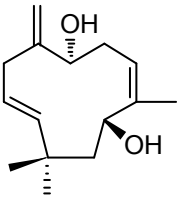
21



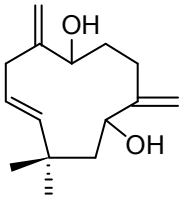
22



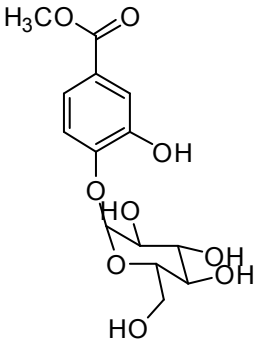
23



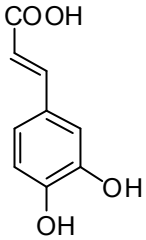
24



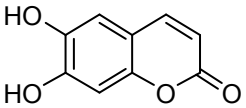
25



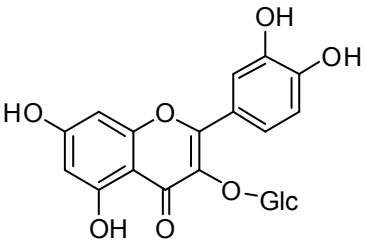
26



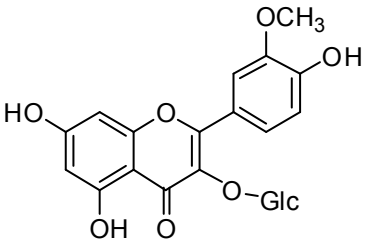
27



28



29



30

Fig. 4. Structures of compounds 21-30 isolated from *Aster yomena* Makino.

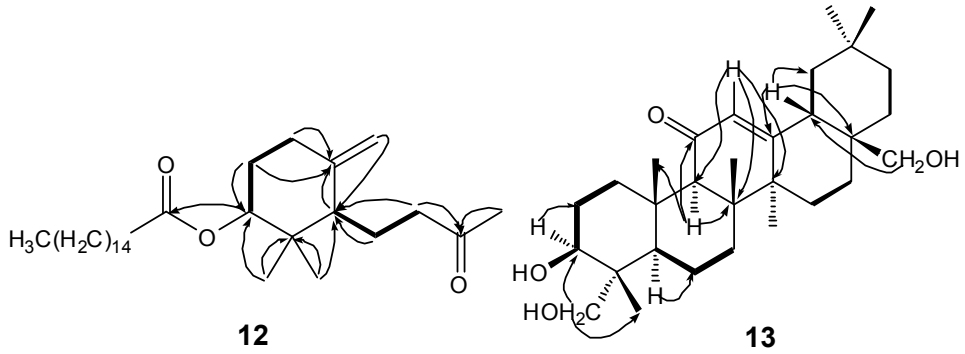


Fig. 5. Selected ^1H-^1H Cosy(▬) and ^1H-13C(→) long-range correlations in HMBC spectrum of compound 12, 13

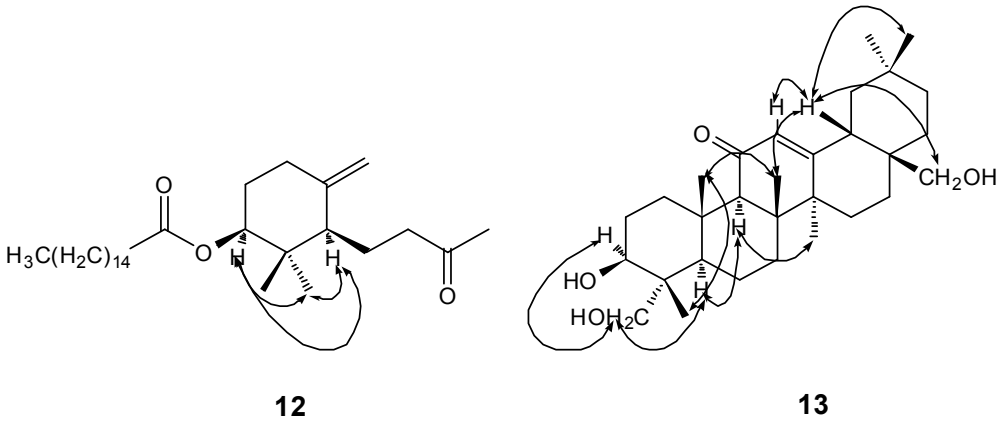


Fig. 6. Selected key NOE correlations in NOESY spectrum of compound 12, 13

Ⅳ. 결 론

1. 어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)는 아욱과(*Malvaceae*)에 속하는 한해살이 초본식물로서 인도원산이며 섬유자원으로 들여와 한때에는 농가재배도 하였으며 지금은 야생상태로 퍼져 나가 각처의 초원 및 전포에서 자라는 귀화 식물이다.

어저귀(*Abutilon theophrasti* Medicus)의 CH_2Cl_2와 *n*-BuOH 분획으로부터 11개 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물은 분광학적 분석방법과 화학적 기기분석 그리고 문헌과의 비교를 토대로 하여 그 화학구조를 확인, 동정할수 있었다. 이 화합물들은 lupenone(**1**), lupeol(**2**), stigmasterol(**3**), β-sitosterol(**4**), 24-methylene-3, 4-seco-cycloart -4(28)-en-3-oic acid(**5**), 24-methylene-3, 4-seco-cycloart-4(28)-en-3-methyl ester(**6**), (+)-(1S,4R)-7-Hydroxycalamenene (**7**), Hibicuslide C(**8**) isopropyl-β-glucopyranoside(**9**), Syringaresinol-4'-O-β-D-monoglucoside (**10**), rutin(**11**) 으로 각각 확인 동정하였다. 모든 화합물은 모두 어저귀에서 처음 분리된 화합물들이고 화합물 6 과 9는 합성으로 얻은 적은 있지만 천연물에서 분리된 것은 처음이다.

2. 쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)

쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)는 국화과(*Asteraceae*)에 속하는 다년생초본이며 제주도, 남부지방, 중부지방의 산야지 약간 습기 있는 곳에 자생한다.

성분에 관한 연구를 보면 지금까지 쑥부쟁이에 대한 연구는 이루어지지 않은 것으로 조사되어 쑥부쟁이에 존재하는 식물화학적 성분을 탐색하기 위하여 본 실험을 진행하였다.

쑥부쟁이(*Aster yomena* Makino)의 CH_2Cl_2와 EtOAc 분획으로부터 2개의 새로운 화합물을 포함하여 20개 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물은 분광학적 분석방법과 화학적 기기분석 그리고 문헌과의 비교를 토대로 하여 그 화학구조를 확인, 동정할수 있었다. 2개의 새로운 화합물중 하나는 새로운 megastigmane palmitate, 5(13)-megastigmen-9-one-2β-palmitate(**12**)이고 다른 하나는 새로운 oleanane-type triterpenoid, 3β,23,28-trihydroxy-12-oleanene-11-one(**13**), 그리고 β-amyrin(**14**), erythrodiol(**15**), 3β,23,28-triololean-12-ene(**16**), Spinasterone (**17**), simiarenol(**18**), α-amyrin(**19**), Lupeol(**2**), 23-hydroxybetulin(**20**), phytol(**21**), 1β,4β-dihydroxyeudesman-11-ene(**22**), Apigenin(**23**), 3,7-dihydroxyhumula-4,8(15),10(E)-triene(**24**), and 2,6-dihydroxyhumula-3(12),

7(13),9(E)-triene(25), 4-O-β-D- glucopyranoside-3-hydroxy methyl benzoate (26), Caffeic acid(27), Esculetin(28). isoquercitrin(29), Isorhamnetin-3-O-glucoside(30) 로 각각 확인 동정하였다. 모든 화합물은 모두 쑥부쟁이에서 처음 분리된 화합물들이다.

Ⅴ. 참 고 문 헌

1) 양현옥, 김영식, 권병목, 김남득, 우은란. 보건산업기술동향, 2005 겨울, p.17

2) 우원식.『천연물화학 연구법』,서울대학교출판부, 2001, p. 2

3) 김대근 등.『천연물화학』, 영림사, 2003, p.17

4) 김태정.『한국의 자원식물 Ⅲ』, 서울대학교출판부, 1996, p.88

5) 배기환.『원색도감 • 한국의 자연시리즈 13 한국의 약용식물』, 서울:교학사, 2000, p.331

6) 김태정.『한국의 자원식물 Ⅳ』, 서울대학교출판부, 1996, p.226

7) Jung H. S. , Lee E. J., Lee J. H., Kim J. S., Kang S. S. Phytochemical Studies on *Astragalus* Root(3)-Triterpenoids and Sterols. *Kor. J. Pharmacogn.* 39(3), 186-193, (2008)

8) Kim J. S., Han S. J., Byun J. H., Xu Y. N., Yoo S. W., Kang S. S., Son K. H., Chang H. W. and Kim H. P. Minor constituents from the roots of Sophora flavescens. *Natural Product Sciences*. 7: 5-8, (2001)

9) Fotie J., Bohle D. S., Leimanis M. L., Georges E., Rukunga G., and Nkengfack A. E. Lupeol long-chain fatty acid esters with antimalarial activity from *Holarrhena floribunda. J. Nat. Prod*. 69: 62-67 (2006)

10) Viswanadh G. S., Ramaiah P. A., Laatsch H. and Maskey R.. Chemical constituents of the heartwood and bark of *Homonoia riparia. J. Trop. Med. Plants*, 7(2), 267-273. (2006)

11) Akihisa T., Matsubara Y., Ghosh P., Thakur S., Shimizu N., Tamura T., and T. Matsumoto. The 24α- and 24-epimers of 24-ethylcholesta-5, 22-dien-3β-ol in two Clerodendrum species. *Phytochemistry*, 27(4), 1169-1172 (1988)

12) Matsumoto T., Nakagawa M., and Itoh T.. 24α-Methyl-5α-cholest-7-en-3β-ol from seed oil of *Helianthus annuus*. *Phytochemistry*. 23(4), 921-923. (1984)

13) Chang B. S., kwon Y. S., and Kim C. M. The chemical structures and their antioxidant activity of the compounents isolated from the heartwood of Hemiptelea Davidii. Kor. J. Pharmacogn. 35(1), 80-87. (2004)

14) Kim H. J., Q. K. Le, Kim T. S., Lee H. K., Kim Y. H., Bae K. H., and Lee

I. S. A Cytotoxic Secocycloartenoid from *Abies koreana. Arch. Pharm. Res.* 24(6), 527-531. (2001)

15) Raldugin V. A., Kukina T. P., Yaroshenko N. I., and Pentegova V. A.. Triterpenoids of the genus Abies. Part Ⅲ. 24-methylene-3,4-seco-cycloart-4(28)-en-3-oic acid from needles of *Abies sibirica. Khimiya Prirodnykh Soedinenii.*(2), 306-307. (1987)

16) Nabeta K., Katayama K., Nakagawara S., and Katoh K.. Sesquiterpenes of Cadinane Type from cultured cells of the liver wort, *Heteroscyphus planus. Phytochemistry,* 30(1),117-122 (1993)

17) Wu P. L., Wu T. S., He C. X., Su C. H. and Lee K. H. Constituents from the Stems of *Hibiscus taiwanensis*. *Chem. Pharm. Bull.* 53(1) 56-59. (2005)

18) Kurashima K., Fujii M., Ida Y., and Akita H.. Simple Synthesis of β-D-Glycopyranosides Using β-Glycosidase from Almonds. *Chem. Pharm. Bull.* 52(2) 270-275 (2004)

19) Vermes B., Seligmann O., and Wagner H.. Synthesis of Biologically Active Tetrahydro-furofuranlignan-(Syringin, Pinoresinol)-Mono- and Bis-Glucosides. *Chem. Pharm. Bull.* 30(9), 3087-3089. (1991)

20) Ahn E. M., Han J. T., Kwon B. M., Kim S. H., and Baek N. I. Anti-cancer Activity of Flavonoids from *Aceriphyllum rossii J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 51(4), 309-315 (2008)

21) Beck M. A. and Haberlein H.. Flavol glycoside from Eschscholtzia californica. *Phytochemistry* 50, 329-332 (1997)

22) Zheng Q., Xu Z., Sun X., Yao W., Sun H., Christopher Cheng H. K., Zhao Y. Eudesmane and megastigmane glucosides from *Laggera alata*. *Phytochemistry* 63,835 (2003)

23) Luo D. Q., Deng H. Y., Yang X. L., Shi B. Z., Zhang J. Z.. Oleanane-Type Triterpenoids from the Endophytic Fungus *Pestalotiopsis clavispora* Isolated from the Chinese Mangrove Plant *Bruguiera sexangula. Helv. Chim. Acta.* 94, 1041 (2011)

24) Kagawa M., Minami H., Nakahara M., Takahashi H., Takaoka S., Fukuyama Y.,

Oleanane-type triterpenes from *Viburnum awabuki*. *Phytochemistry* 47, 1101. (1998)

25) Shibuya M., Katsube Y., Otsuka M., Zhang H., Tansakul P., Xiang T., Ebizuka Y. Identification of a product specific beta-amyrin synthase from *Arabidopsis thaliana*. *.Plant. Physiol. Biochem.* 47, 26. (2009)

26) Bhattacharyya J., Barros C. B., *Phytochemistry* 25, 274. (1986)

27) Panta P., Rastogi R. P., *Phytochemistry* 16,1787. (1977)

28) Abd El-Razek M. H. A New Flavan from the Aerial Part of *Erigeron annuus*. *The Chinese Pharmaceutical Journal* 58, 95. (2006)

29) Tori K., Seo S., Shimaoka A., Tomita Y., *Tetrahedron Lett.* 48, 4227. (1974)

30) Akihisa I., Kimura Y., Tai T., Arai K.. Astertarone B, a Hydroxy-Triterpenoid Ketone from the Roots of Aster tataricus L. *Chem. Pharm. Bull.* 47(8), 1161-1163. (1999)

31) Ling T. J., Wan X. C., Ling W. W., Zhang Z. Z., Xia T., Li D. X., Hou R. Y. New Triterpenoids and Other Constituents from a Special Microbial-Fermented Tea- Fuzhuan Brick Tea. *J. Agric. Food Chem.* 58, 4945-4950. (2010)

32) Tanaka R., Matsunaga S. and Ishida T.. Four Nover 3,4-seco-triterpenoids, Espenendiols A and B, Espinenoxide and Trisnor-Isoespinenoxide from *Euphorbia supina*. *Tetrahedron Lett.* 30(13), 1661-1664, (1989)

33) Lee S., Kim K. S., Shim S. H., Park Y., Kim M., B. K. Constituents from the Non-Polar Fraction of *Artemisia apiacea*. *Arch. Pharm. Res.* 26(11), 902-905, (2003)

34) Guerrero-Analco J. A., Martineau L., Saleem A., Madiraju P., Muhammad A., Durst T., Haddad P., Arnason J. T. Bioassay-Guided Isolation of the Antidiabetic Principle from *Sorbus decora* (Rosaceae) Used Traditionally by the Eeyou Istchee Cree First Nations. *J. Nat. Prod.* 73, 1519-1523, (2010)

35) Rasool N., Ahmad V. U., Malik A.. Terpenoids from *Pentatropis spiralis* *Phytochemistry* 30(4), 1331-1332. (1991)

36) Brownstein S., Burton G. W., Hughes L., Ingold K. U. Chiral Effects on the ^{13}C Resonances of α-Tocopherol and Related Compounds. A Novel Illustration of Newman's "Rule of Six" *J. Org. Chem.* 54, 560-569. (1989)

37) Li X., Yang M., Han Y. F., Gao K. *New Sesquiterpenes from Erigeron anus. Planta Med.* 71, 268-272. (2005)

38) Ersoz T., Harput U. S., Saracoglu I., Calis I. Phenolic Compounds from *Scutellaria pontica. Turk. J. Chem.* 26, 581-588. (2002)

39) Smith R. J., Mahiou B., and Deinzer M. L. Hydrolysis Products of Hulene Diepoxide A. *Tetrahedron.* 47(6), 933-940. (1991)

40) Xu F., Morikawa T., Matsuda H., Ninomiya K., and Yoshikawauki M. Structures of New Sesquiterpenes and Hepatoprotective Constituents from the Egyptian Herbal Medicine *Cyperus longus*. J. Nat. Prod. 67, 569-576. (2004)

41) Li H., Luo Y., He Z., Zhang G.. Chemical Constituents from Lonicera saccata. *Chin. J. Appl. Environ. Biol.* 13(2), 188~191. (2007)

42) Choudhary M. I., Naheed N., Abbaskhan A., Musharraf S. G., Siddiqui H., Atta-ur-Rahman. Phenolic and other constituents of fresh water fern *Salvinia molesta*. *Phytochemistry* 69, 1018-1023. (2008)

43) Kwon Y. S., Won H. M., Kim C. M.. Flavonoids from *Indigofera pseudo-tinctoria* Stem. *Kor. J. Pharmacogn.* 31(3), 280-283. (2000)

44) Zhou H. Y., Hong J. L., Shu P., Ni Y. J., and Qin M. J.. A new dicoumarin and anticoagulant activity from *Viola yedoensis* Makino. *Fitoterapia. 80*, 283-285. (2009)

45) Omar H. S., El-Beshbishy H. A., Moussa Z., Taha K. F. andSingab A. N. B. Antioxidant Activity of Artocarpus heterophyllus Lam. (Jack Fruit) Leaf Extracts: Remarkable Attenuations of Hyperglycemia and Hyperlipidemia in Streptozotocin-Diabetic Rats. *The Scientific World Journal* 11, 788-800. (2011)

46) Devi V. G., Rooban B. N., Sasikala V., Sahasranamam V., and Abraham A. Isorhamnetin-3-glucoside alleviates oxidative stress and opacification in selenite cataract *in vitro*. *Toxicology in Vitro* 24, 1662-1669. (2010)

47) Hassanean H. A. and Desoky E. K.. An Acylated Isorhamnetin Glucoside from *Zygophyllum simplex*. *Phytochemistry* 31(9), 3293-3294. (1992)

APPENDIX

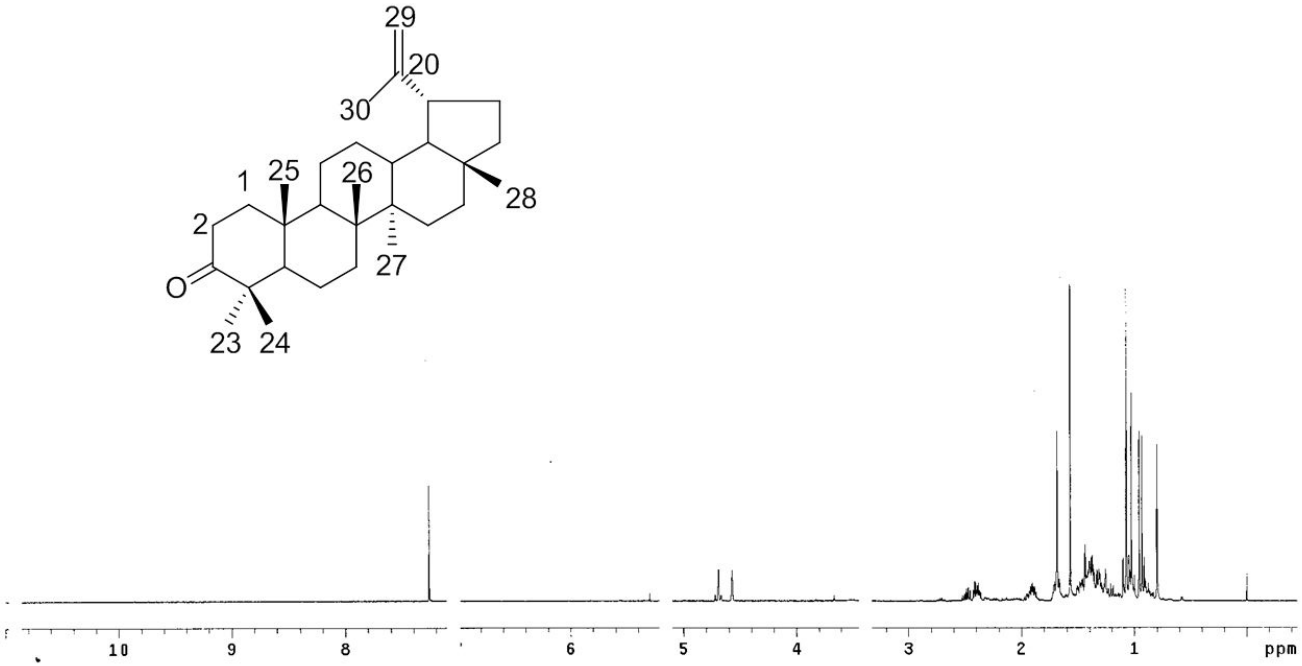


Fig. 7 ^{1}H-NMR spectrum of compound 1 (500MHz, $CDCl_3$)

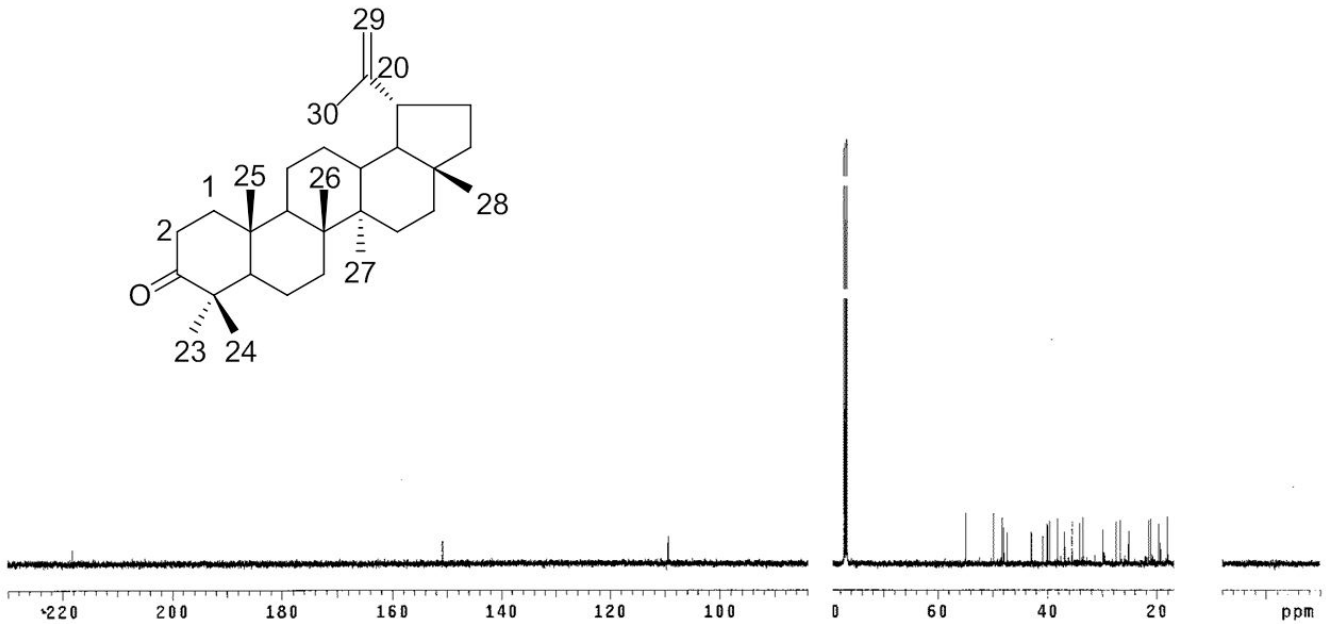


Fig. 8 ^{13}C-NMR spectrum of compound 1 (125MHz, $CDCl_3$)

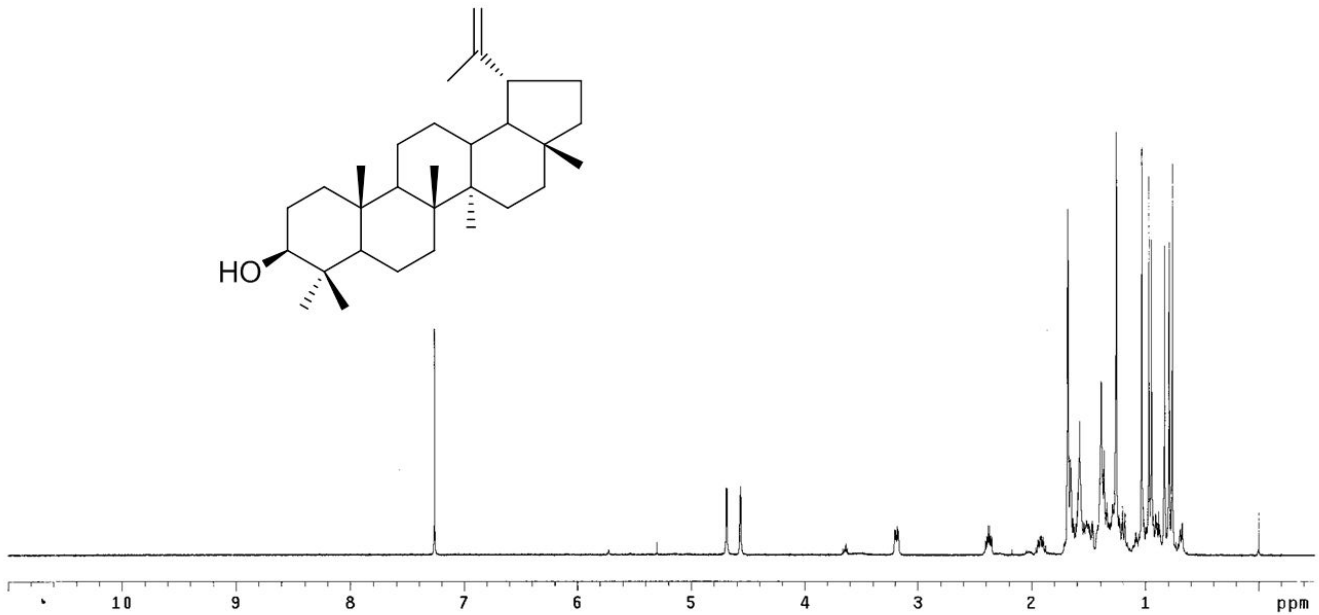


Fig. 9 ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 (500MHz, $CDCl_3$)

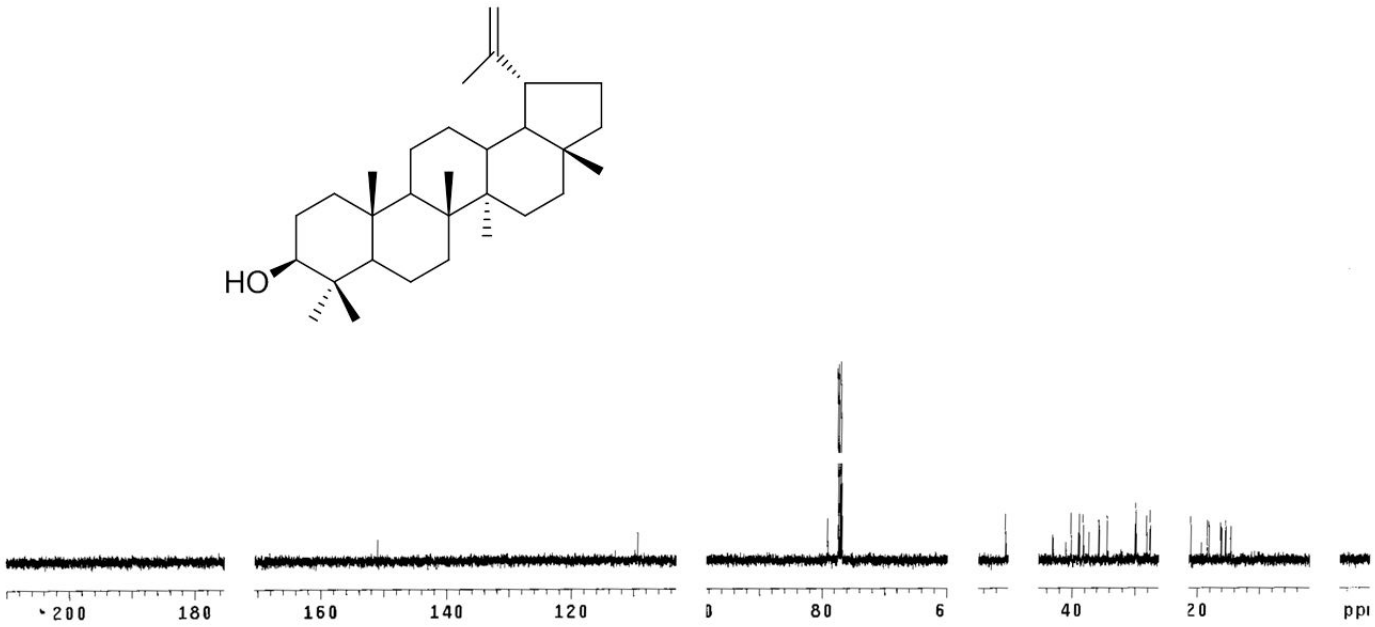


Fig. 10 ^{13}C-NMR spectrum of compound 2 (125MHz, $CDCl_3$)

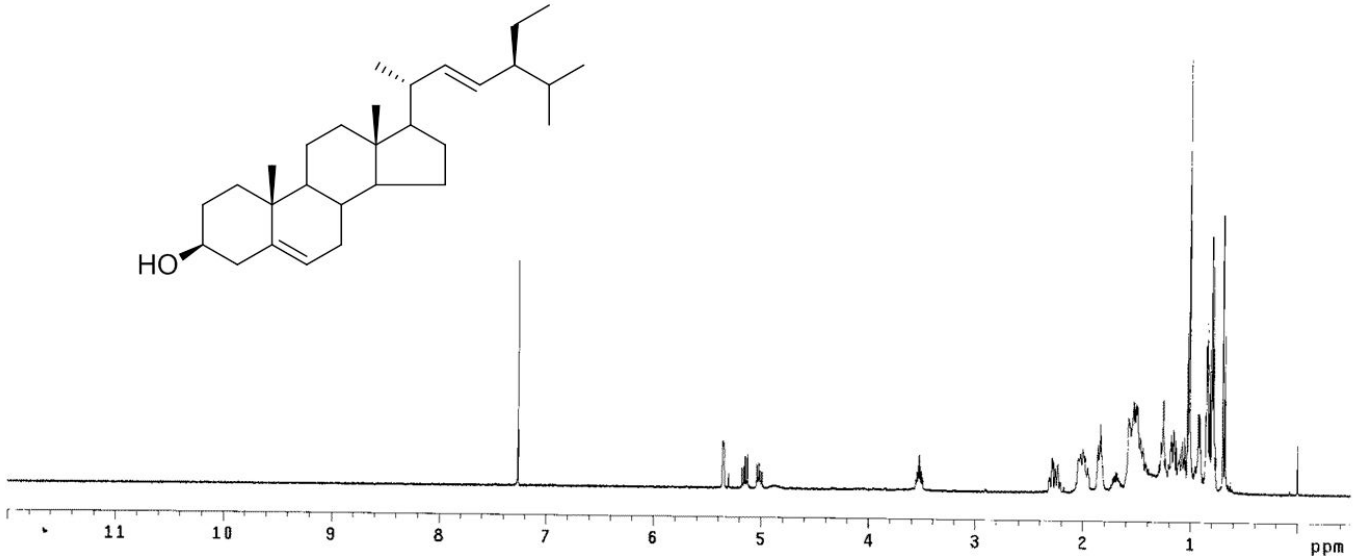


Fig. 11 ^{1}H-NMR spectrum of compound 3 (500MHz, $CDCl_3$)

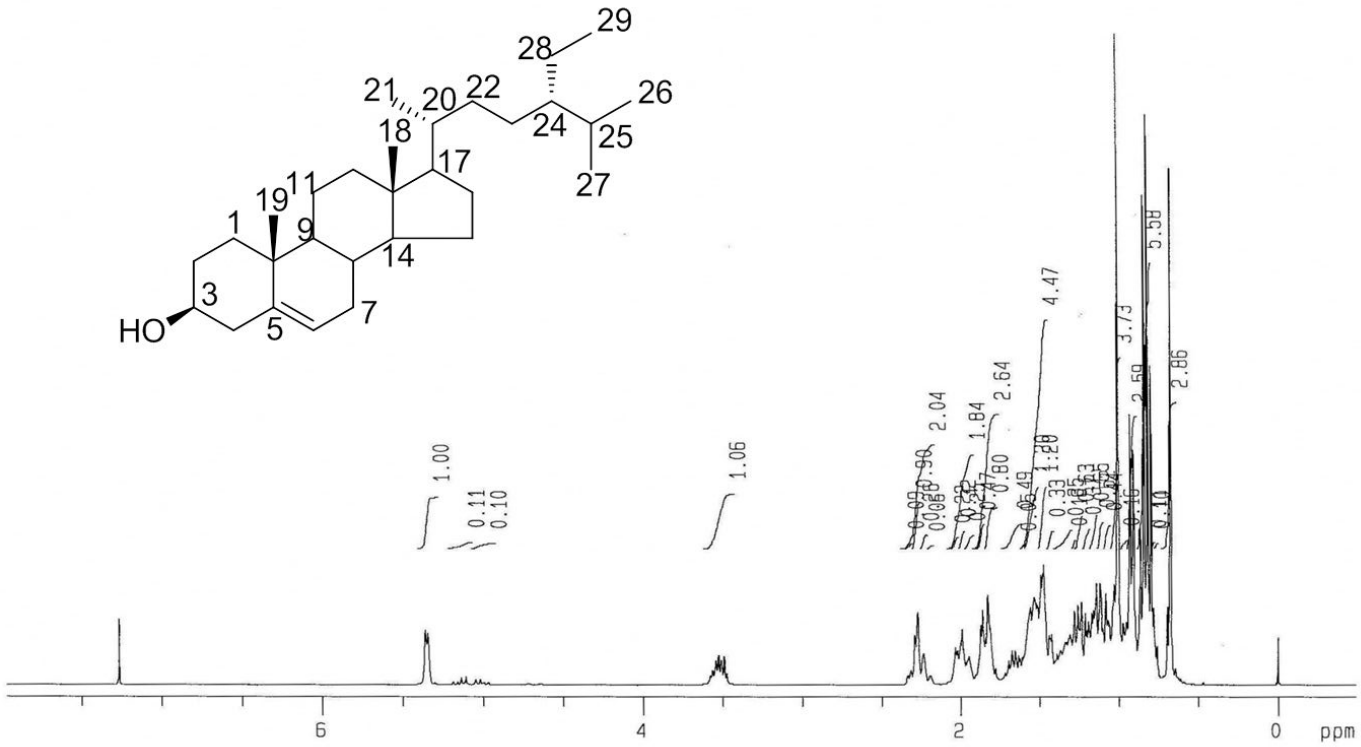


Fig. 12 ^{1}H-NMR spectrum of compound 4 (500MHz, $CDCl_3$)

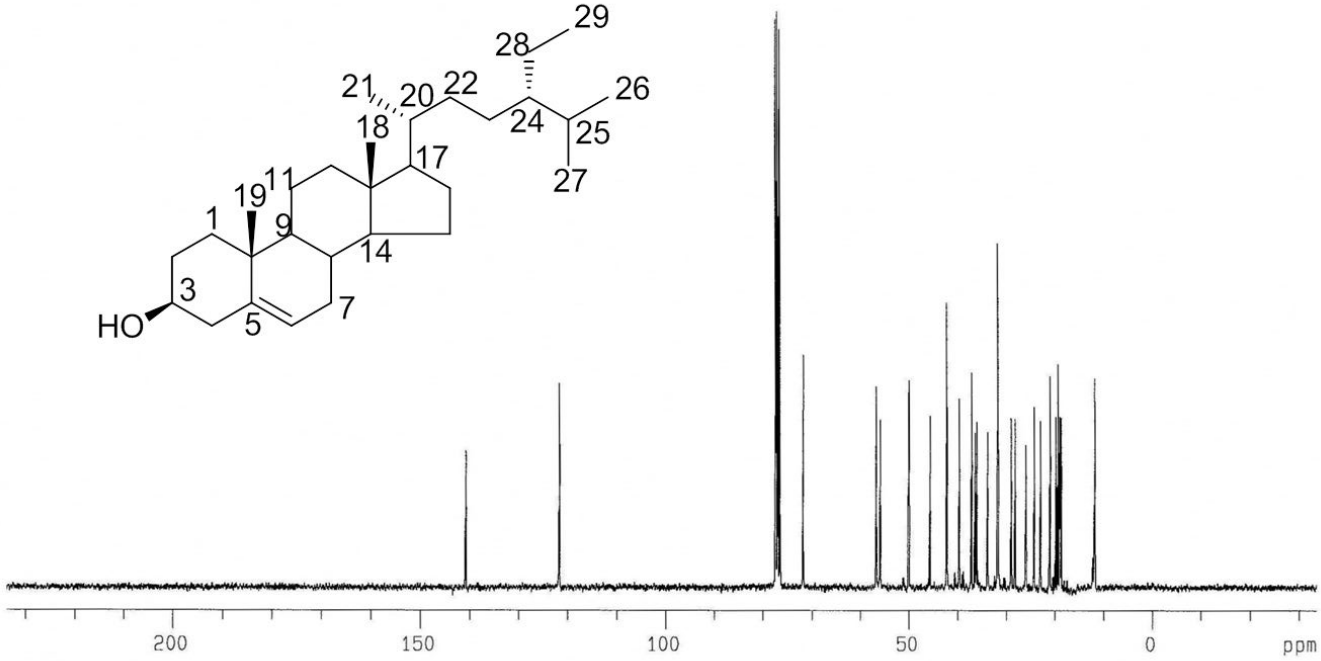


Fig. 13 ^{13}C-NMR spectrum of compound 4 (125MHz, $CDCl_3$)

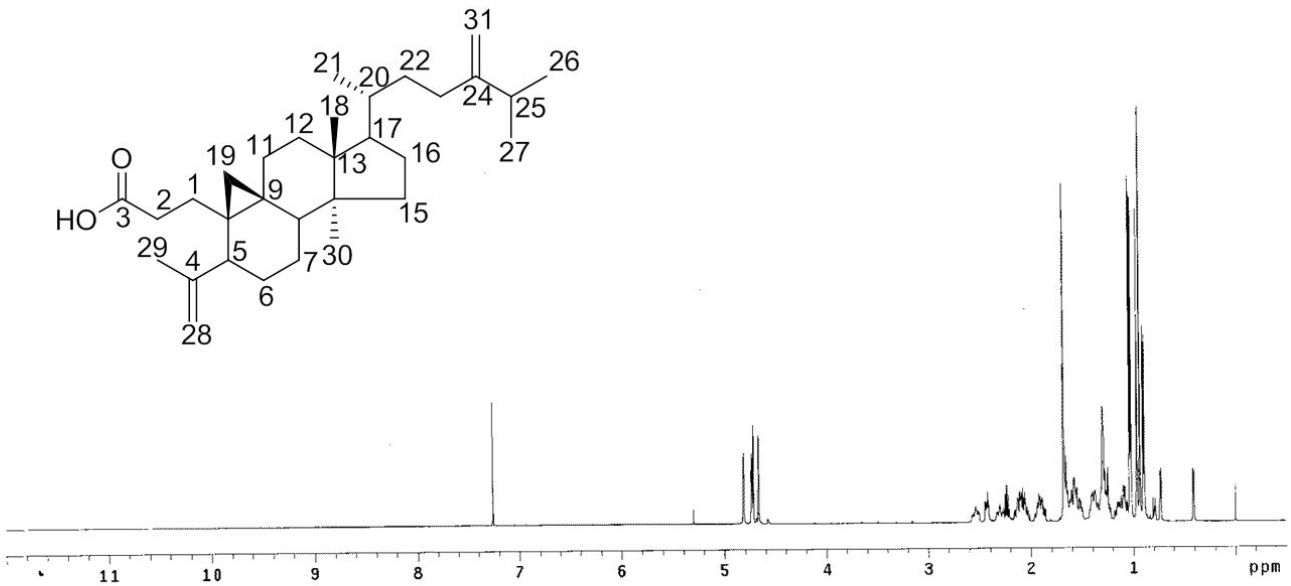


Fig. 14 ^{1}H-NMR spectrum of compound 5 (500MHz, $CDCl_3$)

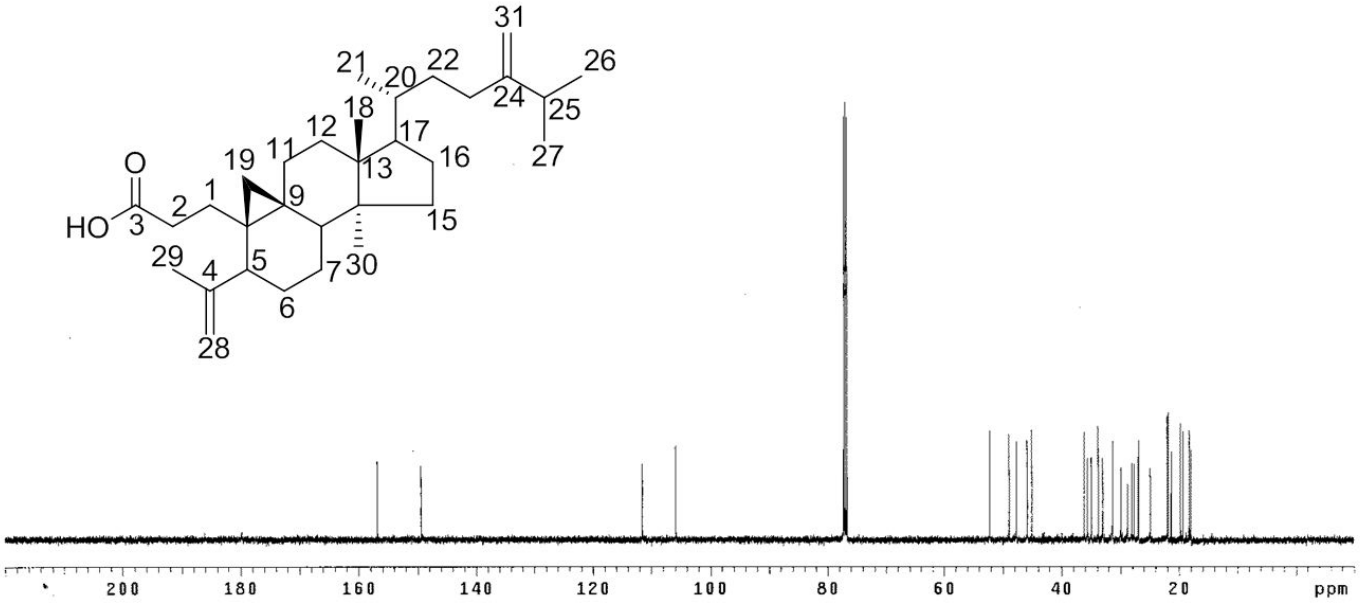


Fig. 15 ^{13}C-NMR spectrum of compound 5 (125MHz, $CDCl_3$)

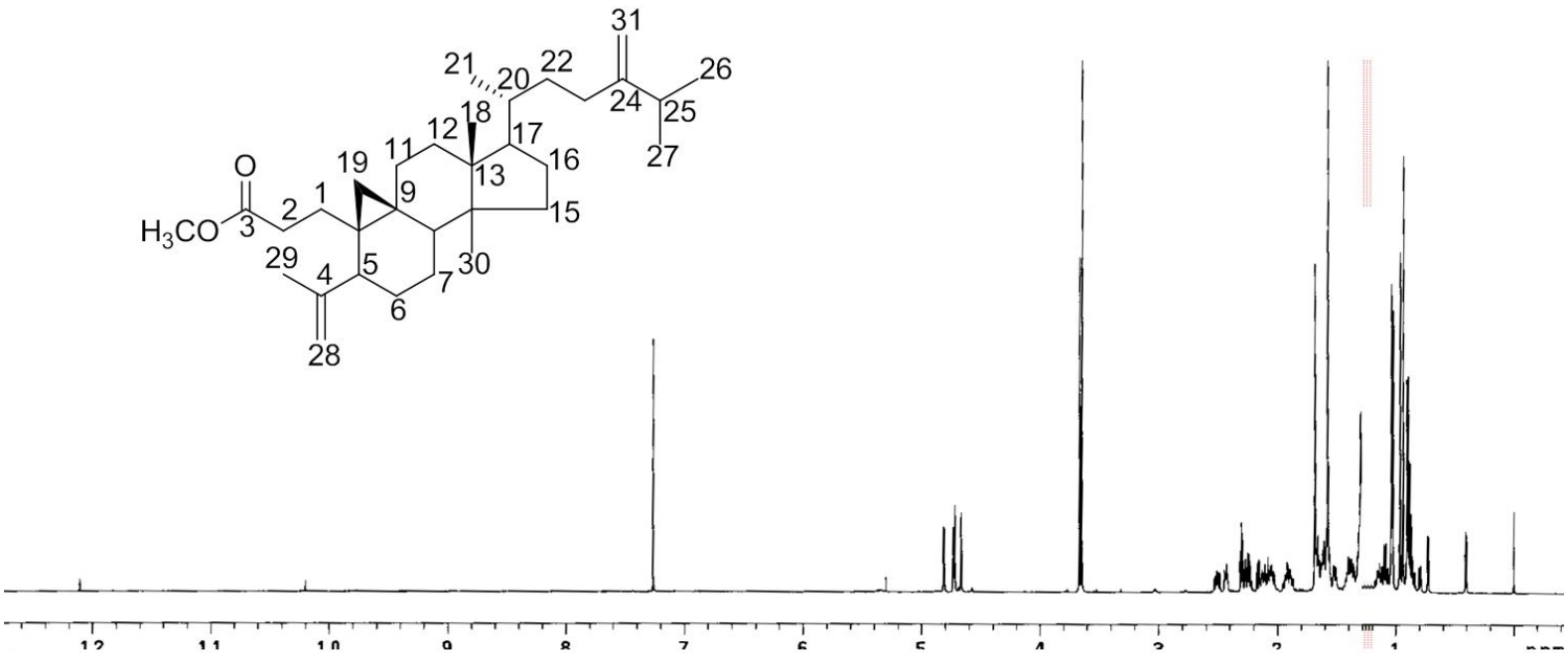


Fig. 16 ^{1}H-NMR spectrum of compound 6 (500MHz, $CDCl_3$)

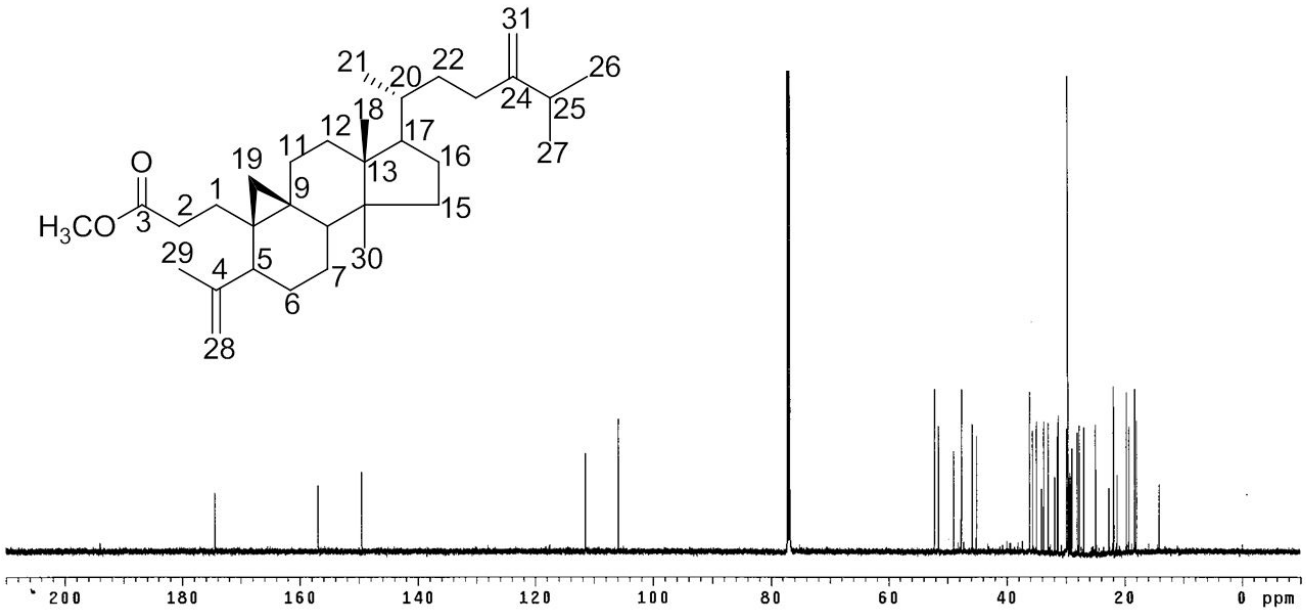


Fig. 17 ^{13}C-NMR spectrum of compound 6 (125MHz, $CDCl_3$)

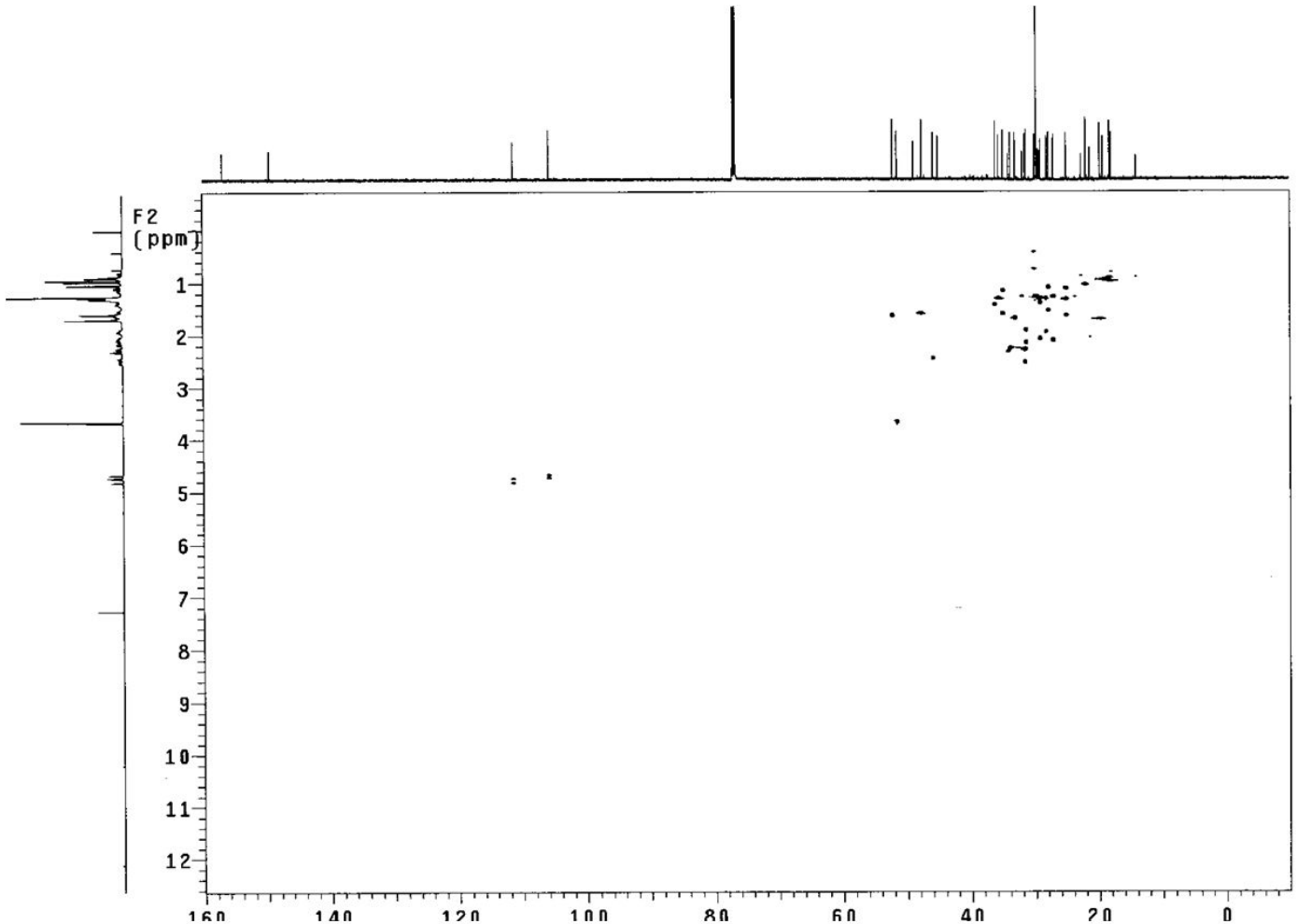


Fig. 18 HSQC spectrum of compound 6

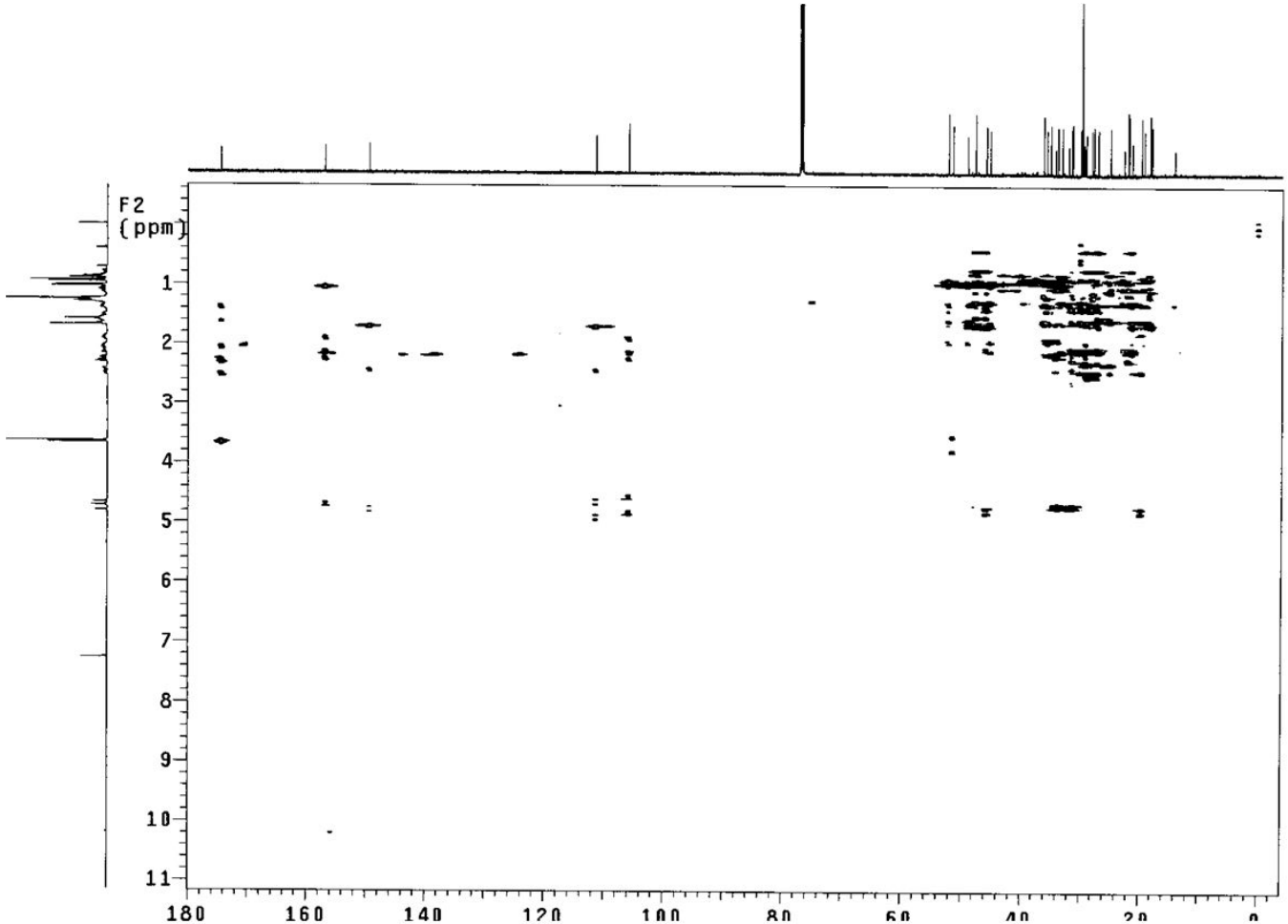


Fig. 19 HMBC spectrum of compound 6

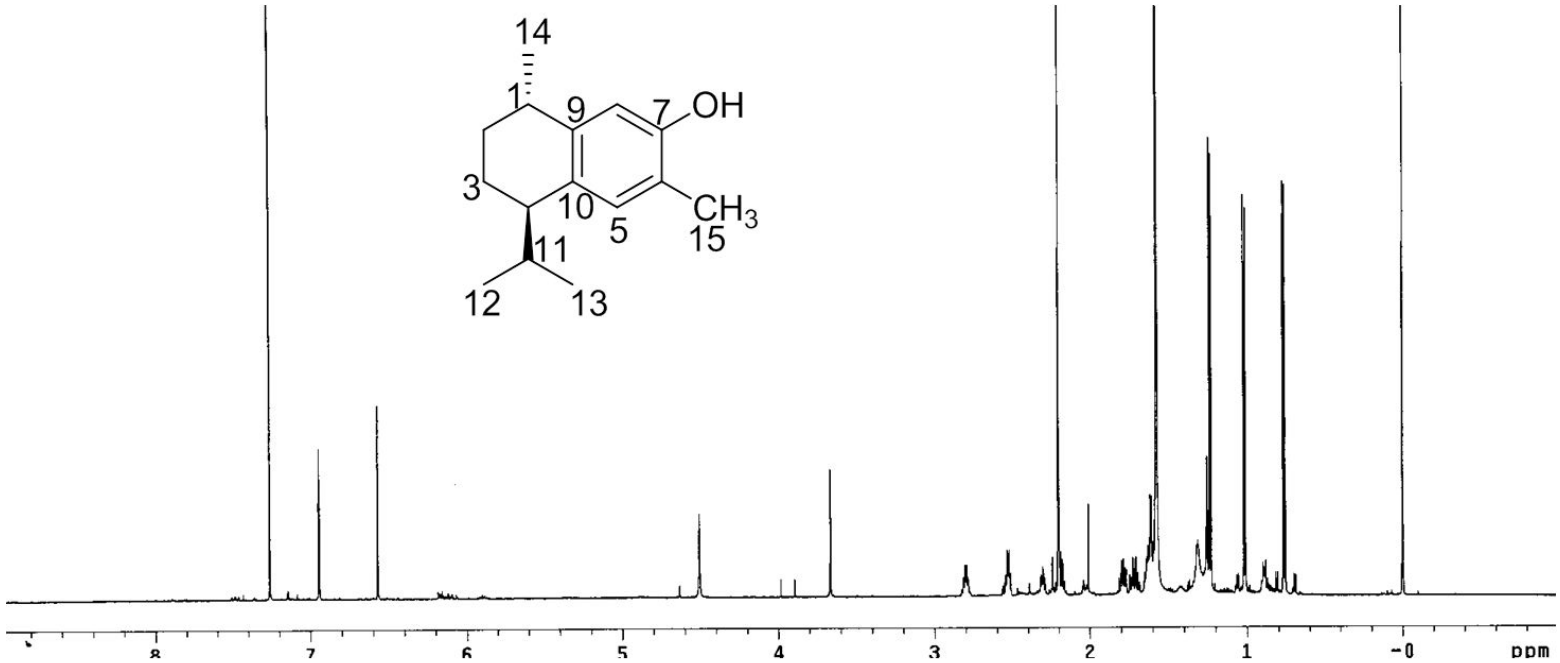


Fig. 20 ^{1}H-NMR spectrum of compound 7 (500MHz, $CDCl_3$)

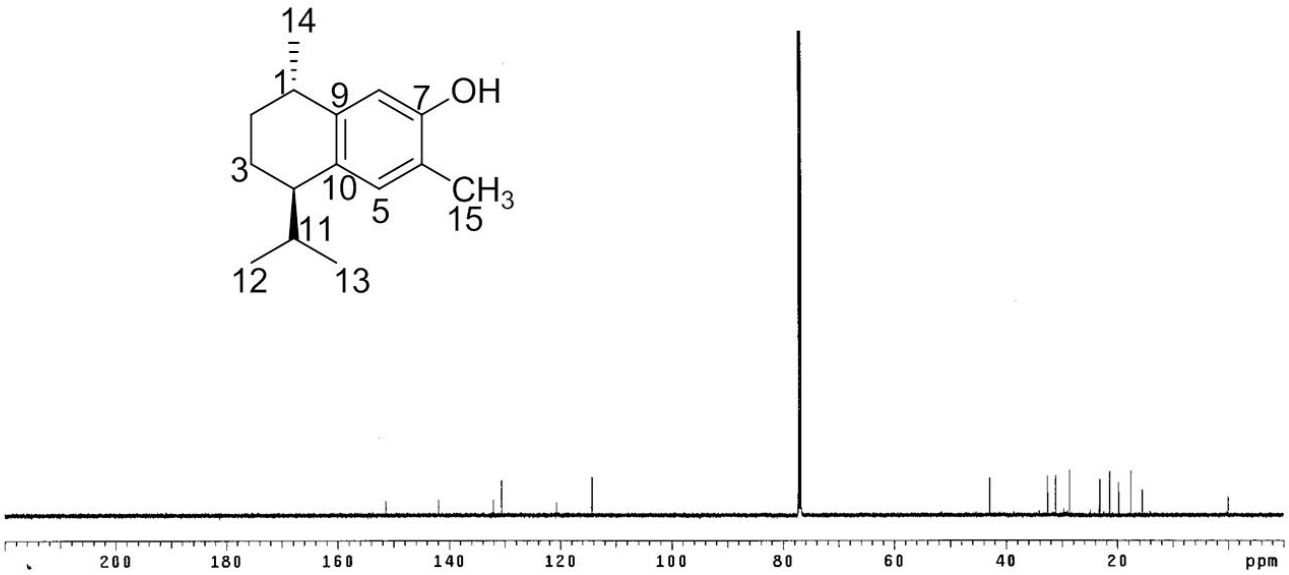


Fig. 21 ^{13}C-NMR spectrum of compound 6 (125MHz, $CDCl_3$)

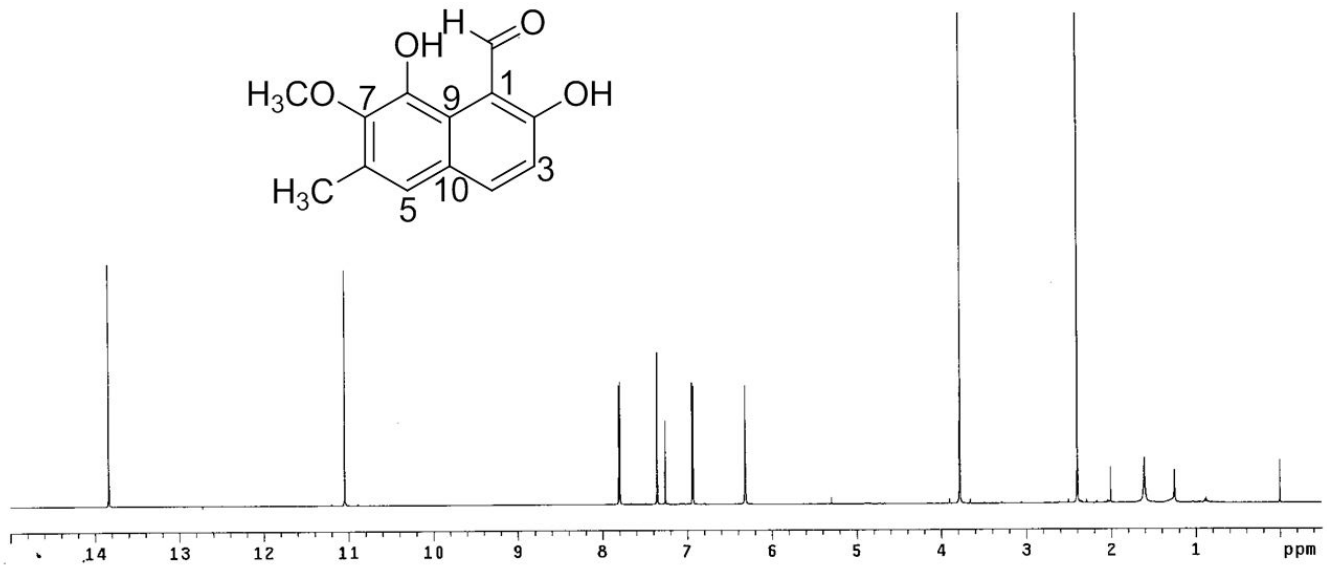


Fig. 22 ^{1}H-NMR spectrum of compound 8 (500MHz, $CDCl_3$)

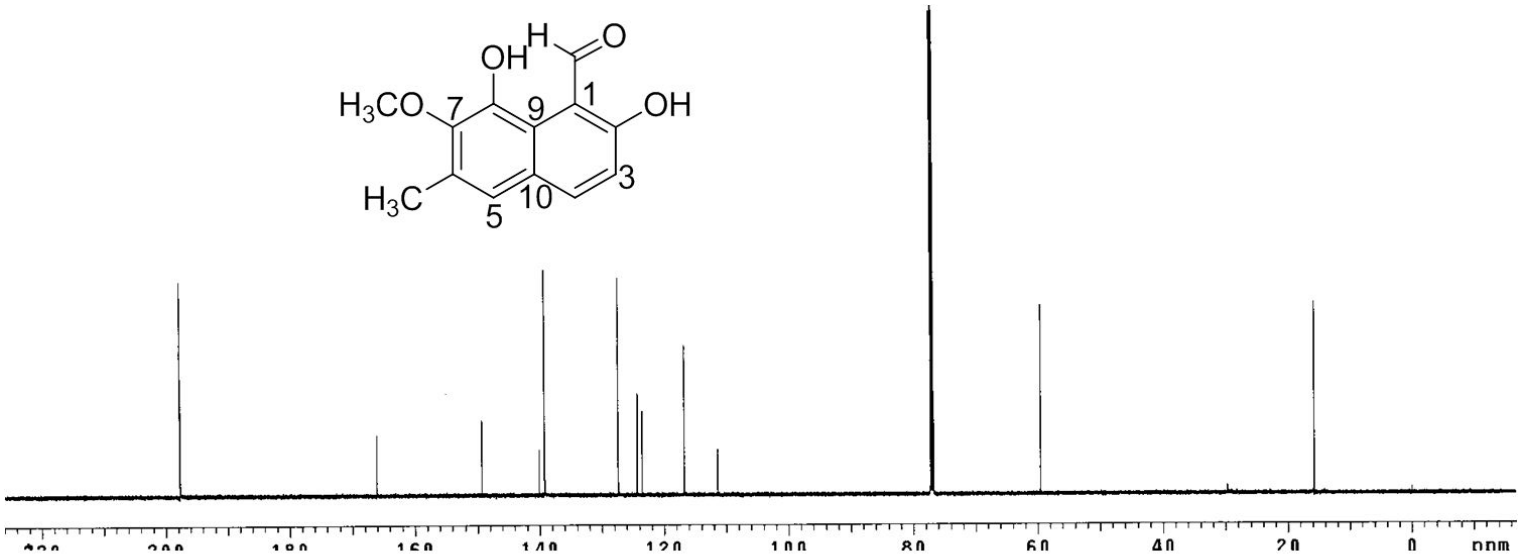


Fig. 23 ^{13}C-NMR spectrum of compound 8 (125MHz, $CDCl_3$)

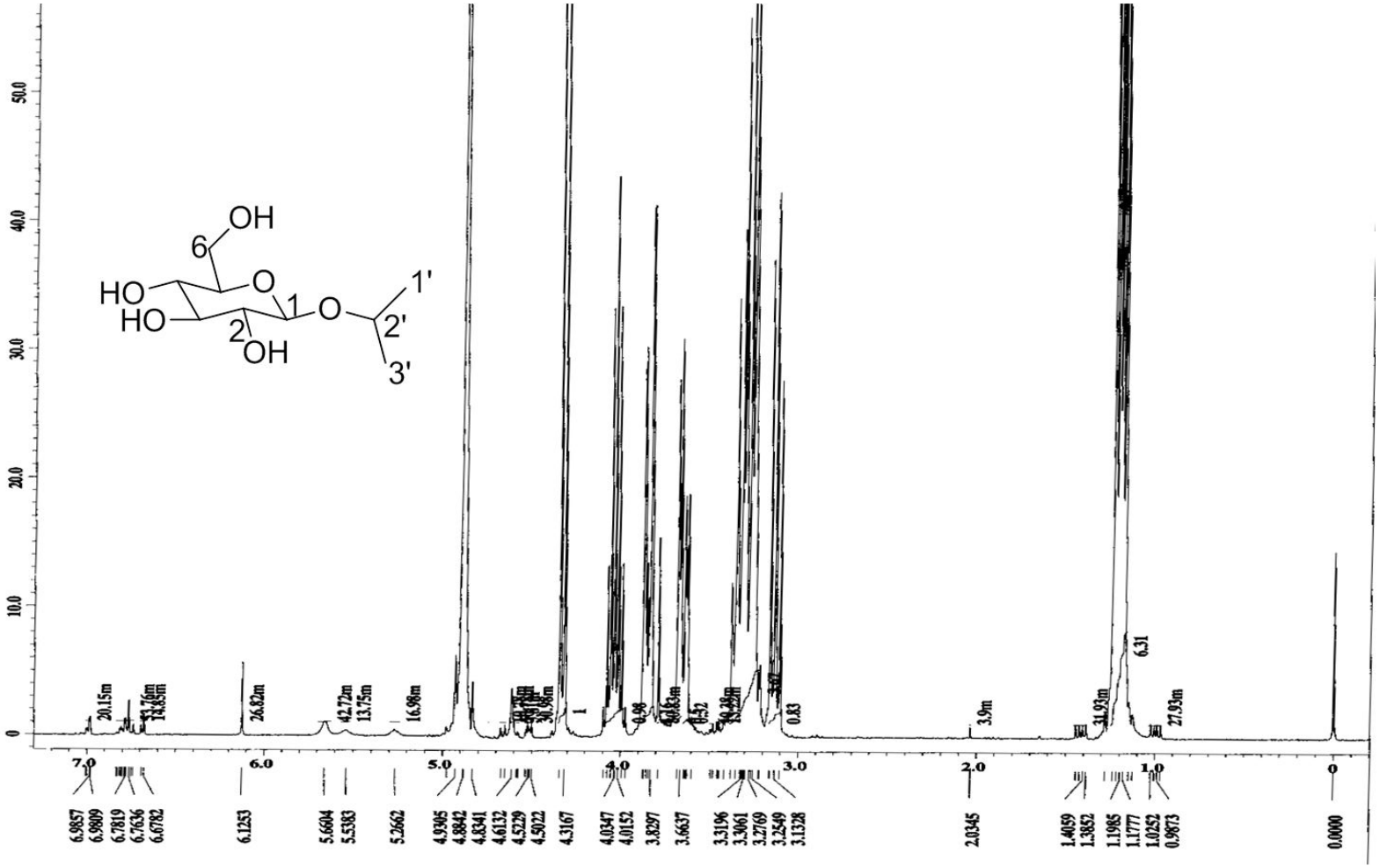


Fig. 24 ^{1}H-NMR spectrum of compound 9 (300MHz, CD_3OD)

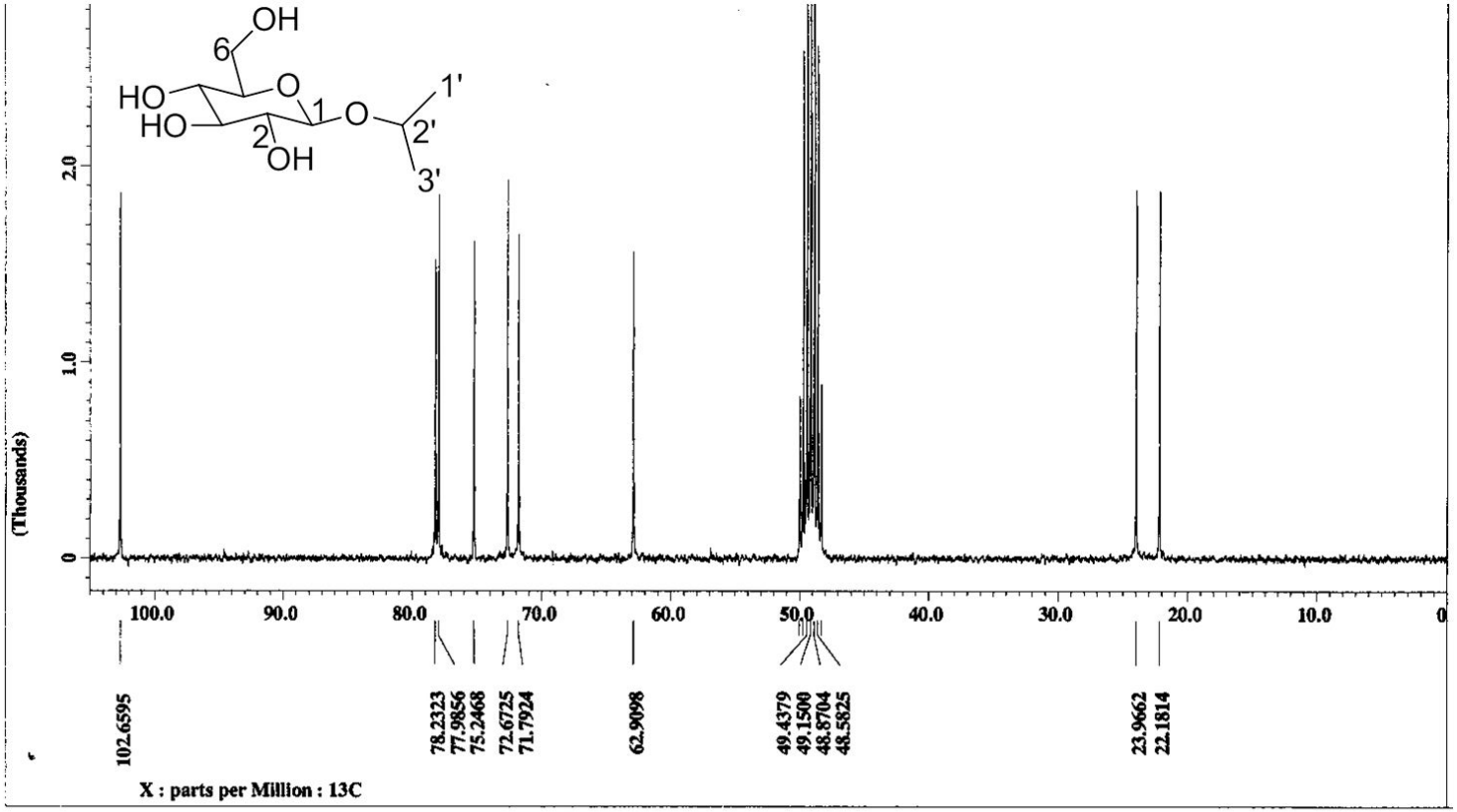


Fig. 25 ^{13}C-NMR spectrum of compound 9 (75MHz, CD_3OD)

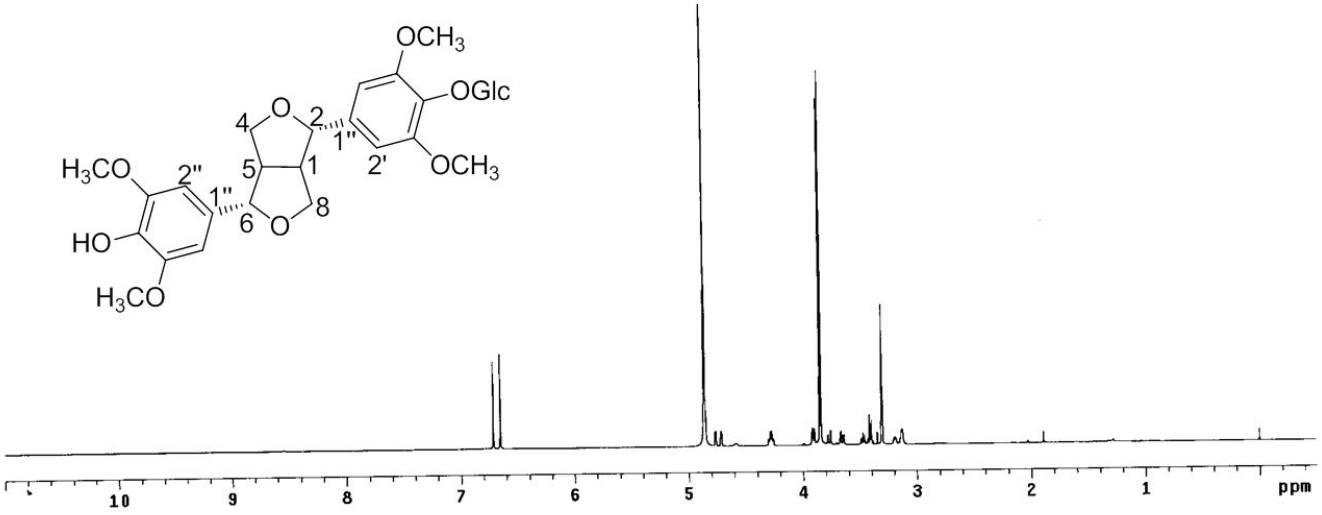


Fig. 26 ^{1}H-NMR spectrum of compound 10 (500MHz, CD_3OD)

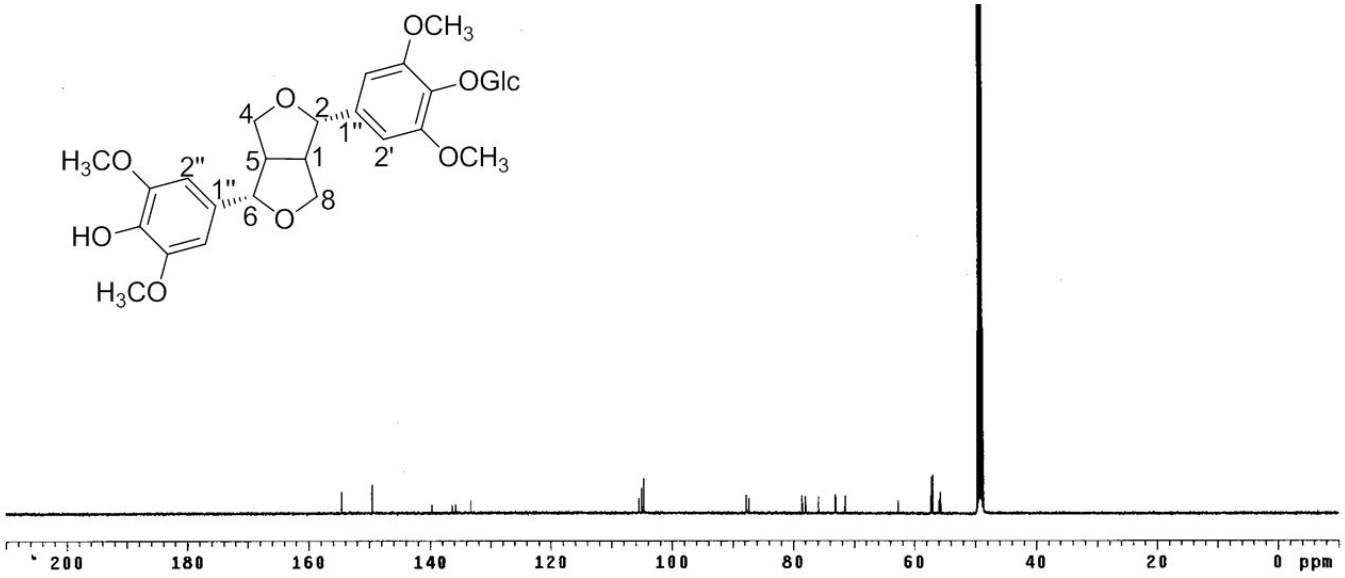


Fig. 27 ^{13}C-NMR spectrum of compound 10 (125MHz, CD_3OD)

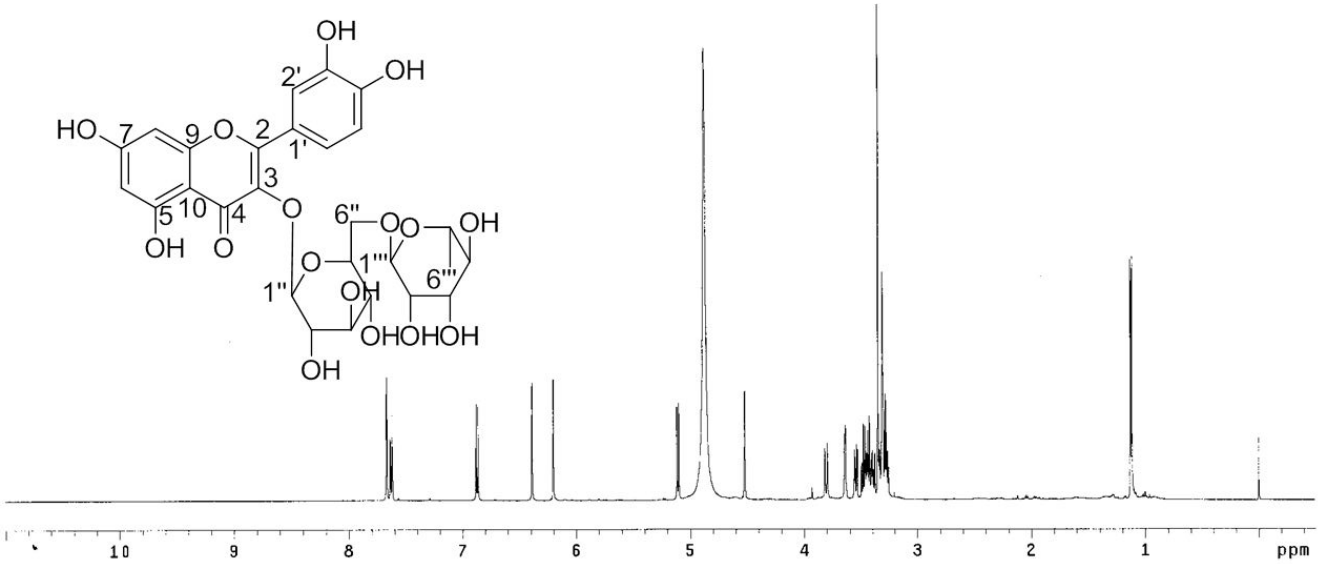


Fig. 28 ^{1}H-NMR spectrum of compound 11 (500MHz, CD_3OD)

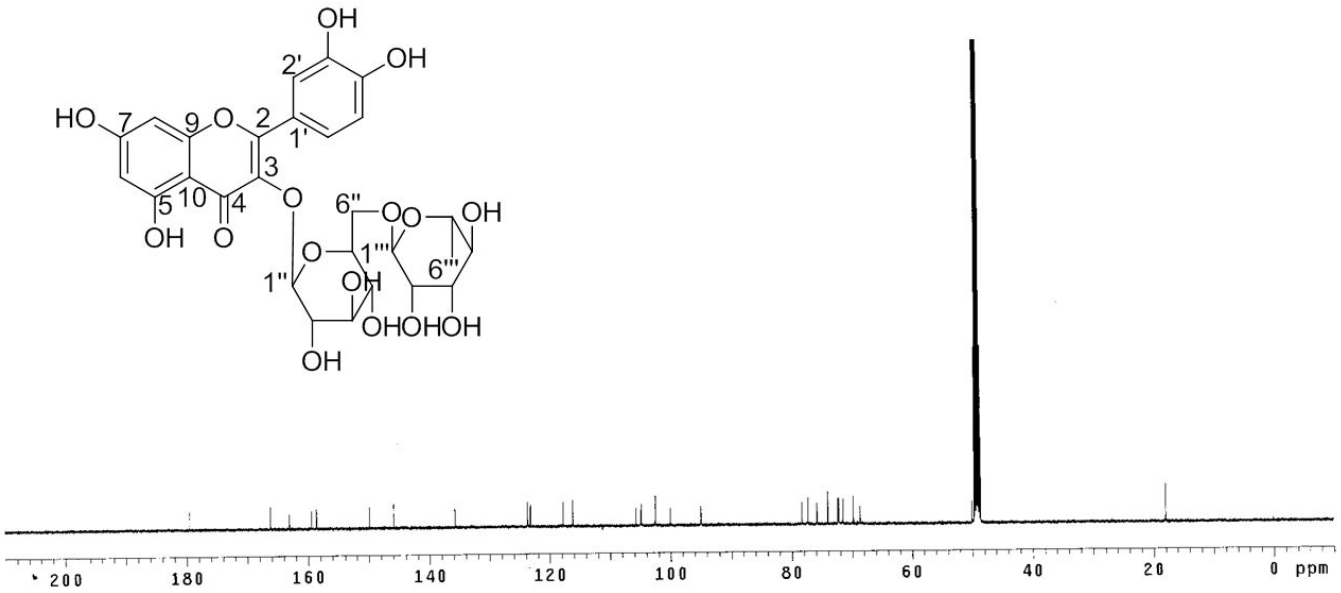


Fig. 29 ^{13}C-NMR spectrum of compound 11 (125MHz, CD_3OD)

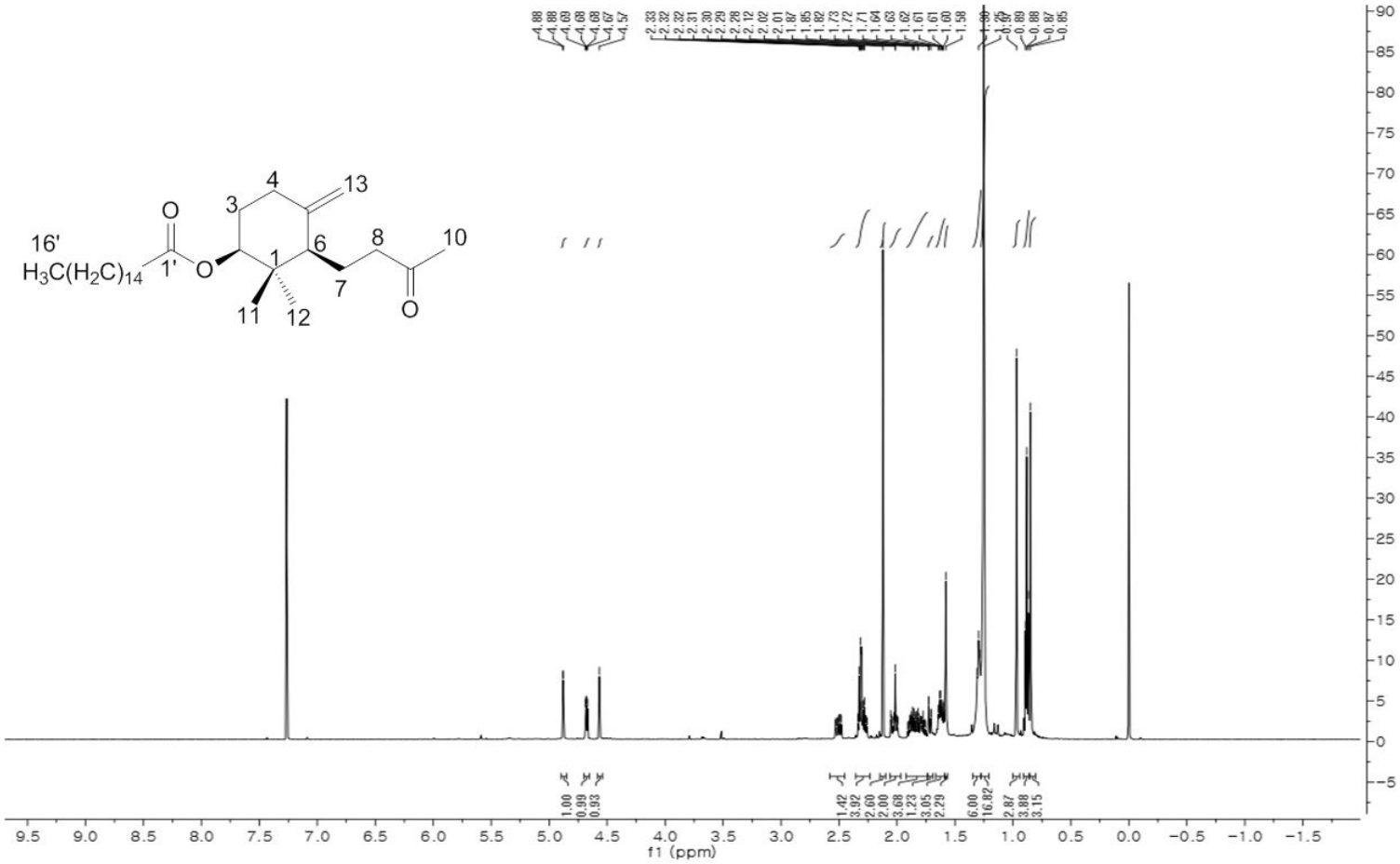


Fig. 30 ^{1}H-NMR spectrum of compound 12 (600MHz, $CDCl_3$)

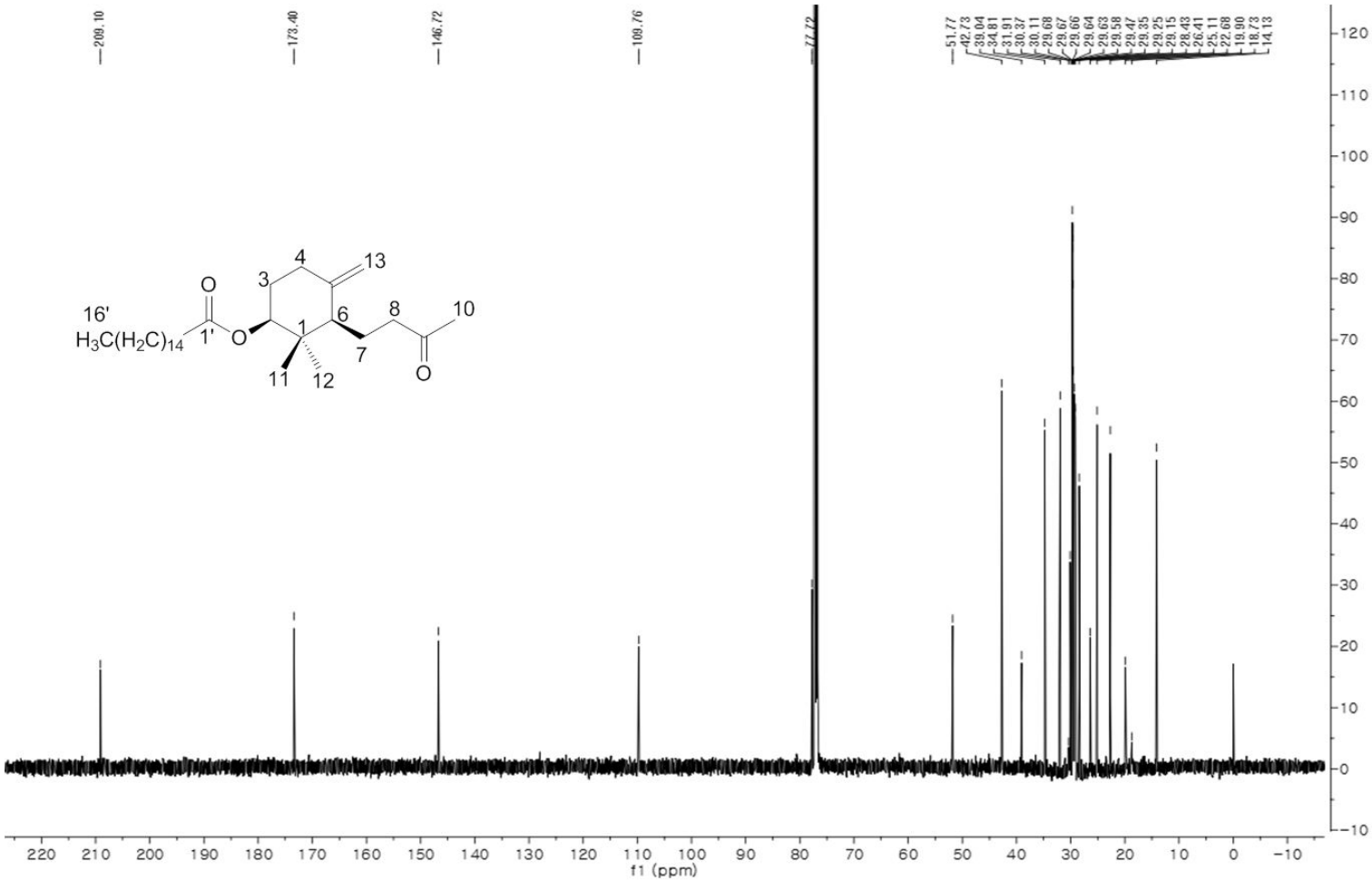


Fig. 31 ^{13}C-NMR spectrum of compound 12 (150MHz, $CDCl_3$)

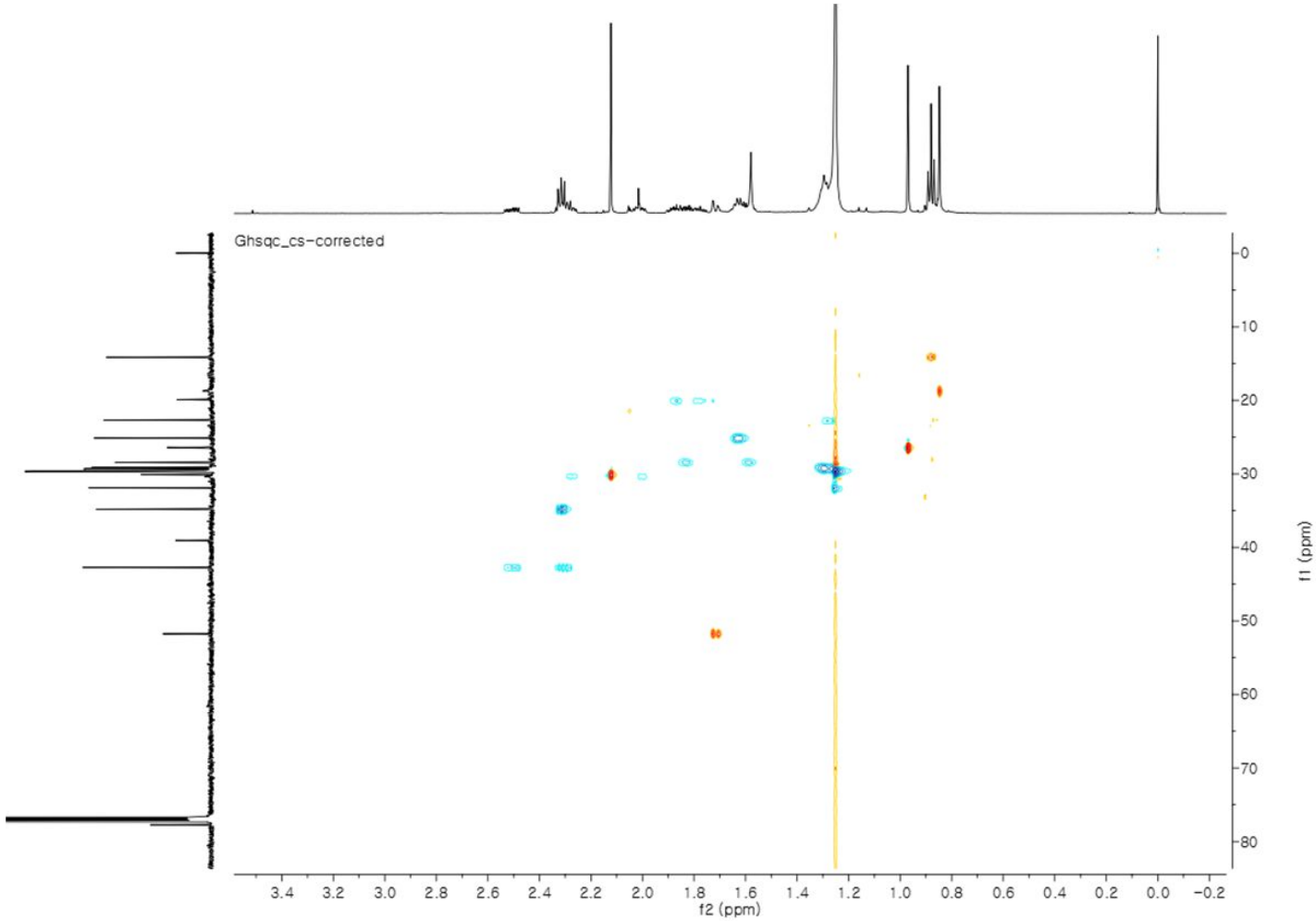


Fig. 32 HSQC spectrum of compound 12

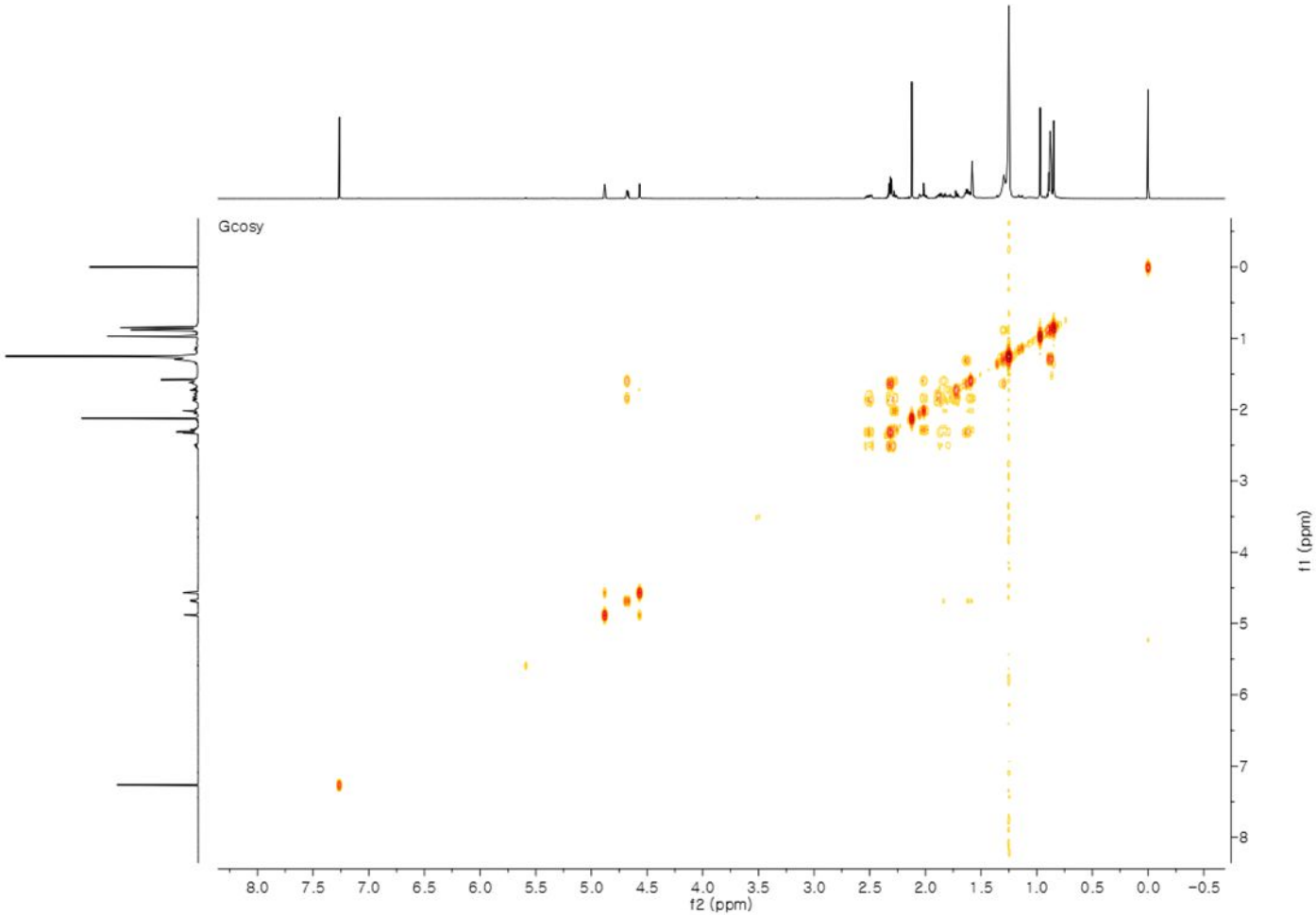


Fig. 33 ^{1}H-^{1}H COSY spectrum of compound 12

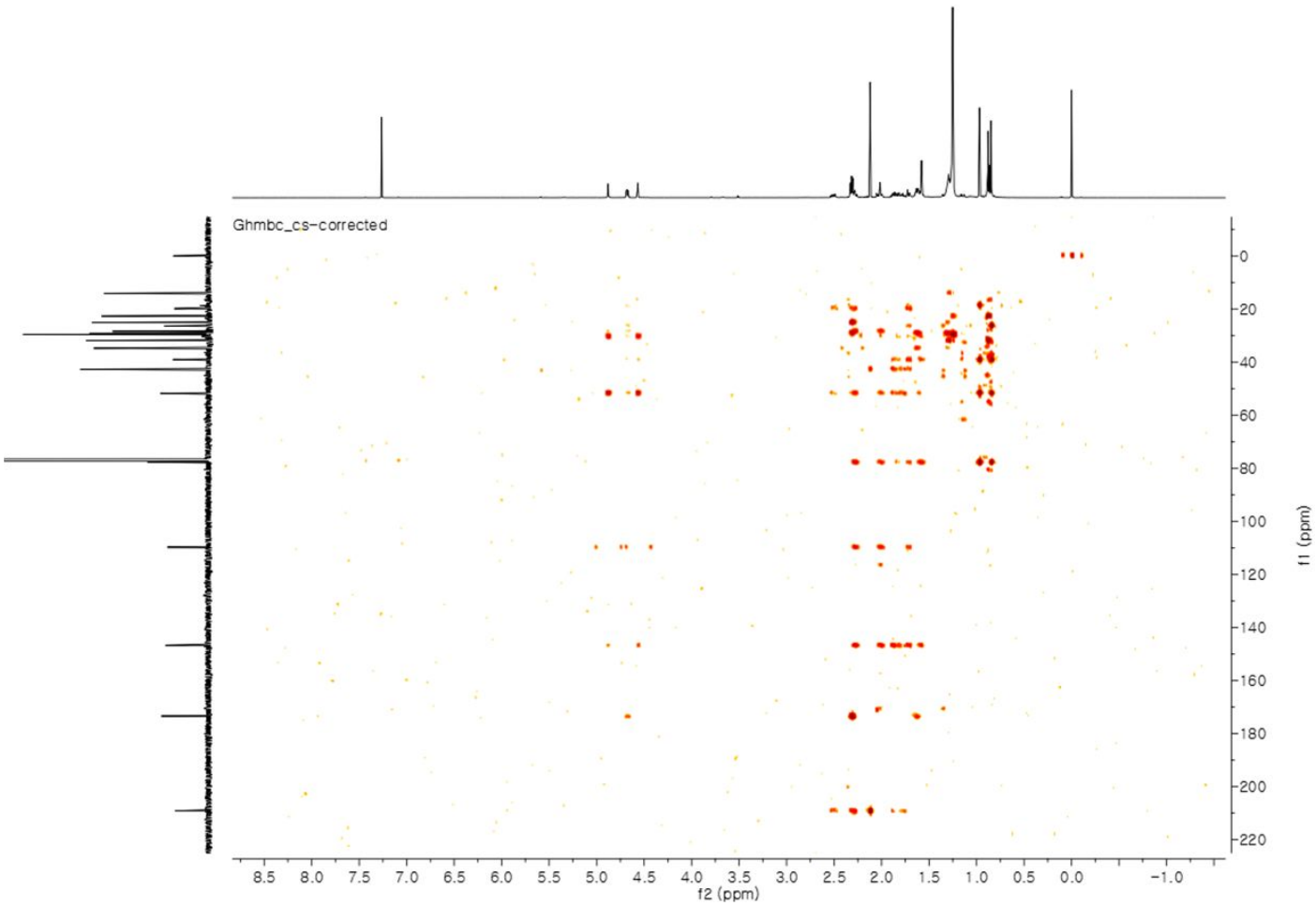


Fig. 34 HMBC spectrum of compound 12

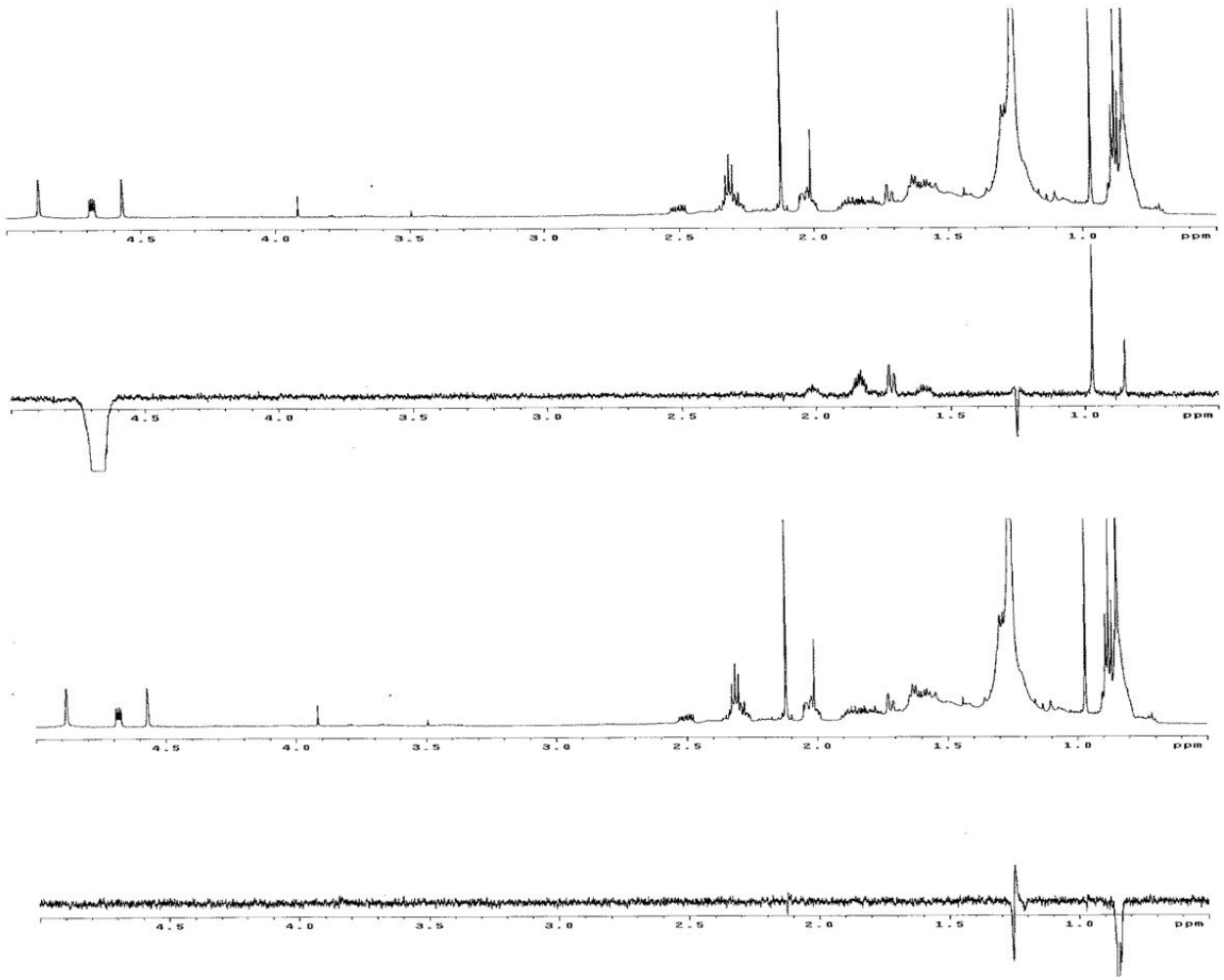


Fig. 35 NOSEY spectrum of compound 12

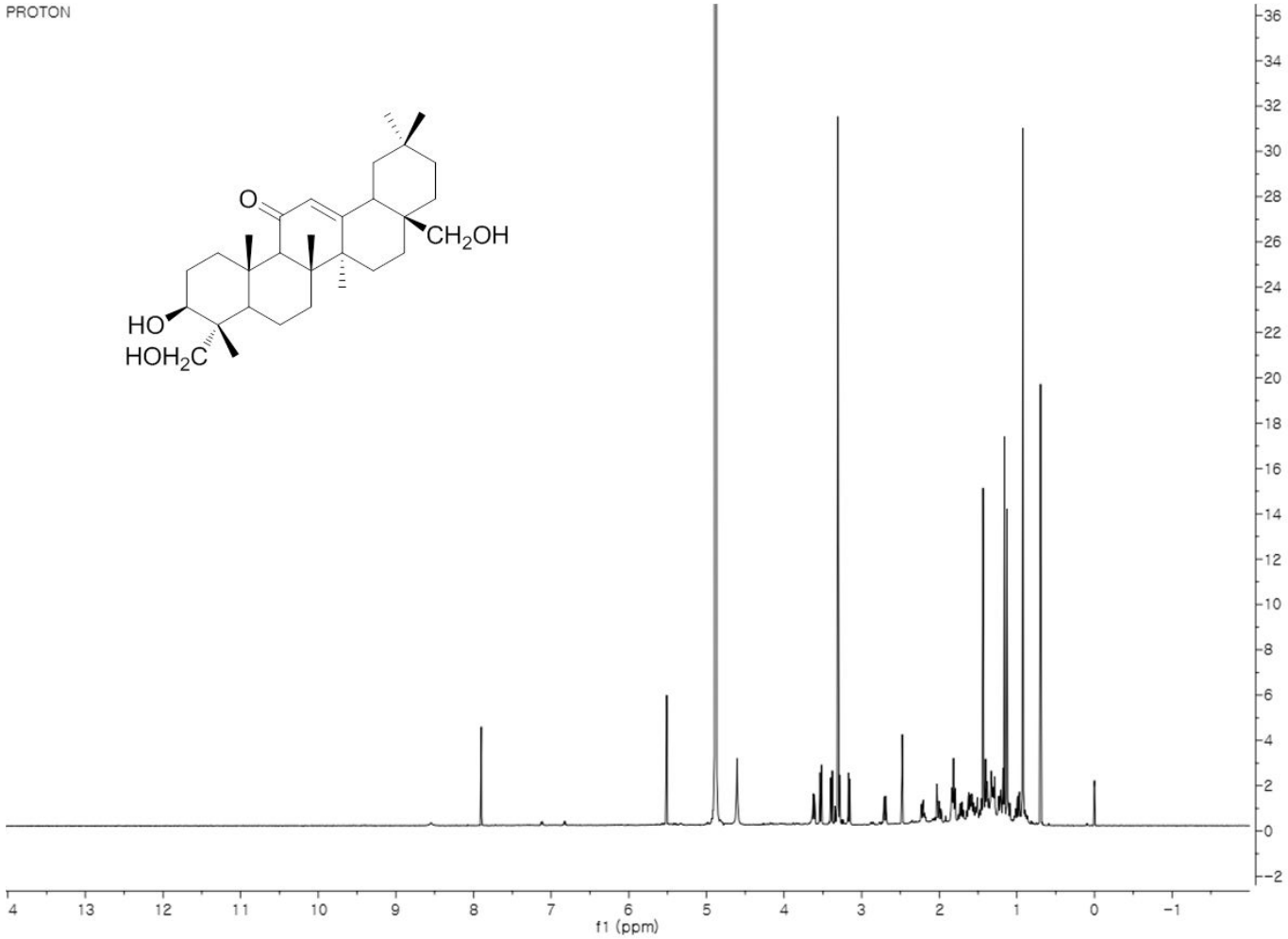


Fig. 36 ^{1}H-NMR spectrum of compound 13 (600MHz, CD_3OD)

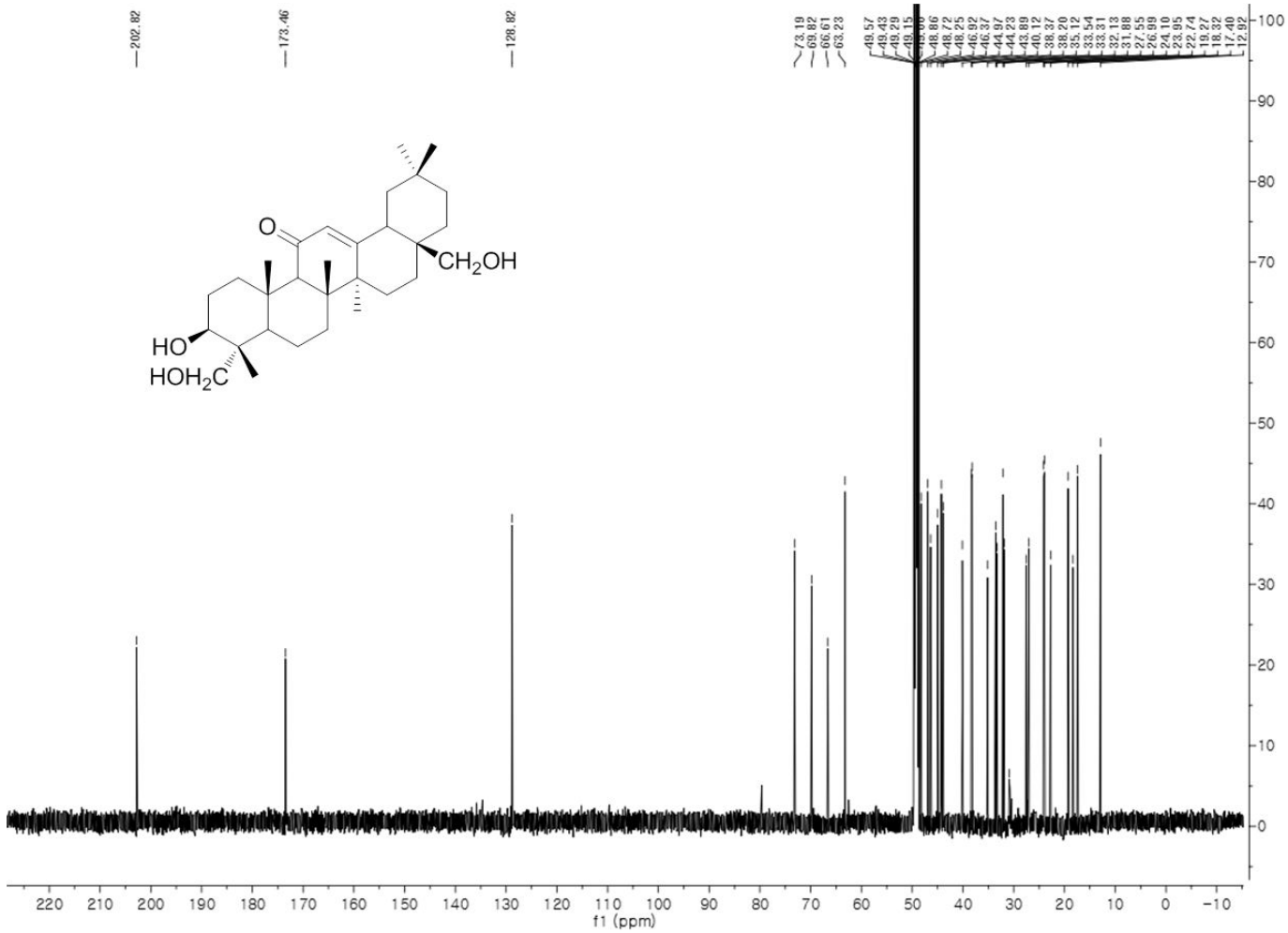


Fig. 37 ^{13}C-NMR spectrum of compound 13 (150MHz, CD_3OD)

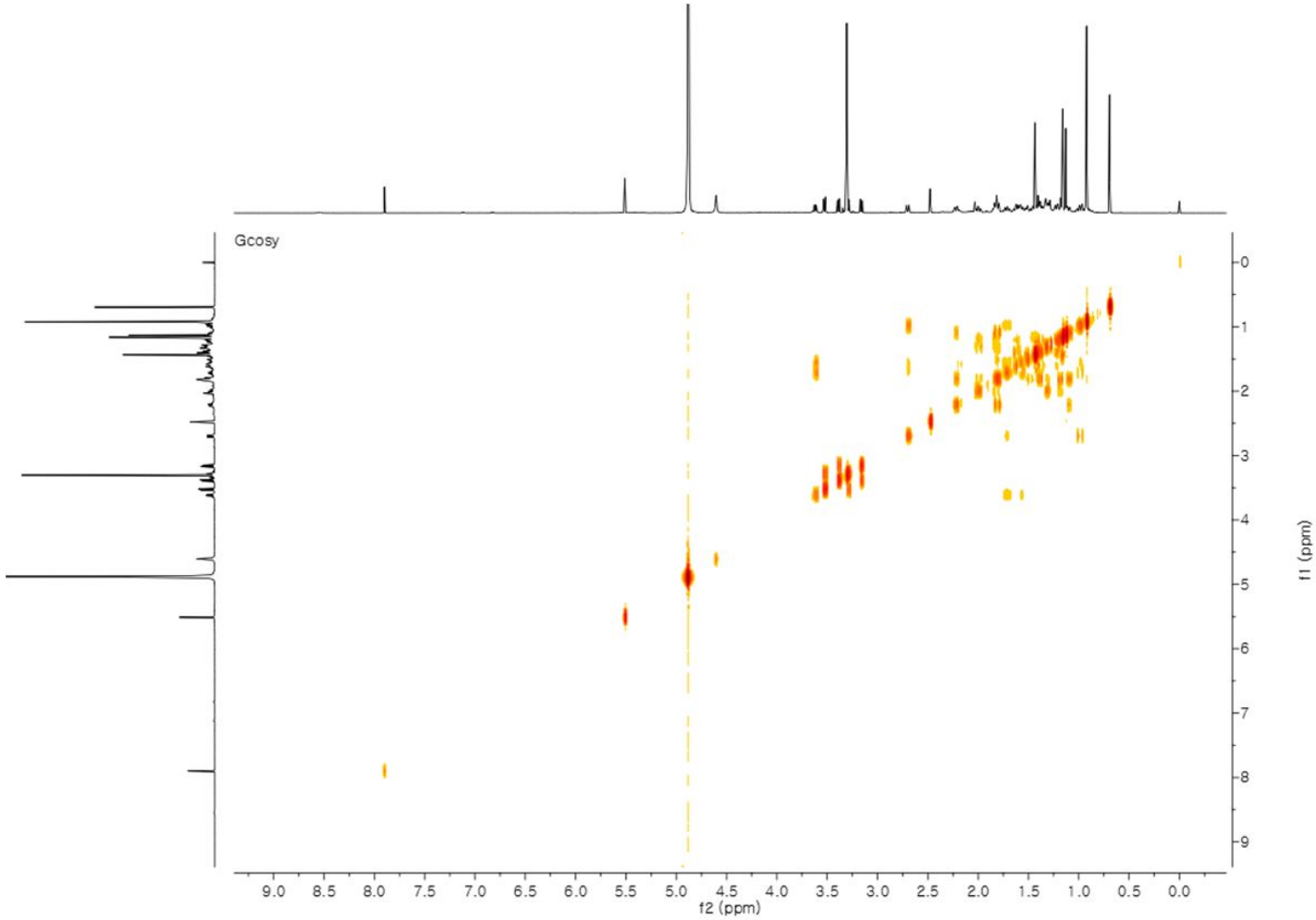


Fig. 38 ^{1}H-^{1}H COSY spectrum of compound 13

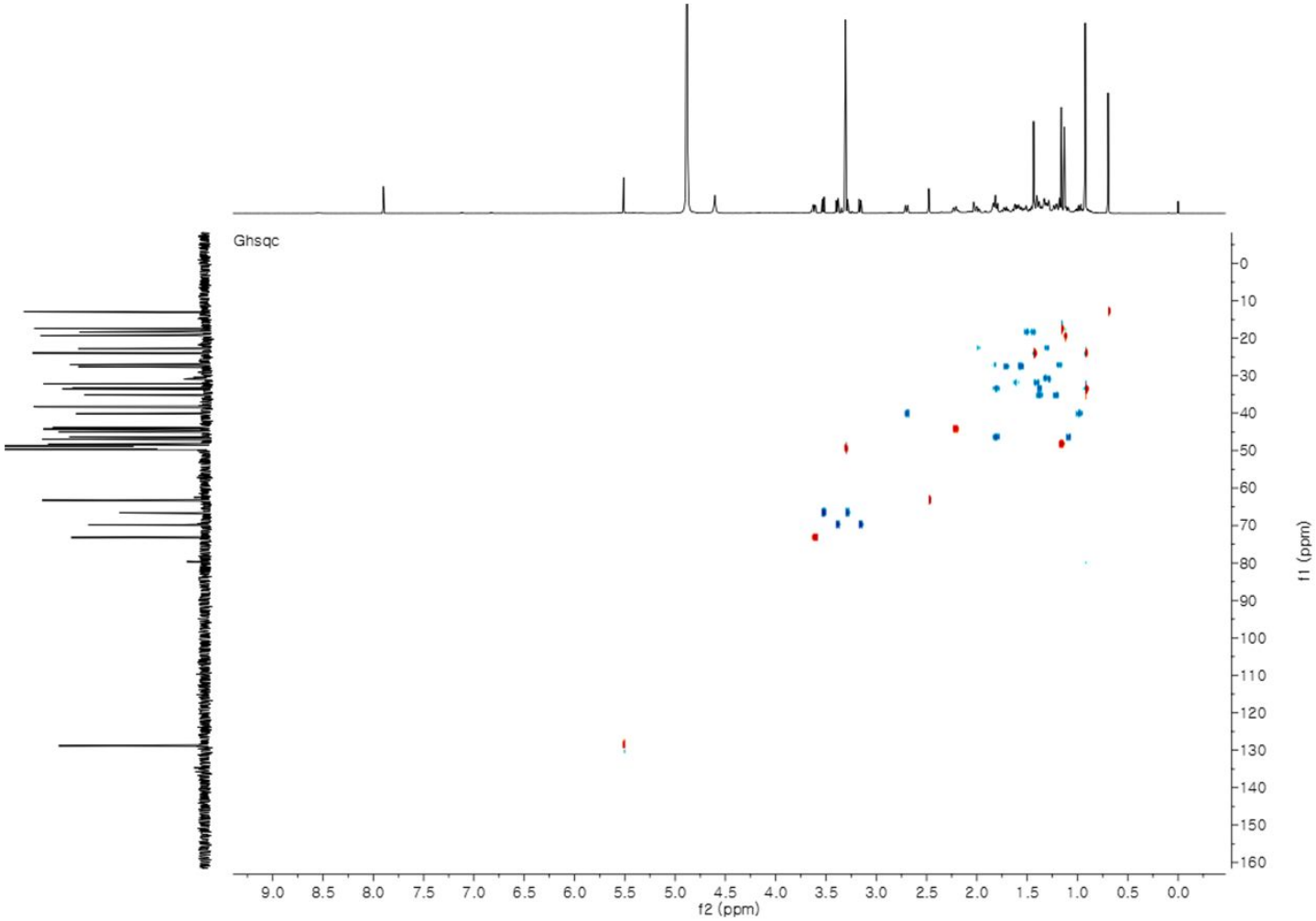


Fig. 39 HSQC spectrum of compound 13

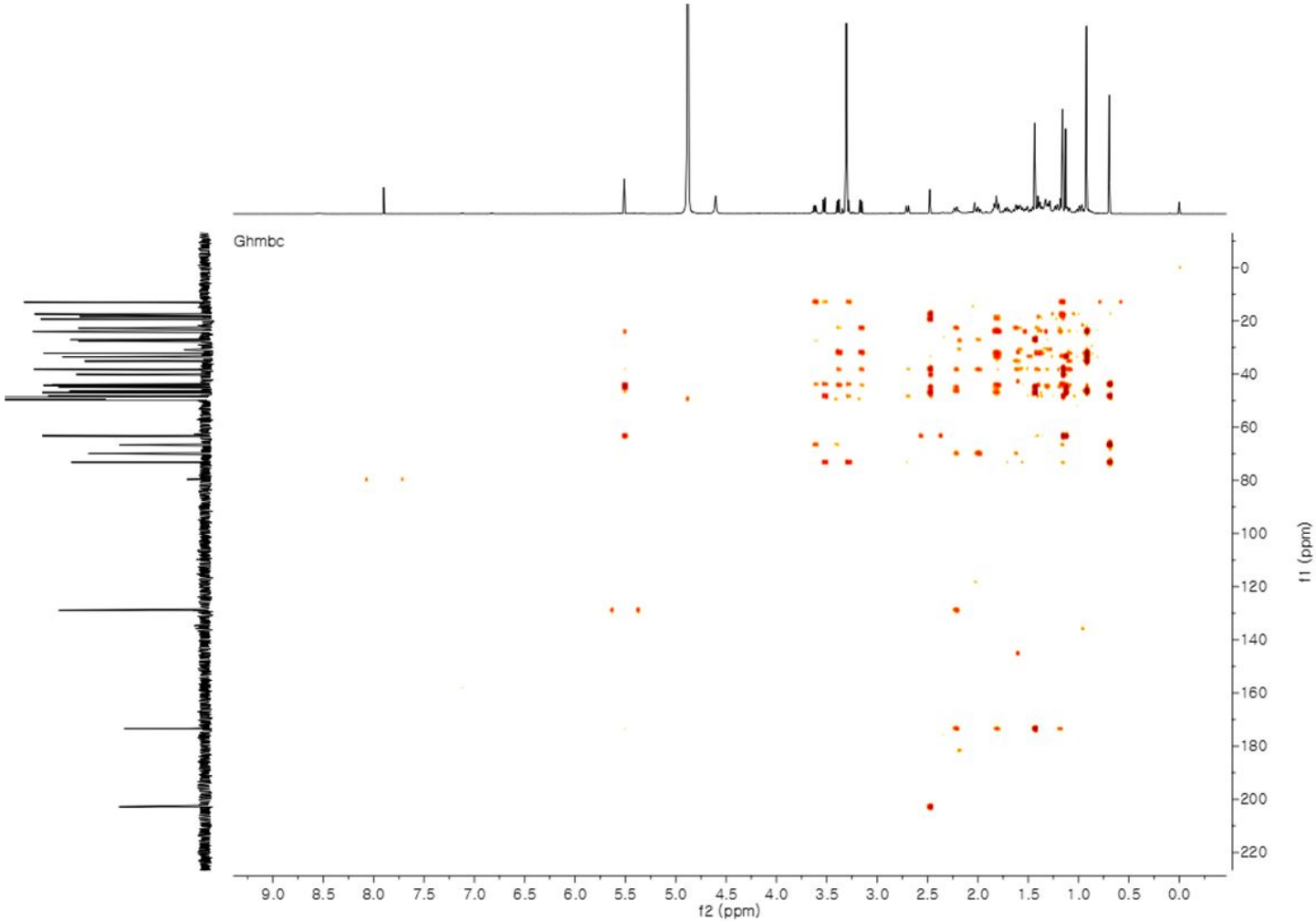


Fig. 40 HMBC spectrum of compound 13

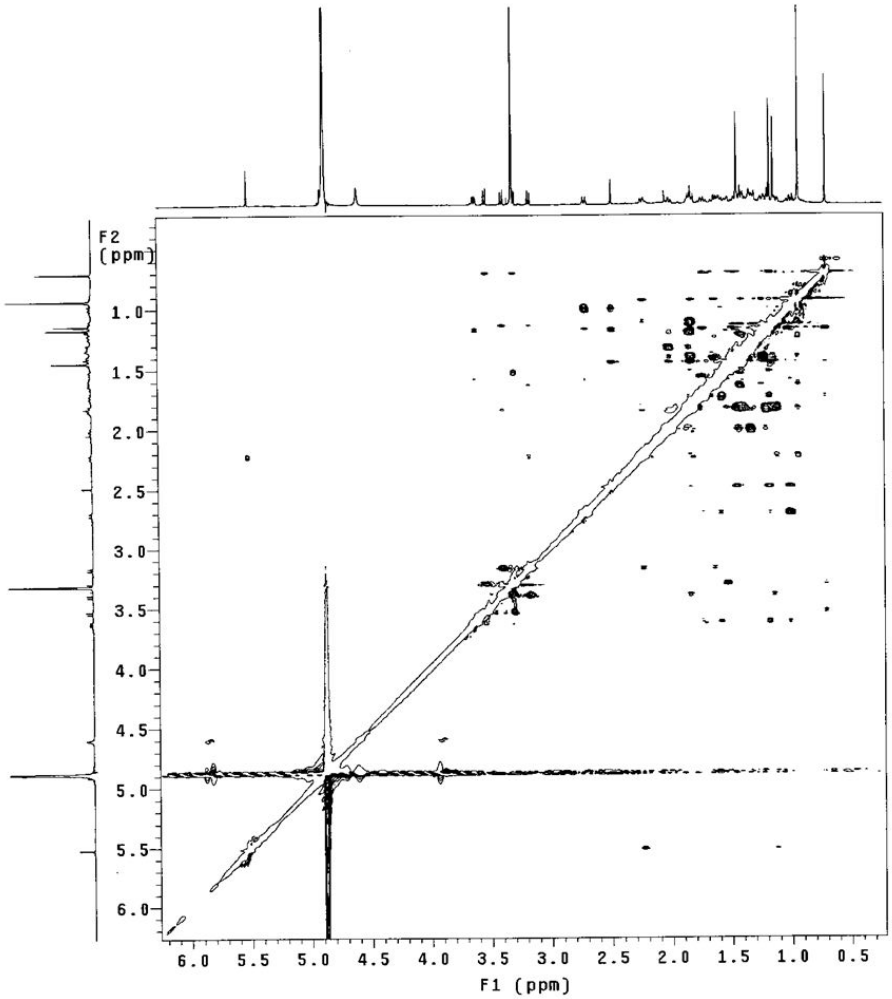


Fig. 41 NOSEY spectrum of compound 13

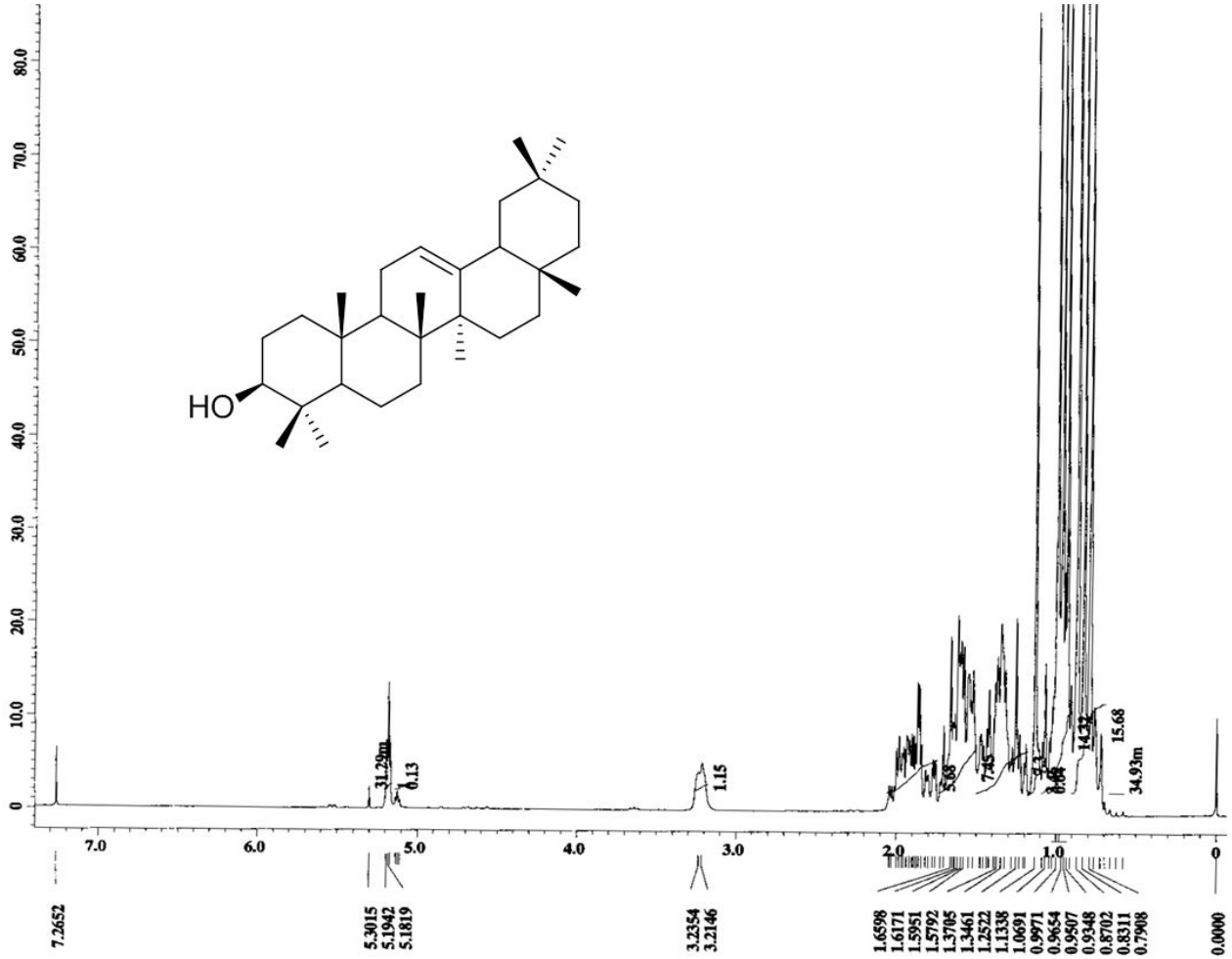


Fig. 42 ^{1}H-NMR spectrum of compound 14 (300MHz, $CDCl_3$)

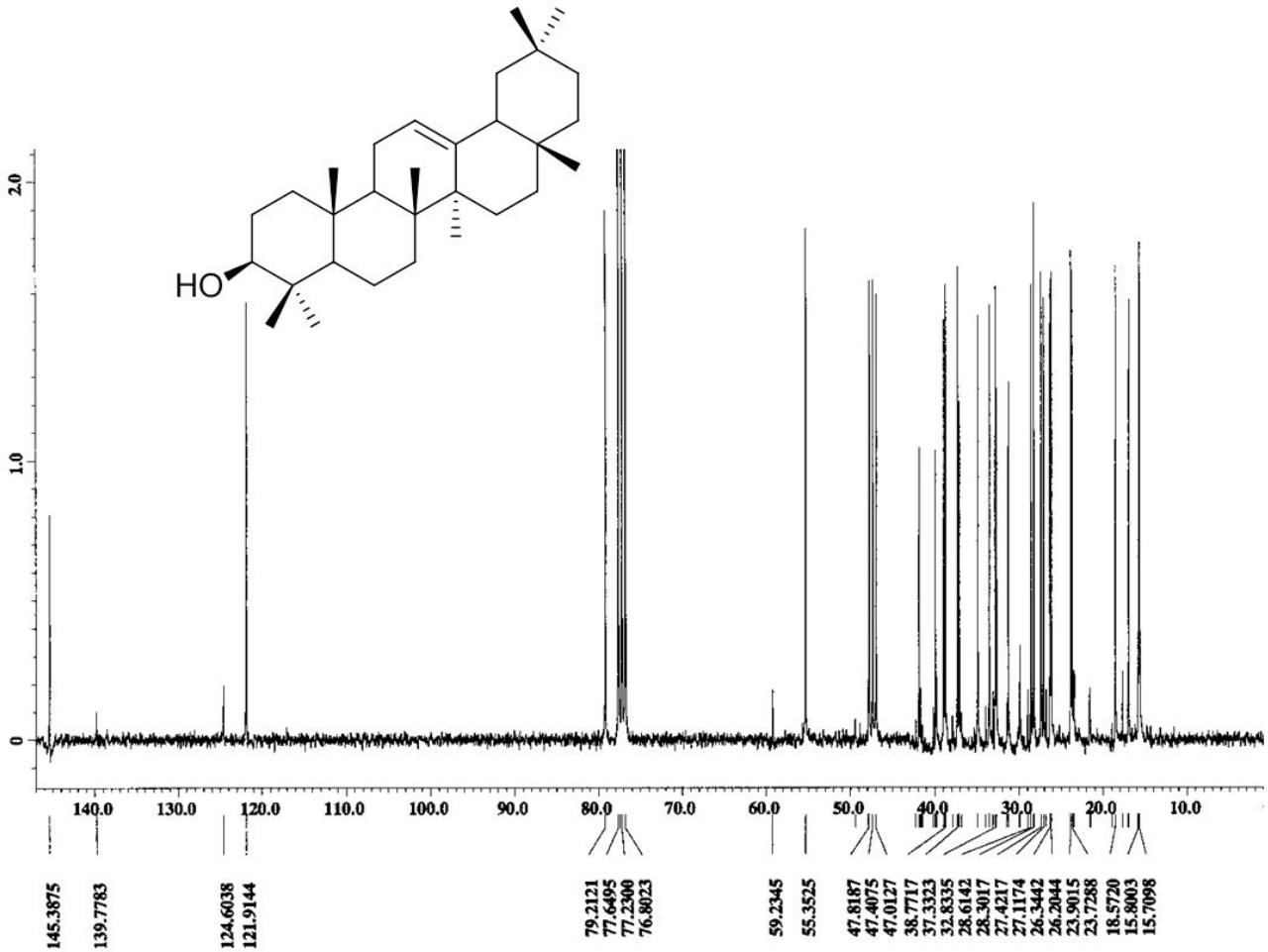


Fig. 43 ^{13}C-NMR spectrum of compound 14 (75MHz, $CDCl_3$)

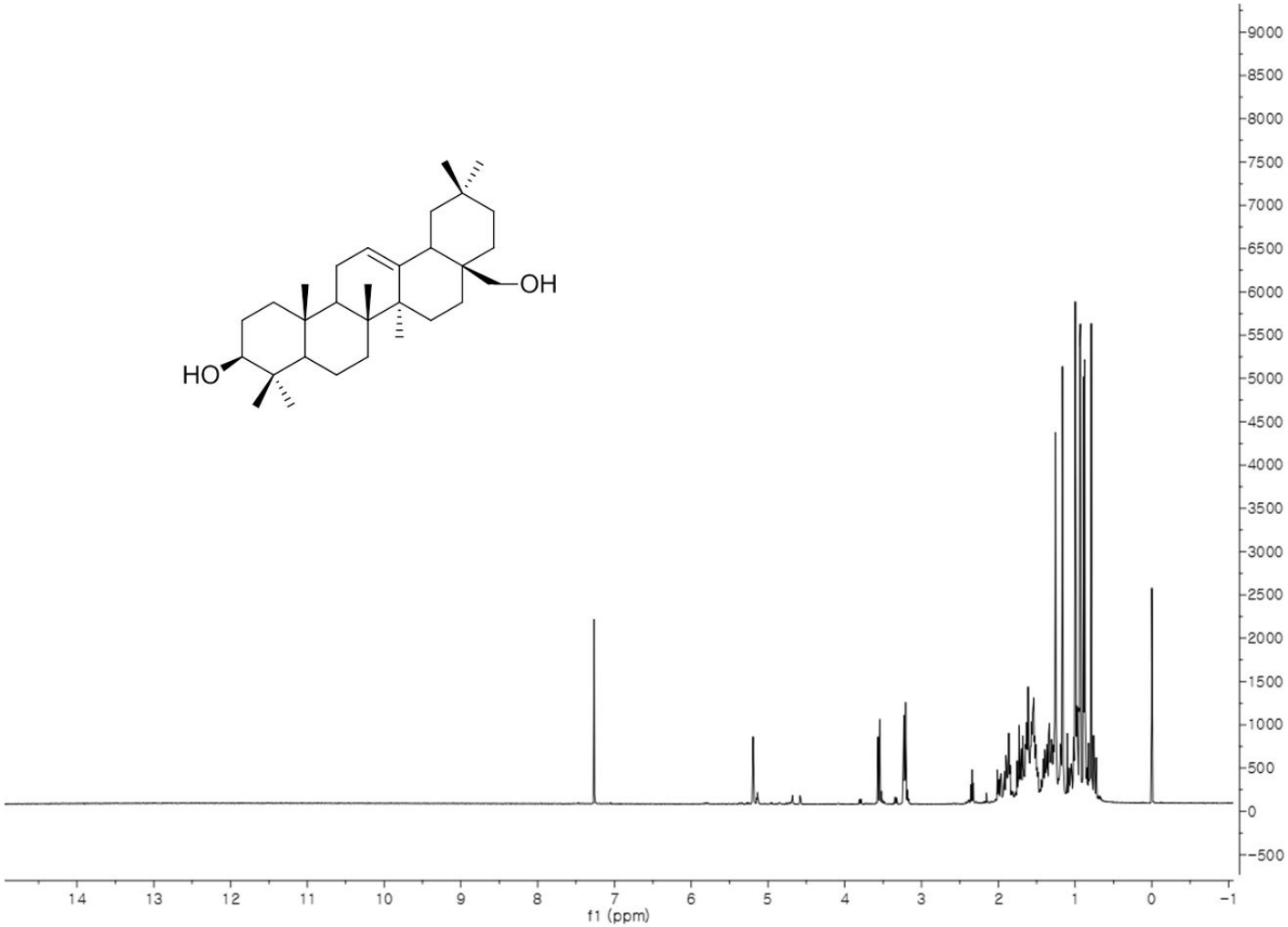


Fig. 44 ^{1}H-NMR spectrum of compound 15 (500MHz, $CDCl_3$)

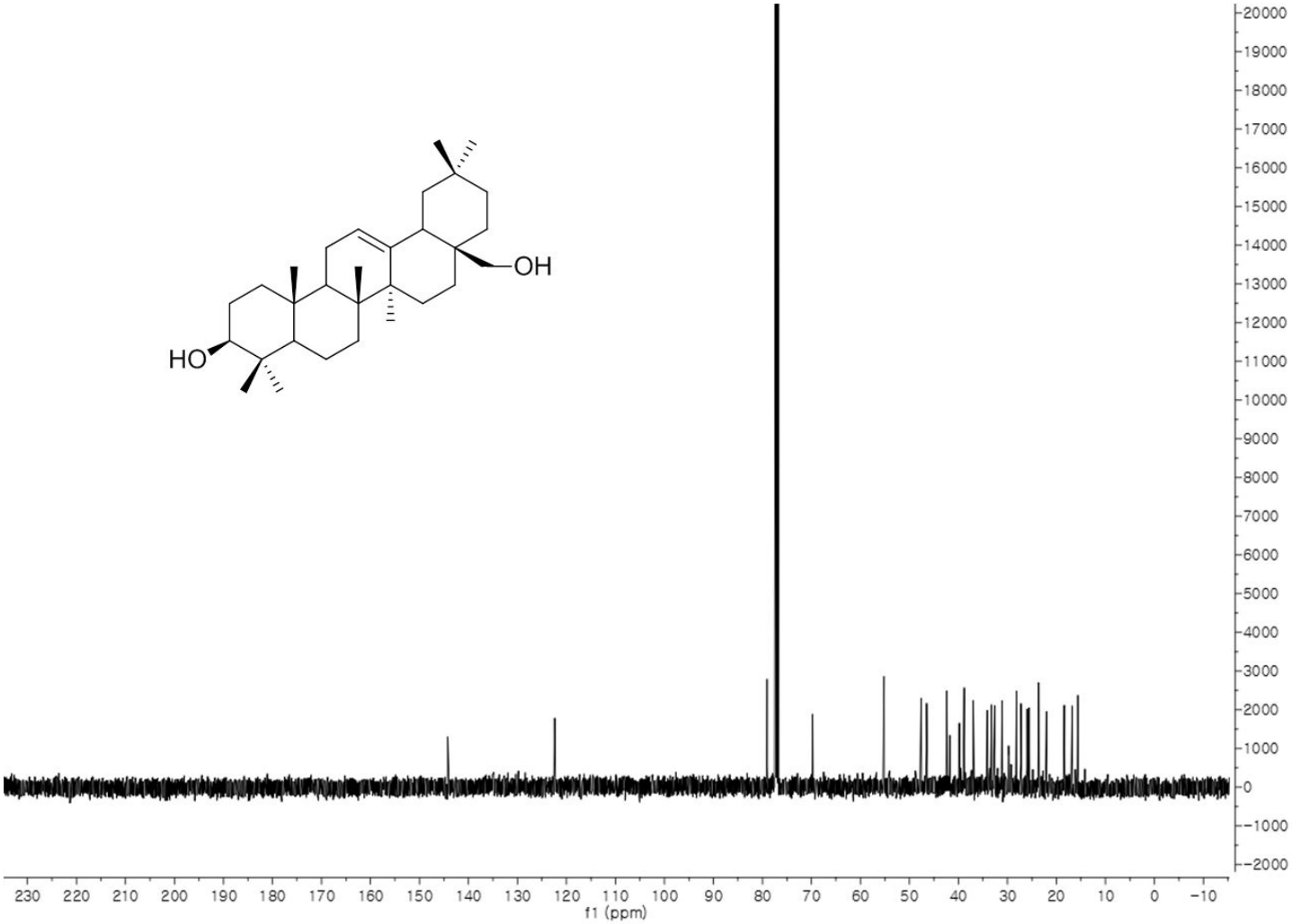


Fig. 45 ^{13}C-NMR spectrum of compound 15 (125MHz, $CDCl_3$)

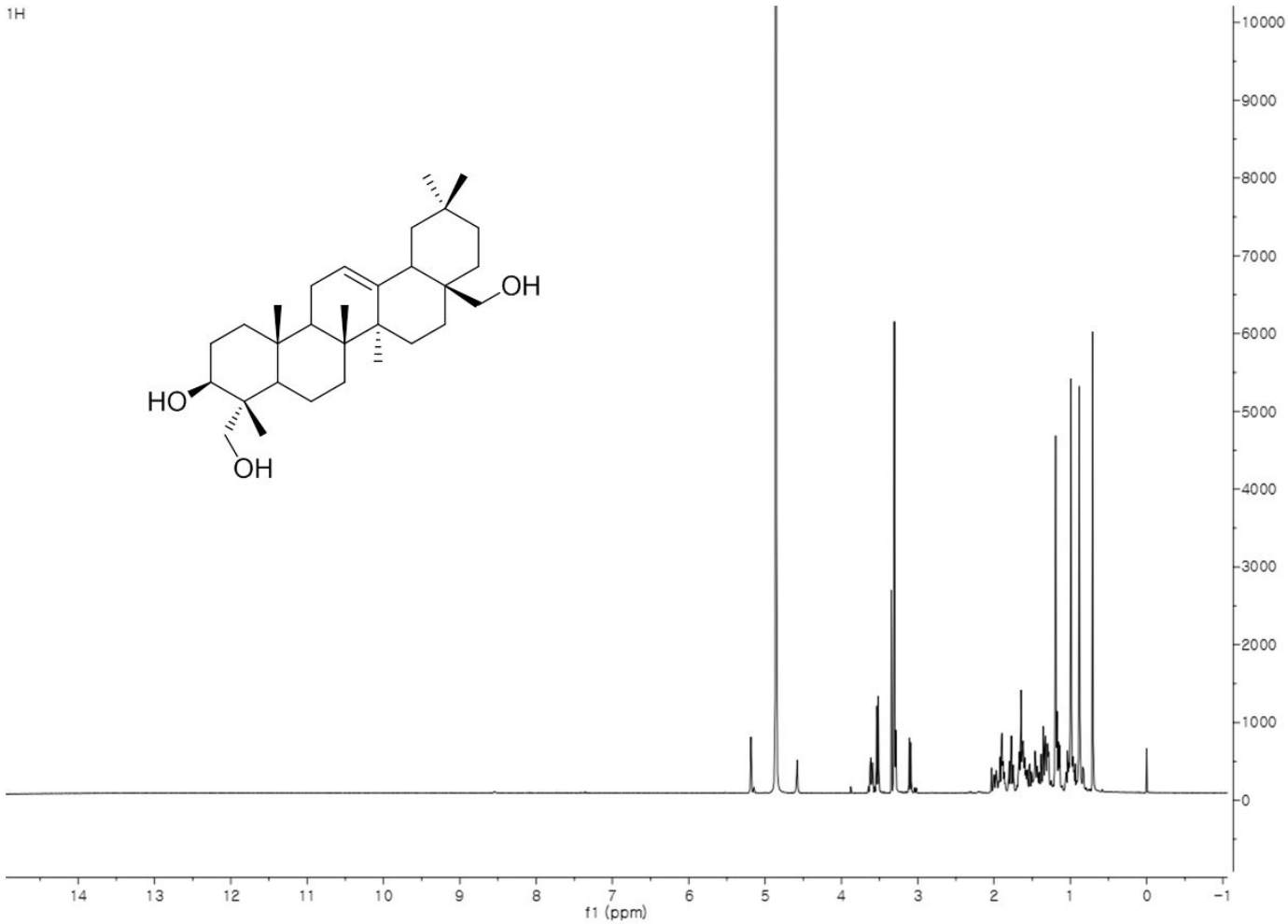


Fig. 46 ^{1}H-NMR spectrum of compound 16 (500MHz, CD_3OD)

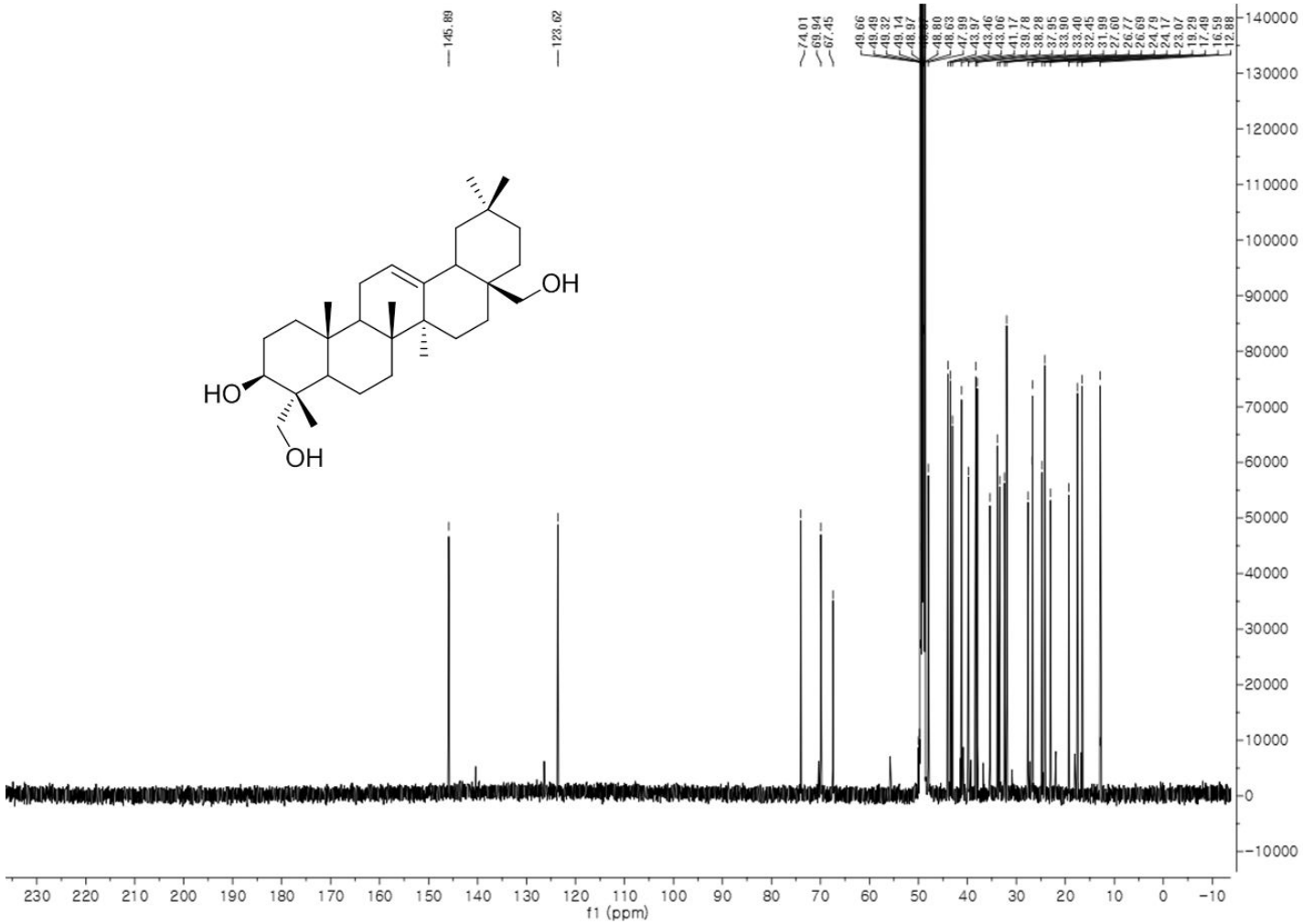


Fig. 47 ^{13}C-NMR spectrum of compound 16 (125MHz, CD_3OD)

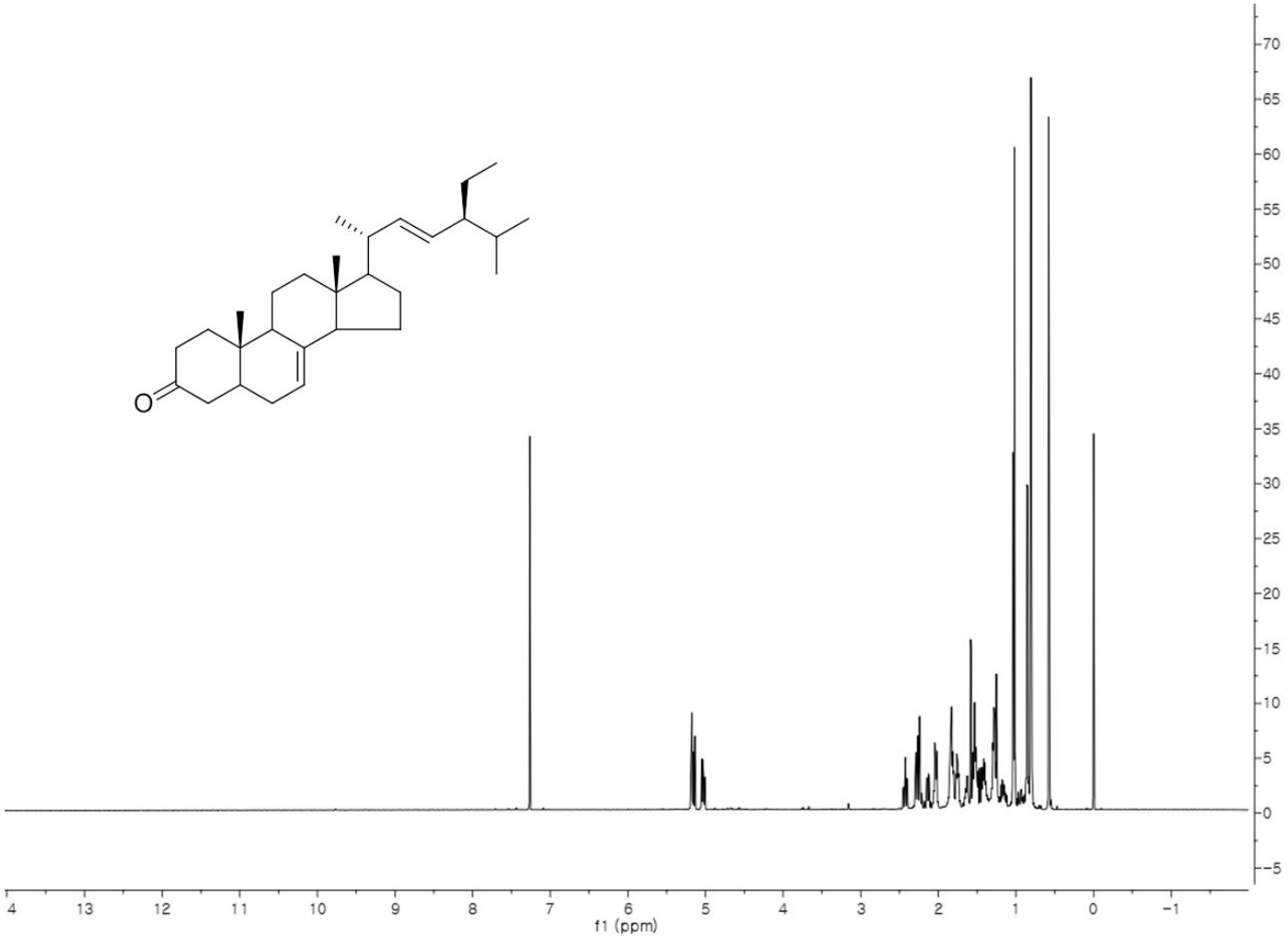


Fig. 48 ^{1}H-NMR spectrum of compound 17 (500MHz, $CDCl_3$)

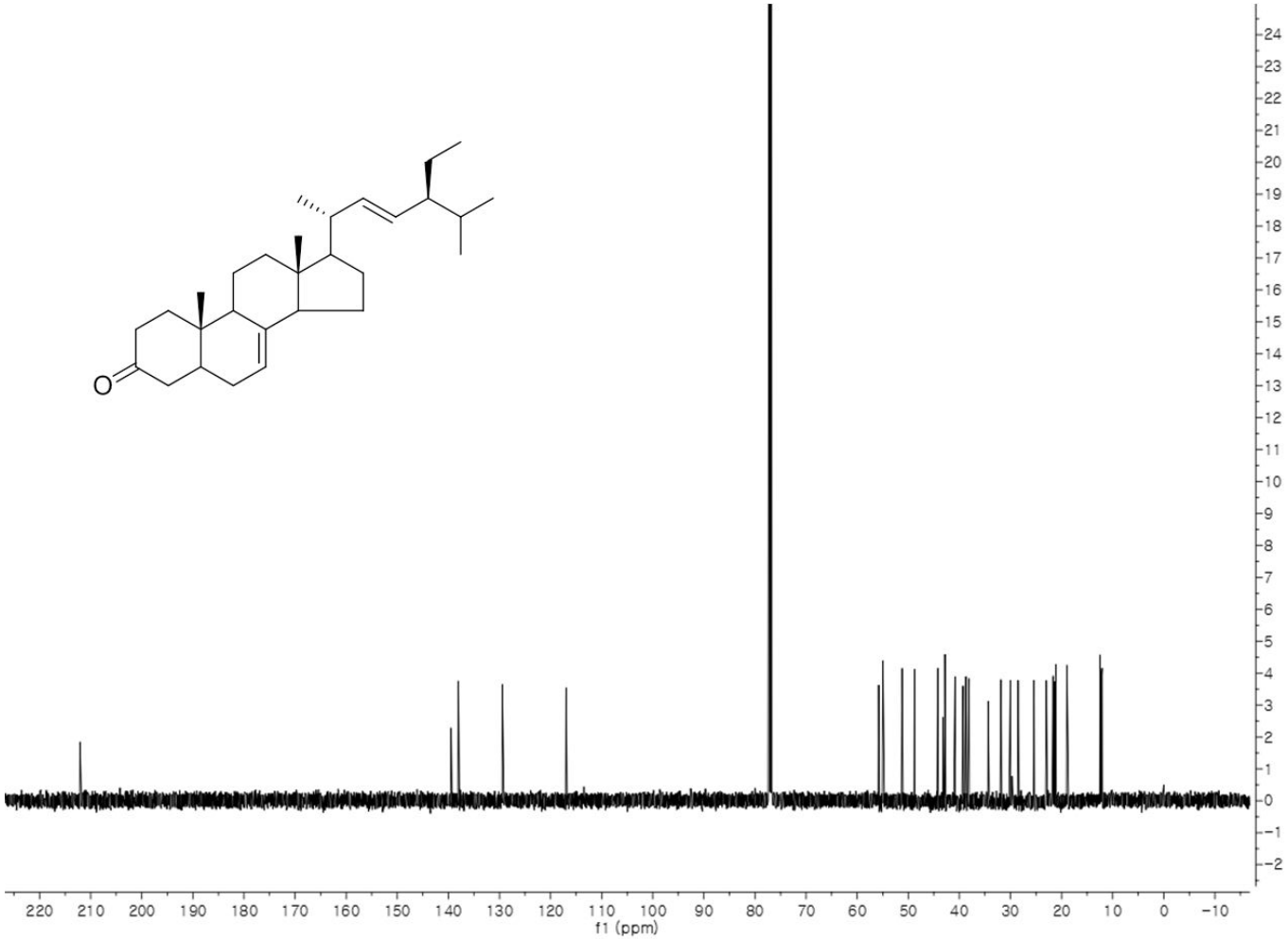


Fig. 49 ^{13}C-NMR spectrum of compound 17 (125MHz, $CDCl_3$)

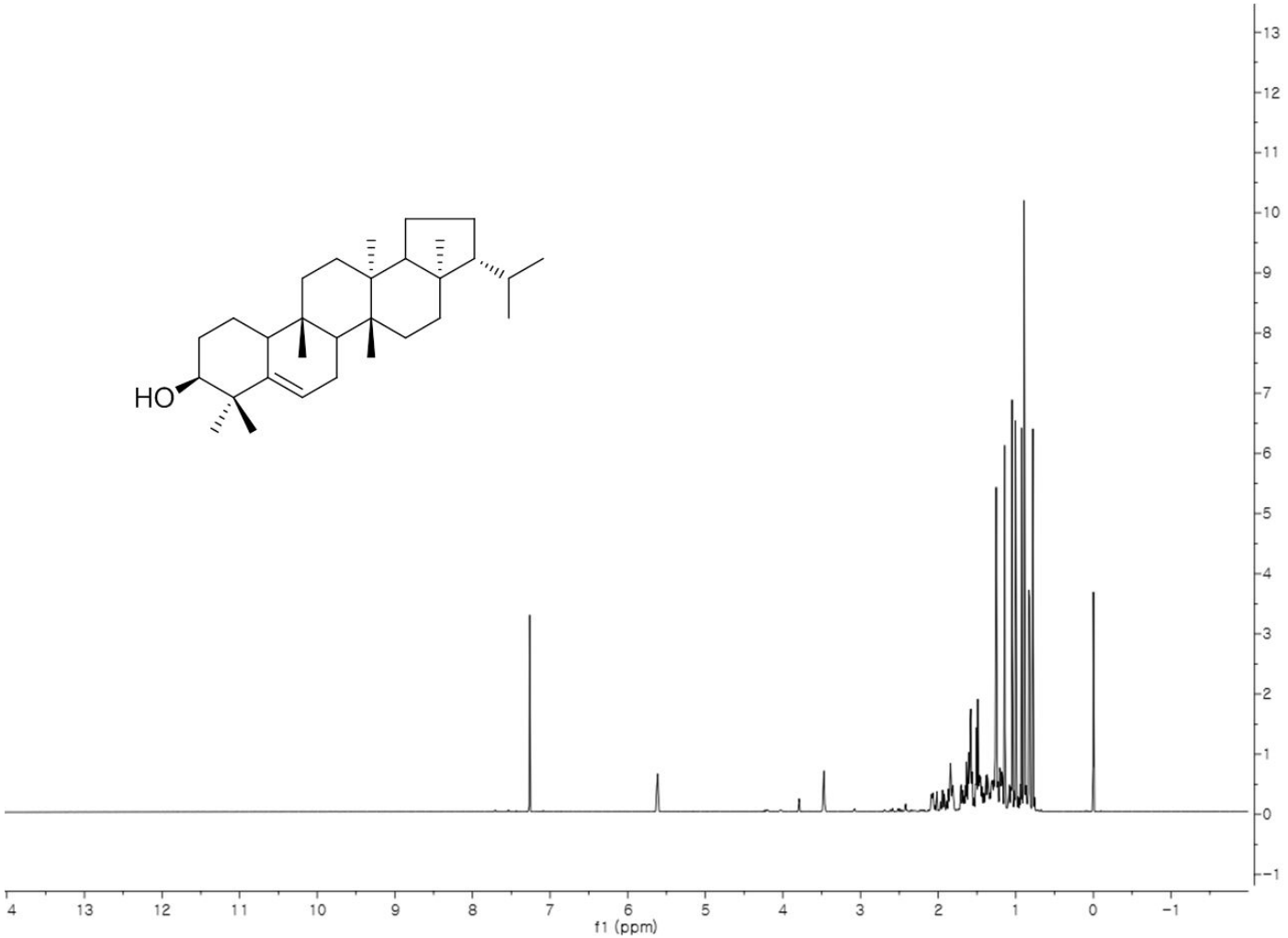


Fig. 50 ^{1}H-NMR spectrum of compound 18 (600MHz, $CDCl_3$)

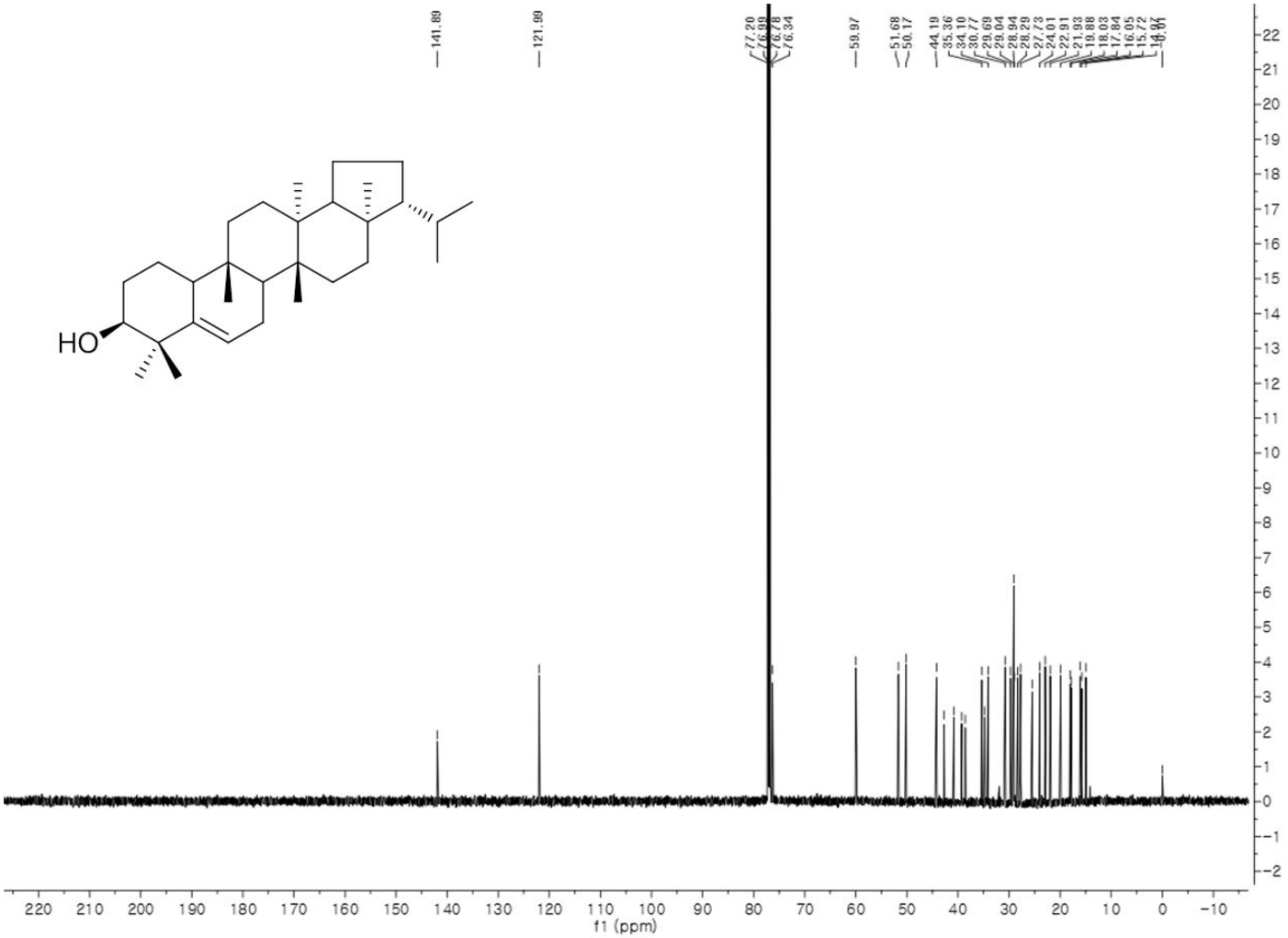


Fig. 5 1 ^{13}C-NMR spectrum of compound 18 (15 0 MHz, $CDCl_3$)

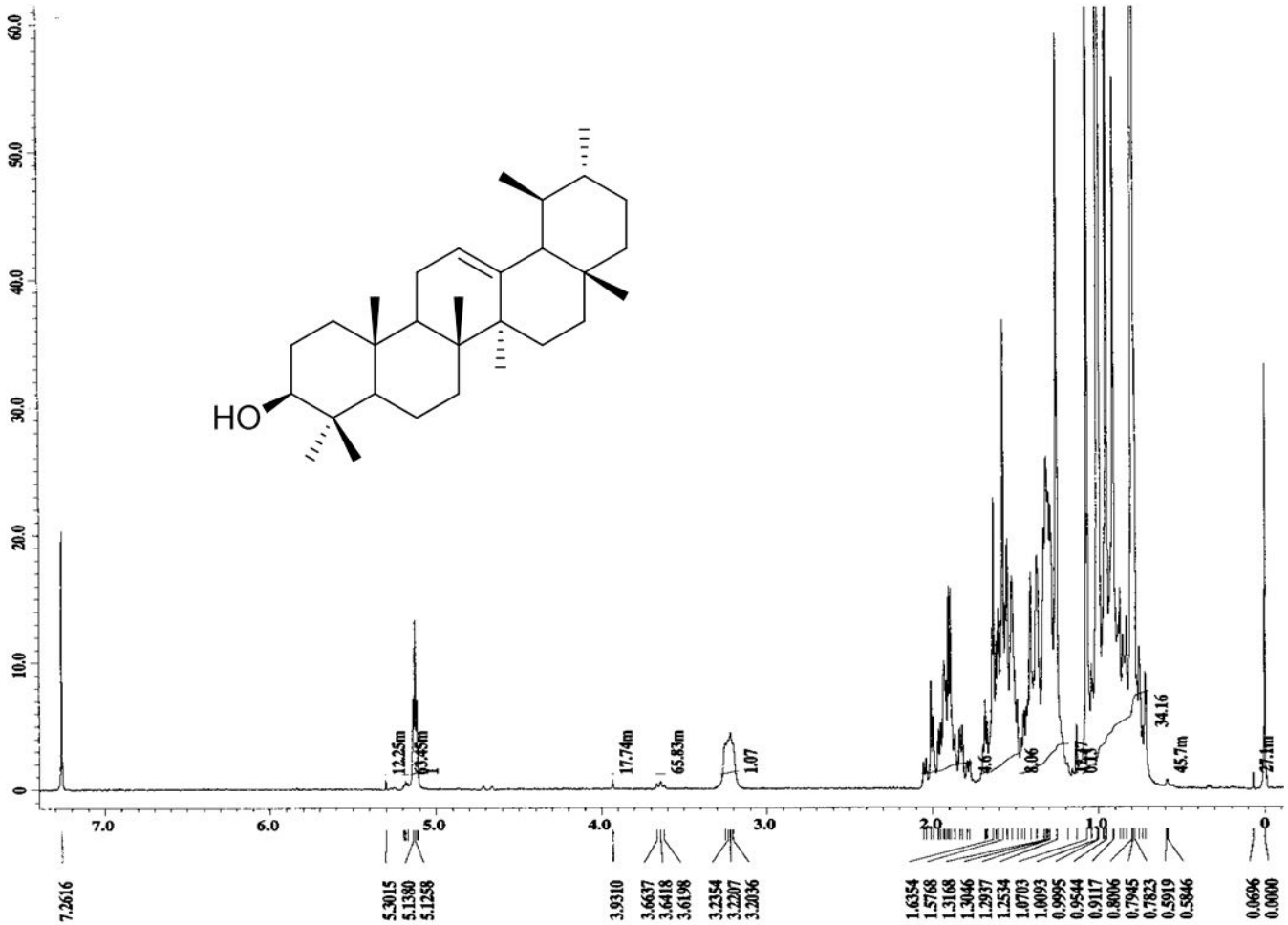


Fig. 52 ^{1}H-NMR spectrum of compound 19 (300MHz, $CDCl_3$)

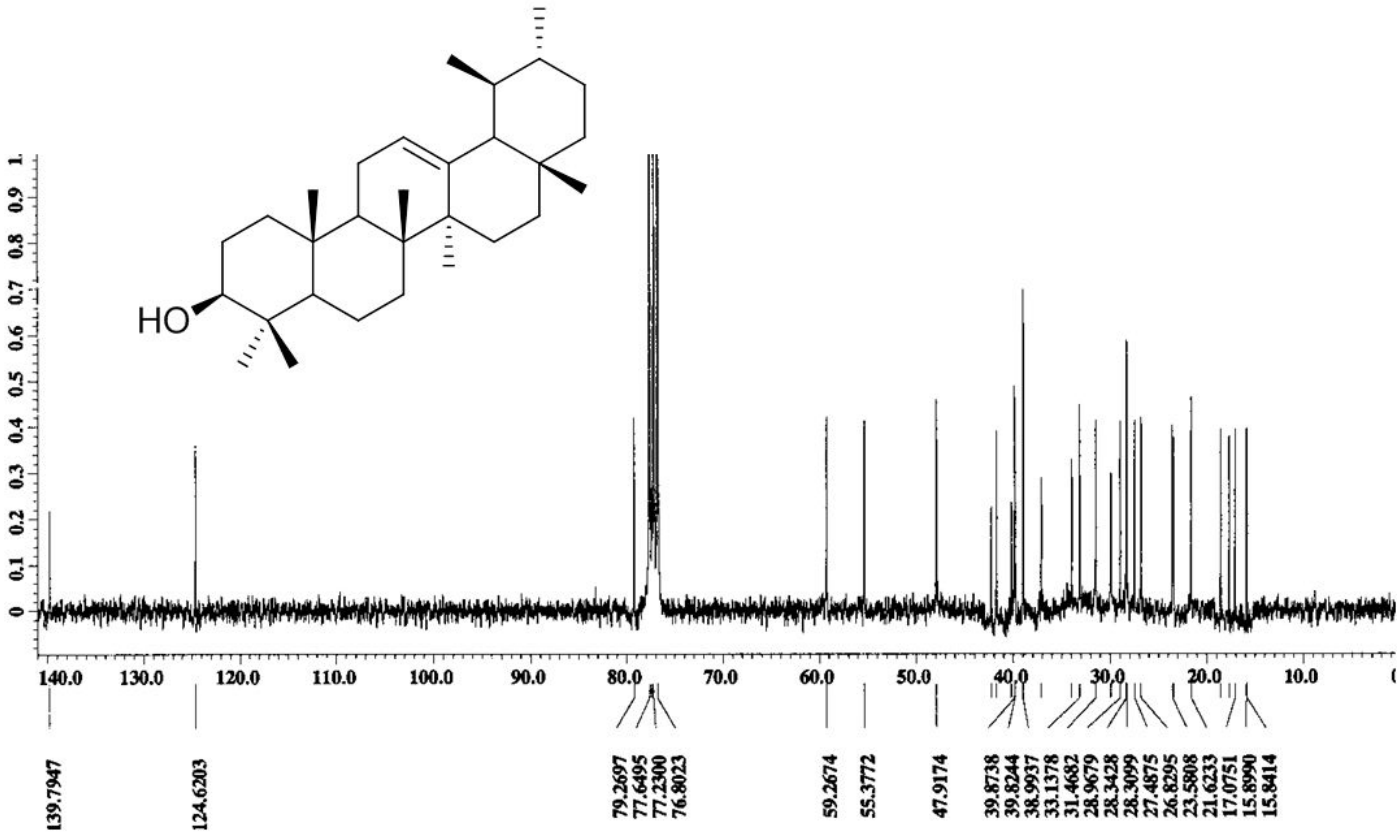


Fig. 53 ^{13}C-NMR spectrum of compound 19 (75MHz, $CDCl_3$)

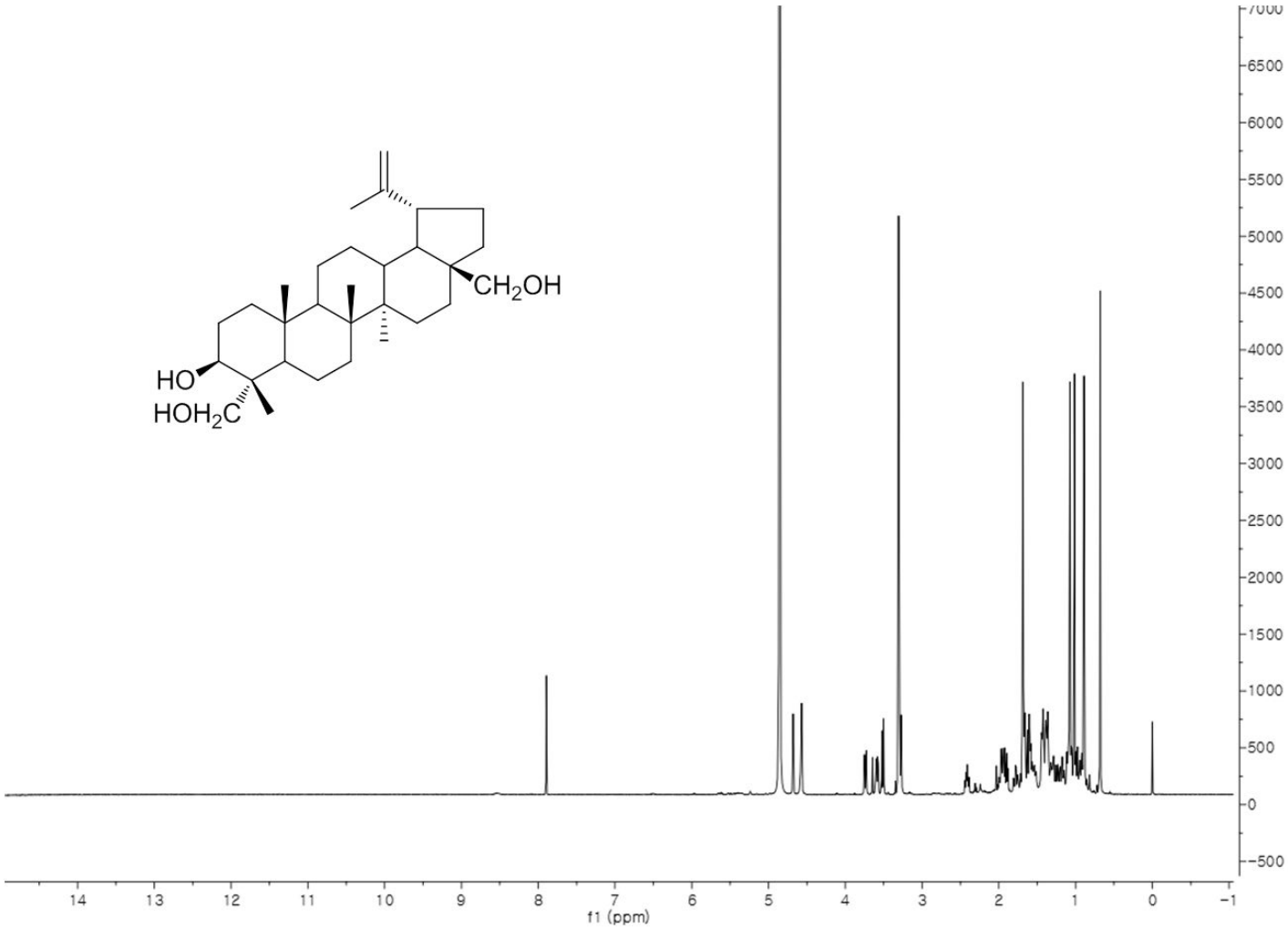


Fig. 5 4 ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 0 (500MHz, CD_3OD)

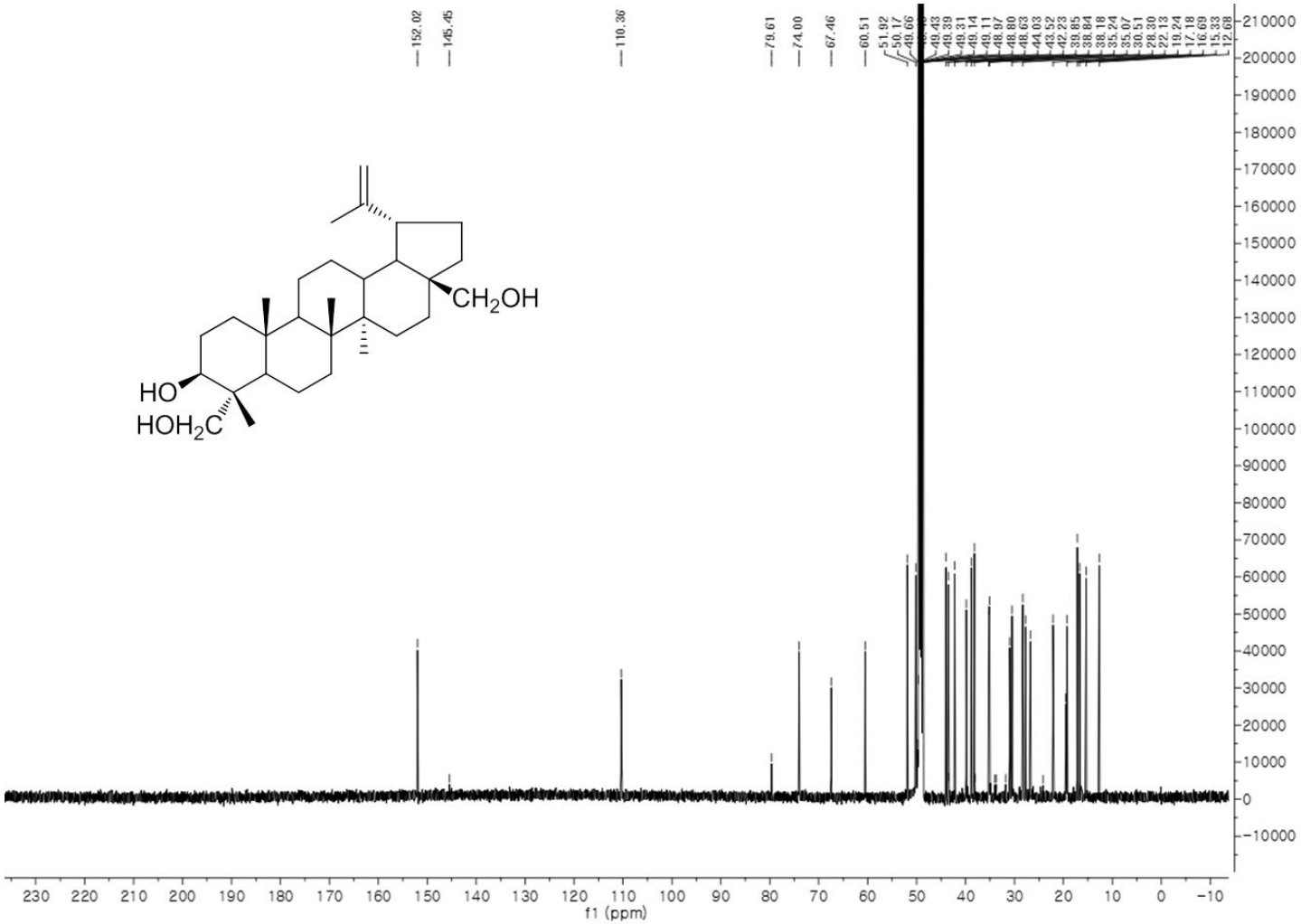


Fig. 5 5 ^{13}C-NMR spectrum of compound 2 0 (125MHz, CD_3OD)

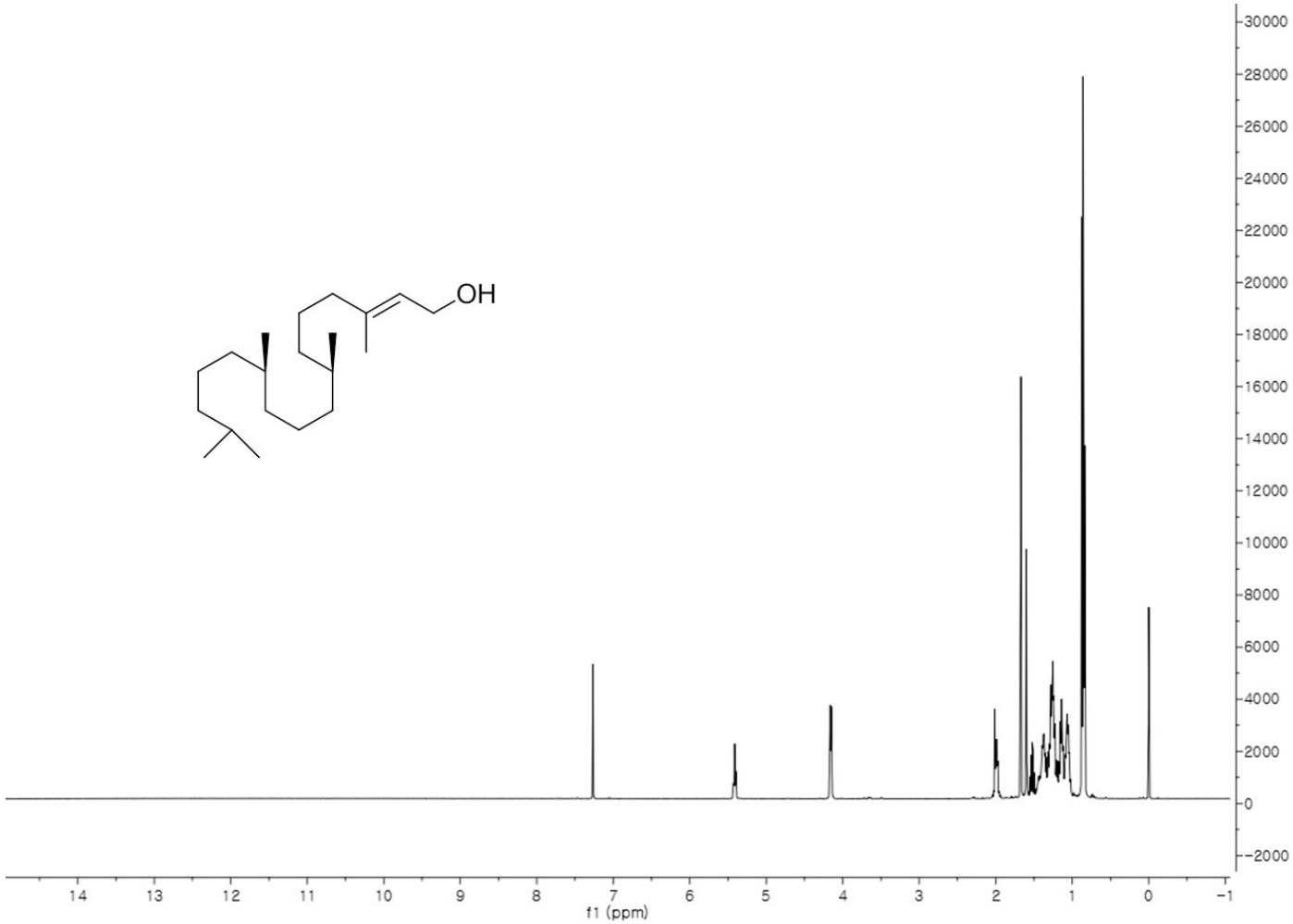


Fig. 5 6 ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 1 (500MHz, $CDCl_3$)

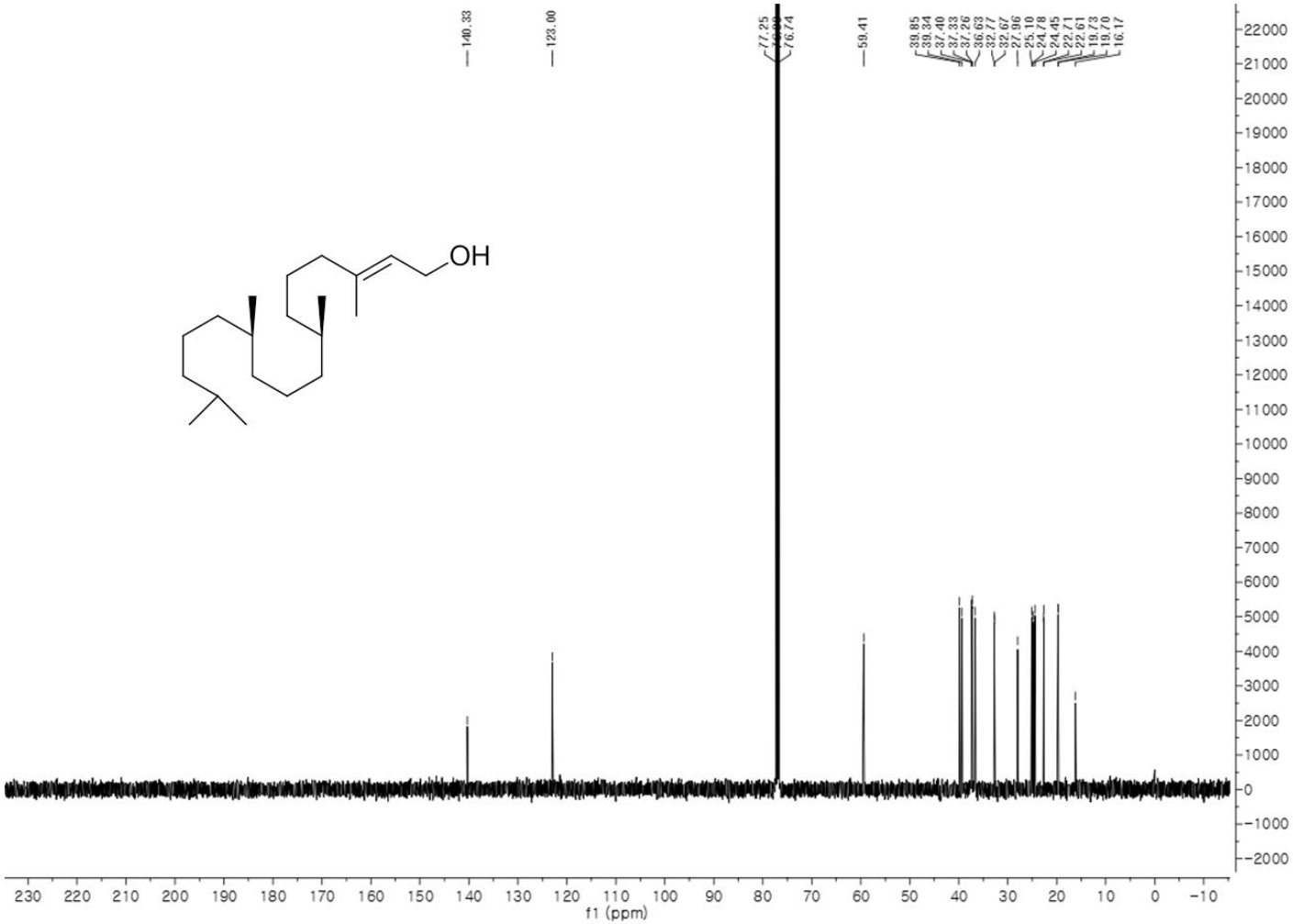


Fig. 5 7 ^{13}C-NMR spectrum of compound 2 1 (125MHz, $CDCl_3$)

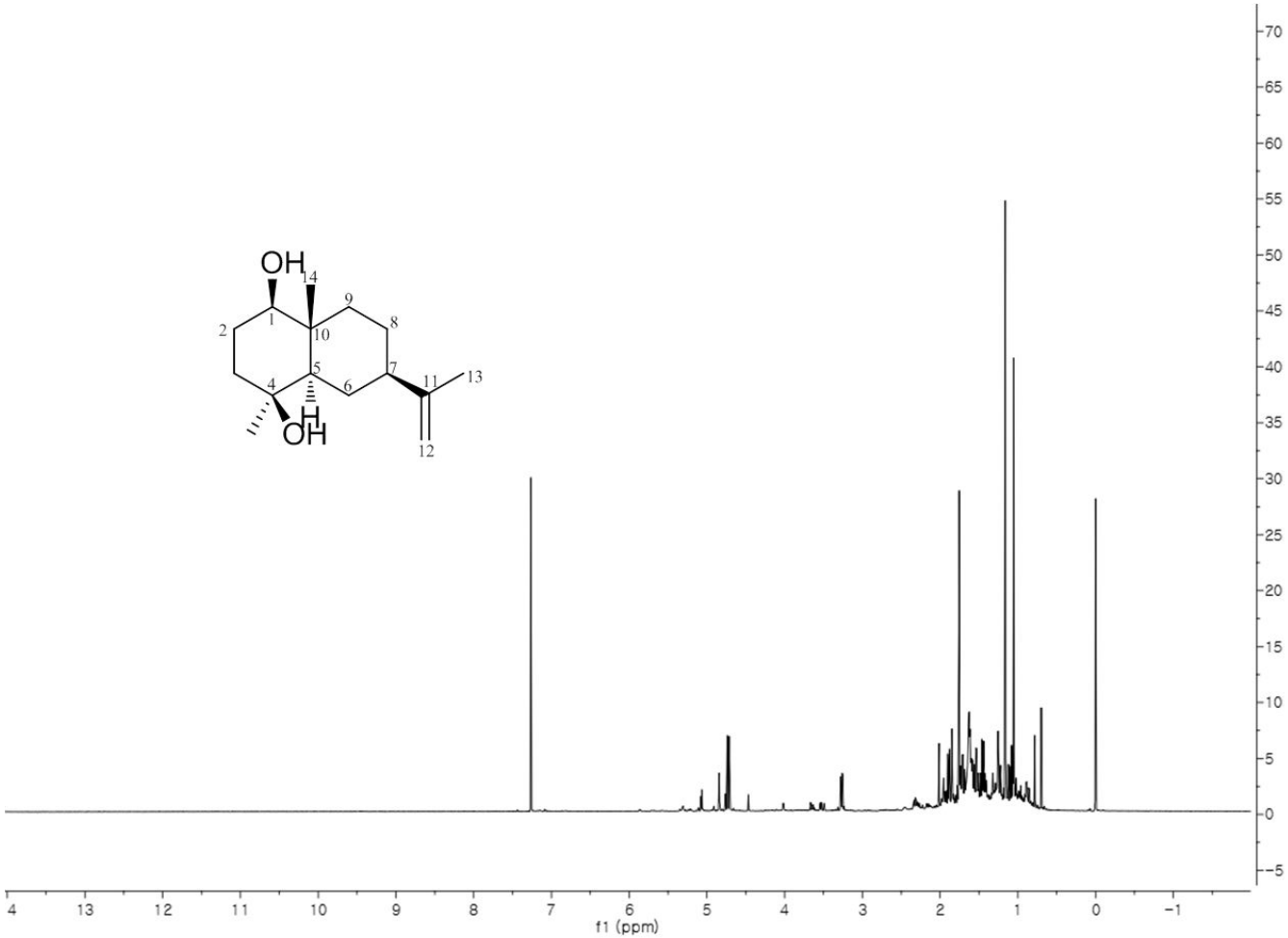


Fig. 58 ^{1}H-NMR spectrum of compound 22 (600MHz, $CDCl_3$)

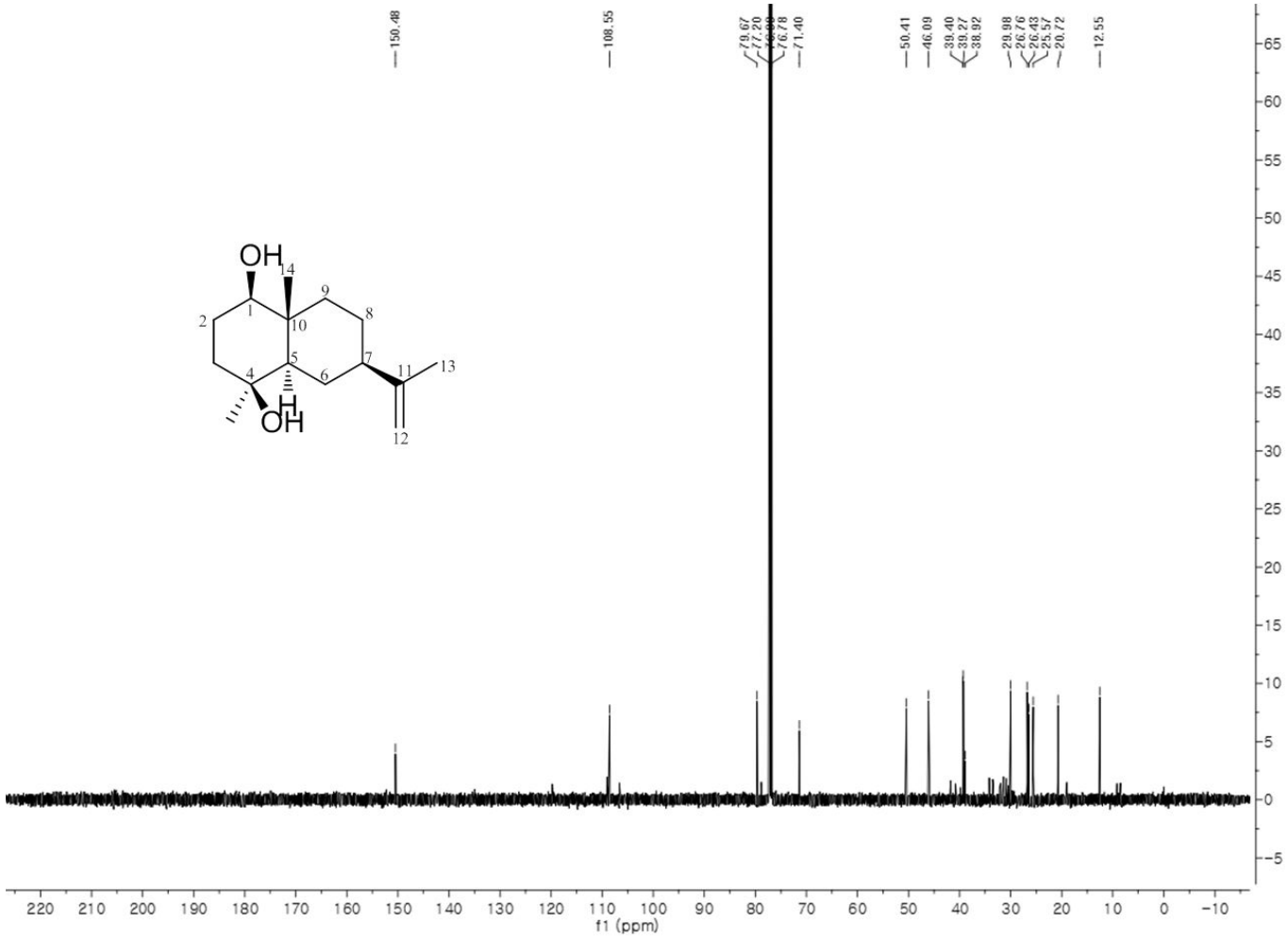


Fig. 59 ^{13}C-NMR spectrum of compound 22 (150 MHz, $CDCl_3$)

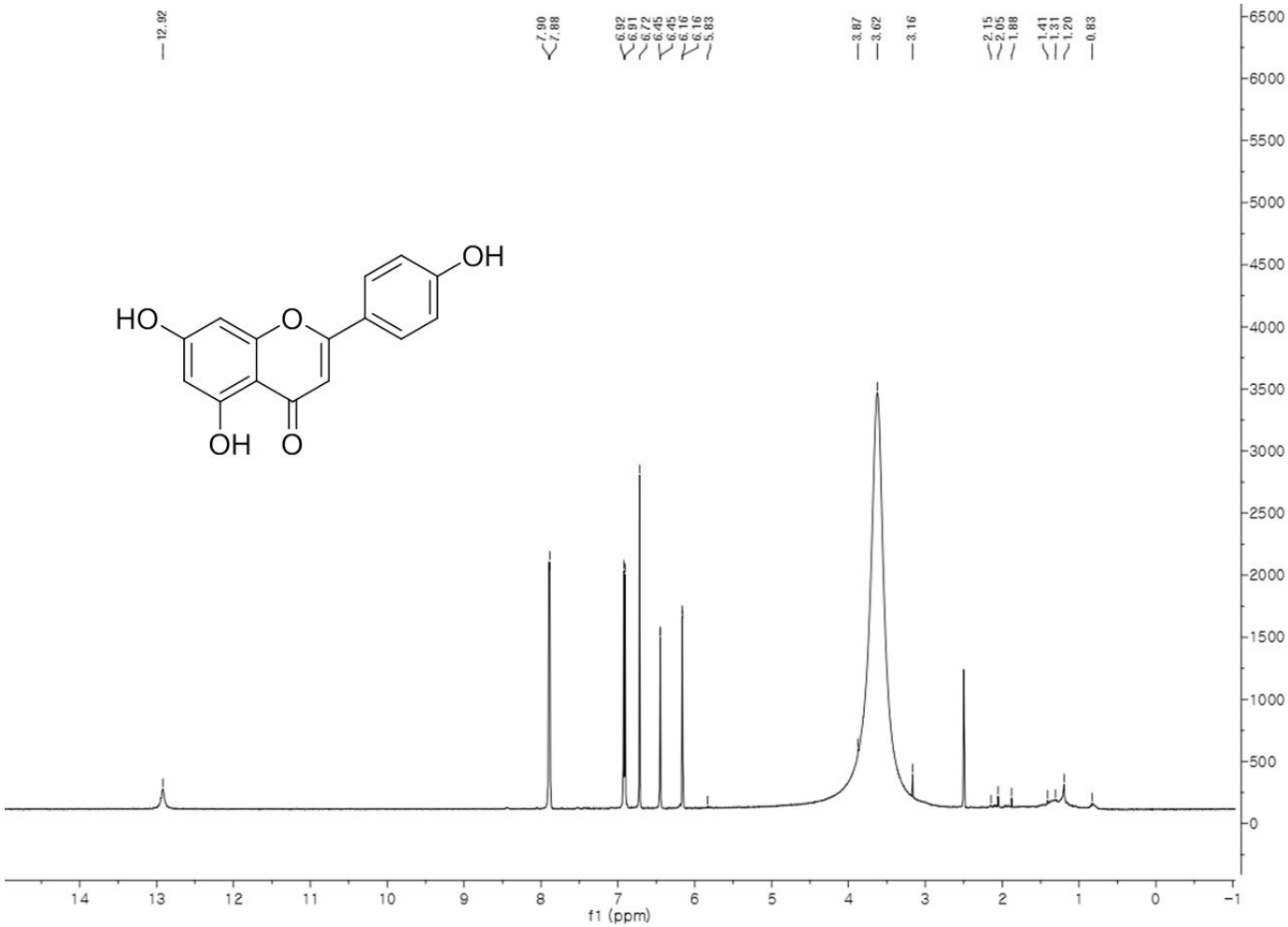


Fig. 60 ^{1}H-NMR spectrum of compound 23 (500MHz, DMSO)

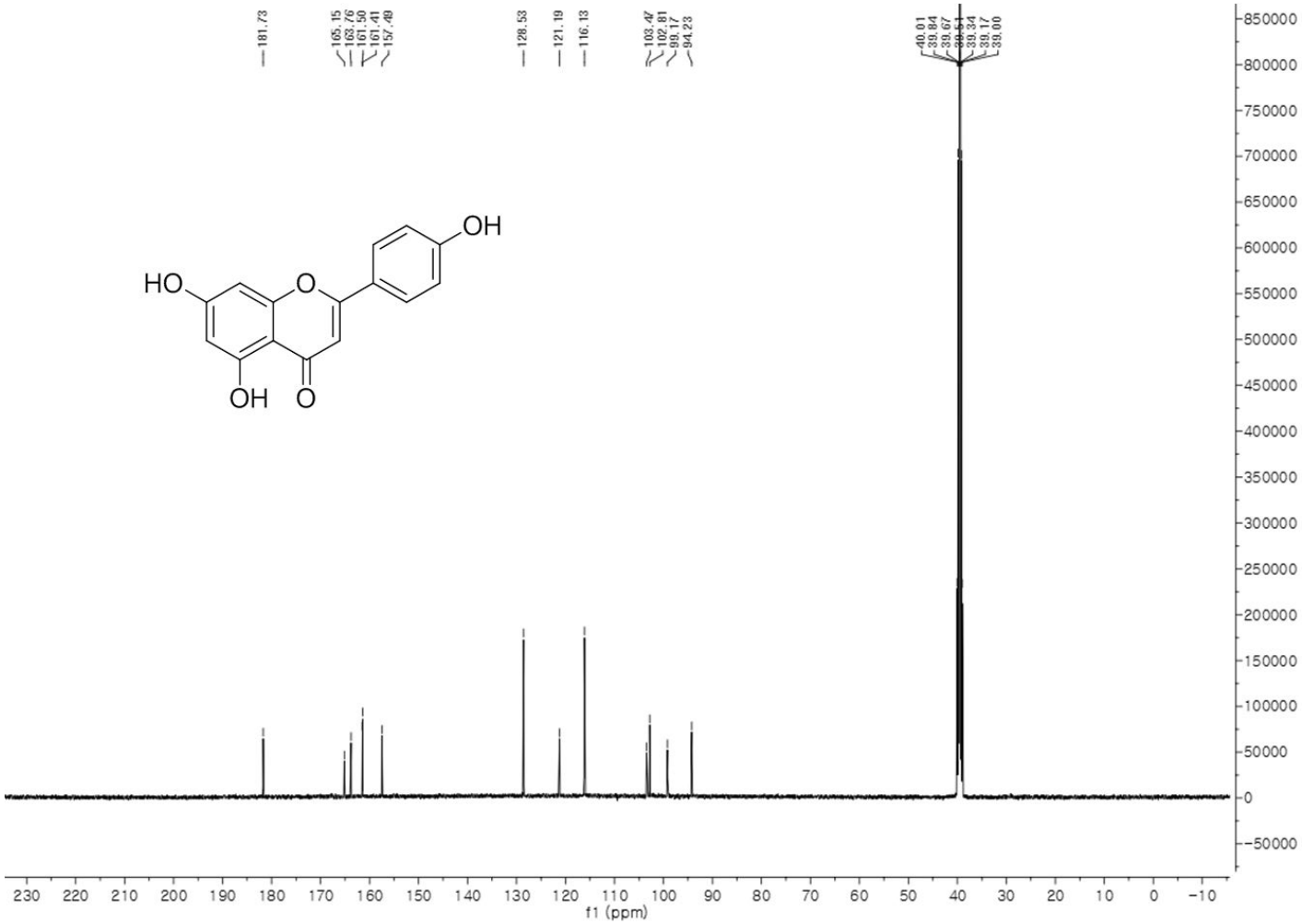


Fig. 61 ^{13}C-NMR spectrum of compound 23 (125MHz, DMSO)

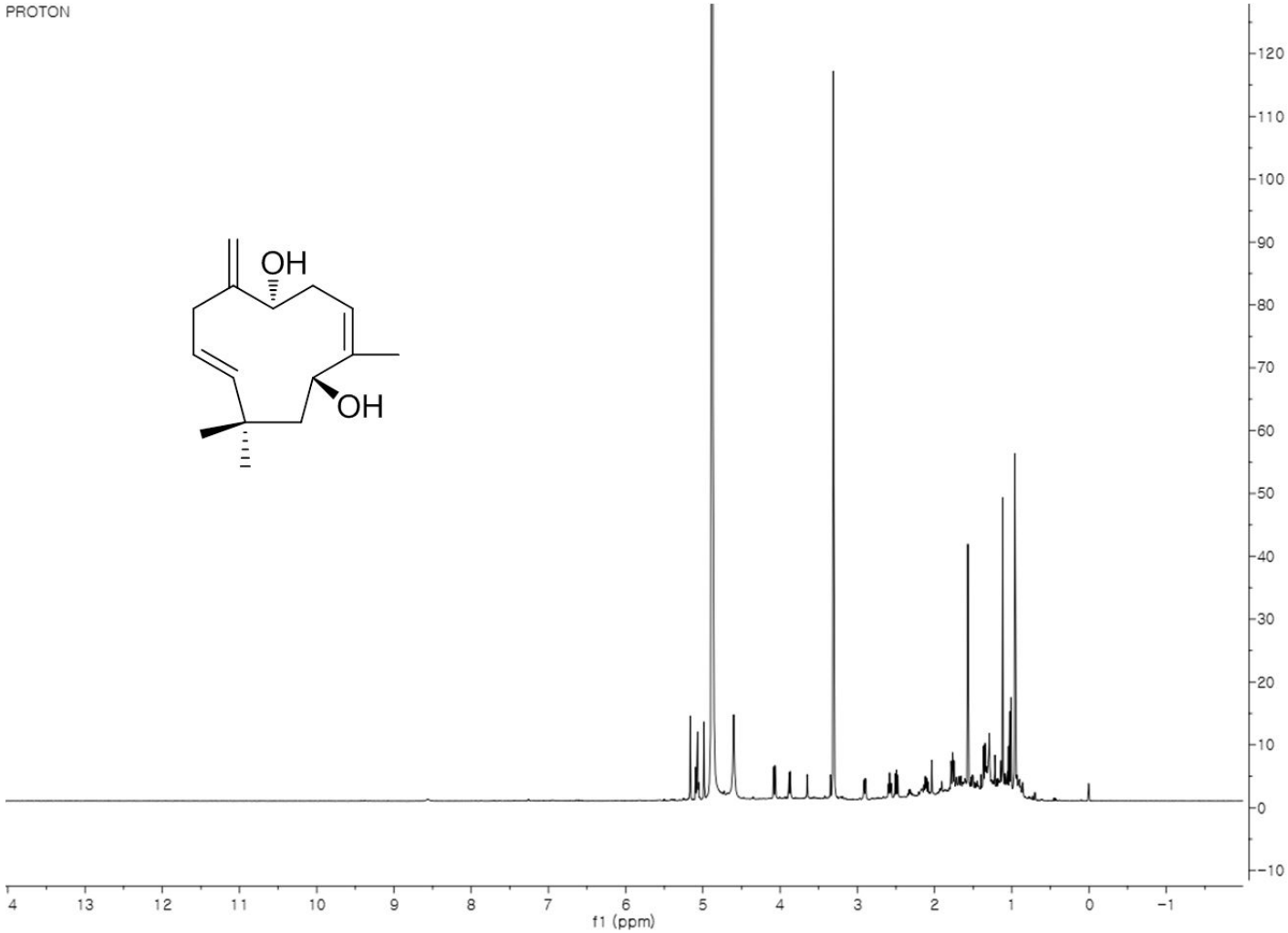


Fig. 6 2 ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 4 (5 00MHz, CD_3OD)

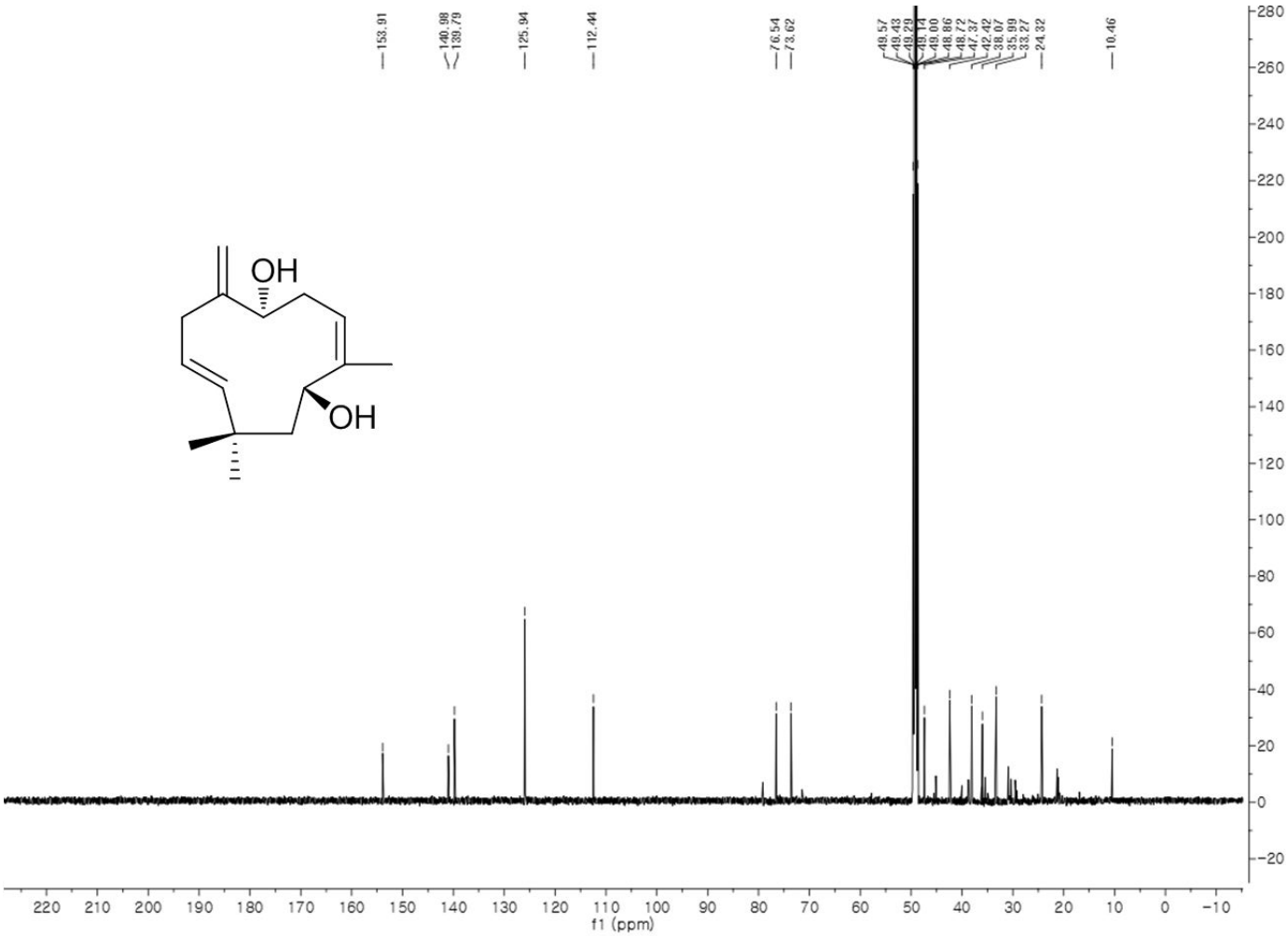


Fig. 63 ^{13}C-NMR spectrum of compound 24 (125 MHz, CD_3OD)

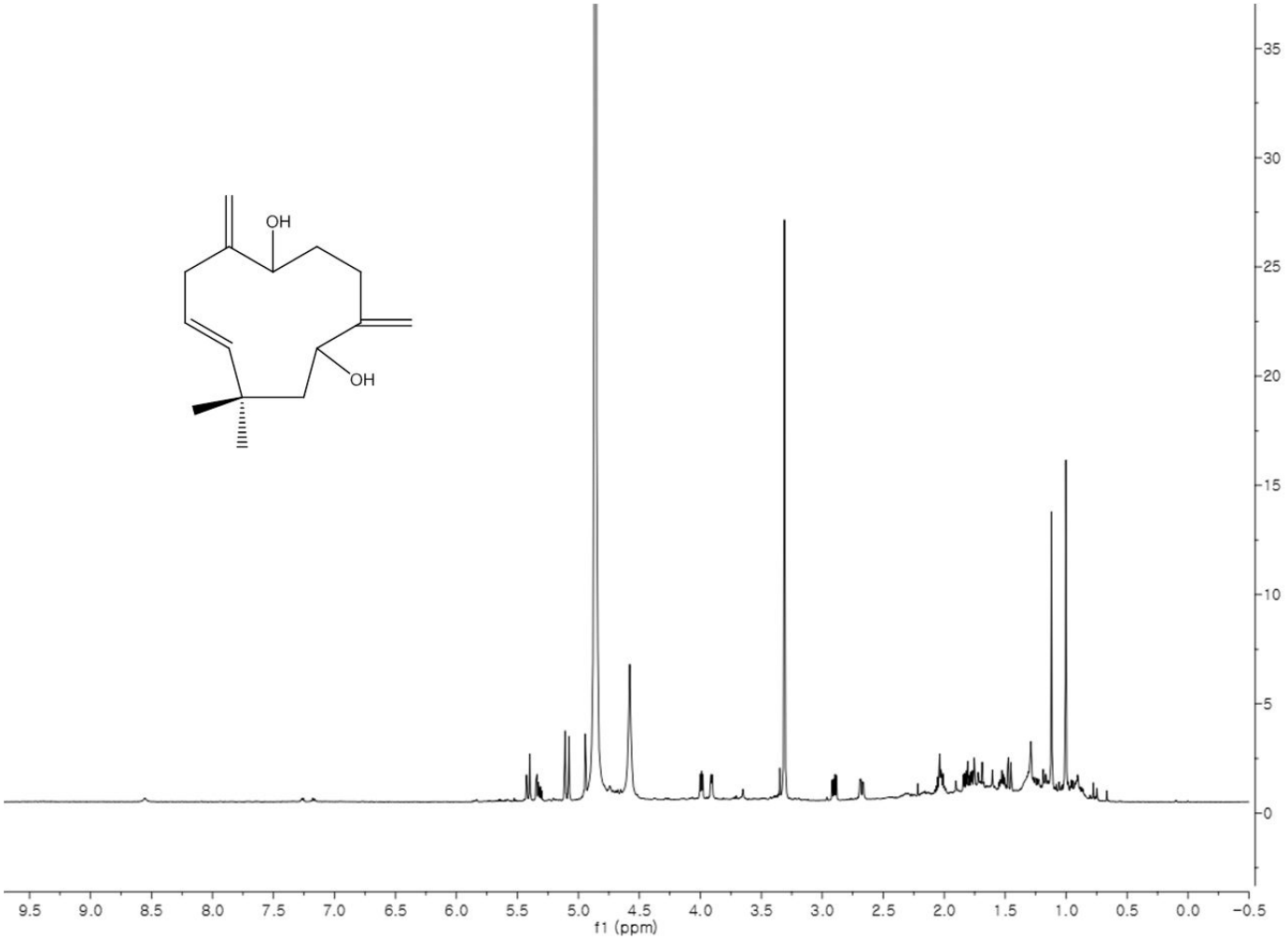


Fig. 6 4 ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 5 (5 00MHz, CD_3OD)

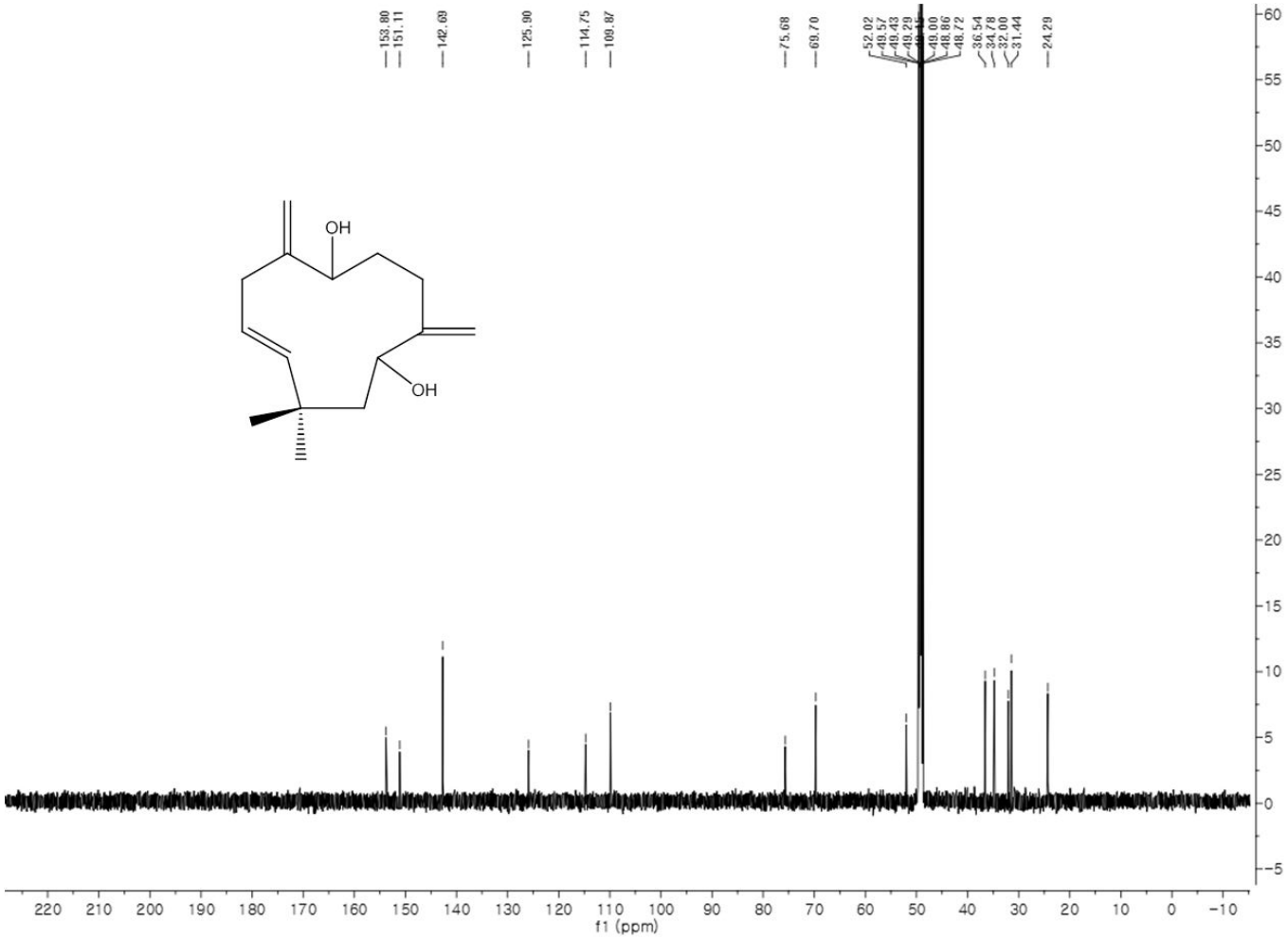


Fig. 6 5 ^{13}C-NMR spectrum of compound 2 5 (1 2 5 MHz, CD_3OD)

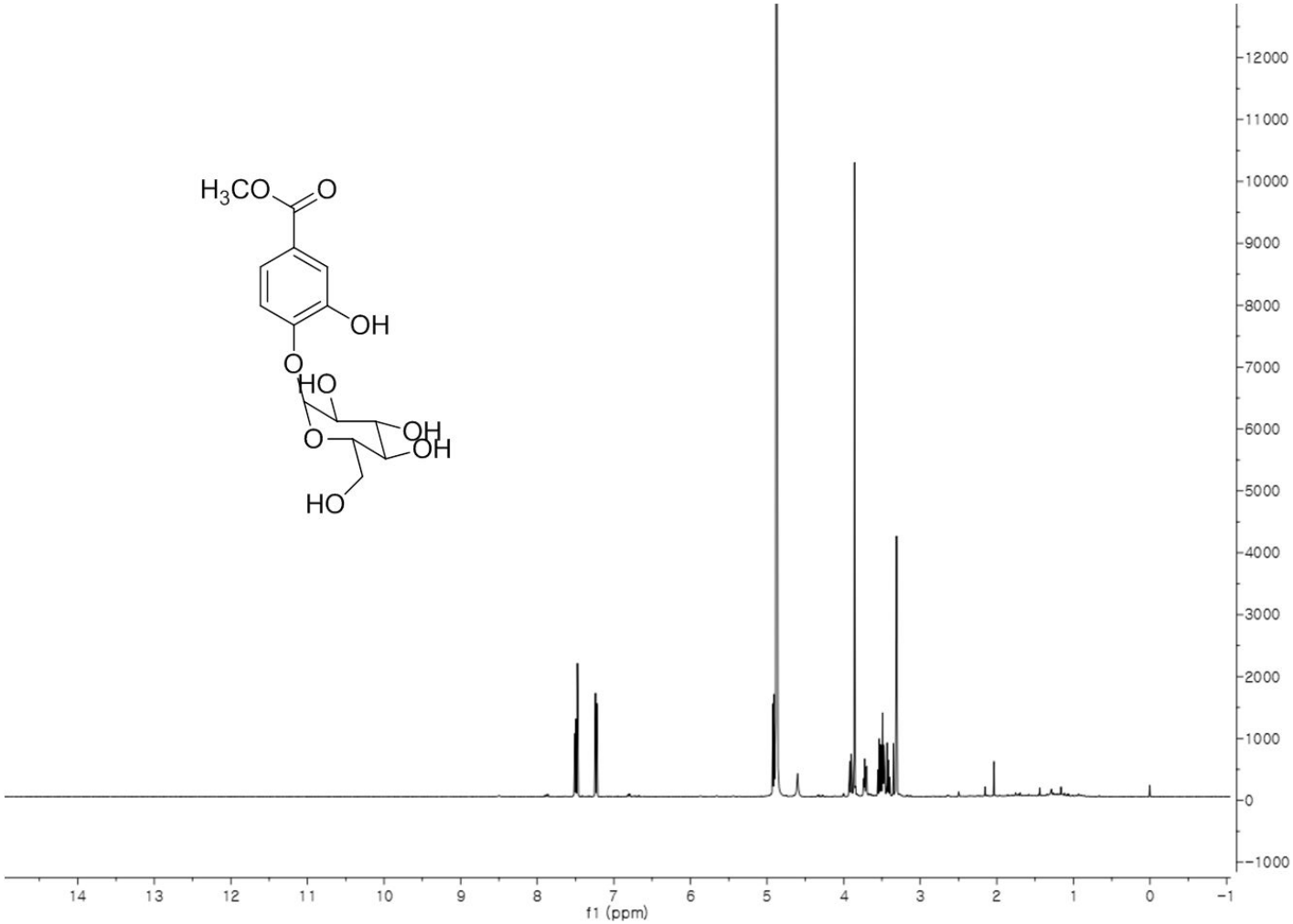


Fig. 66 ^{1}H-NMR spectrum of compound 26 (500MHz, CD_3OD)

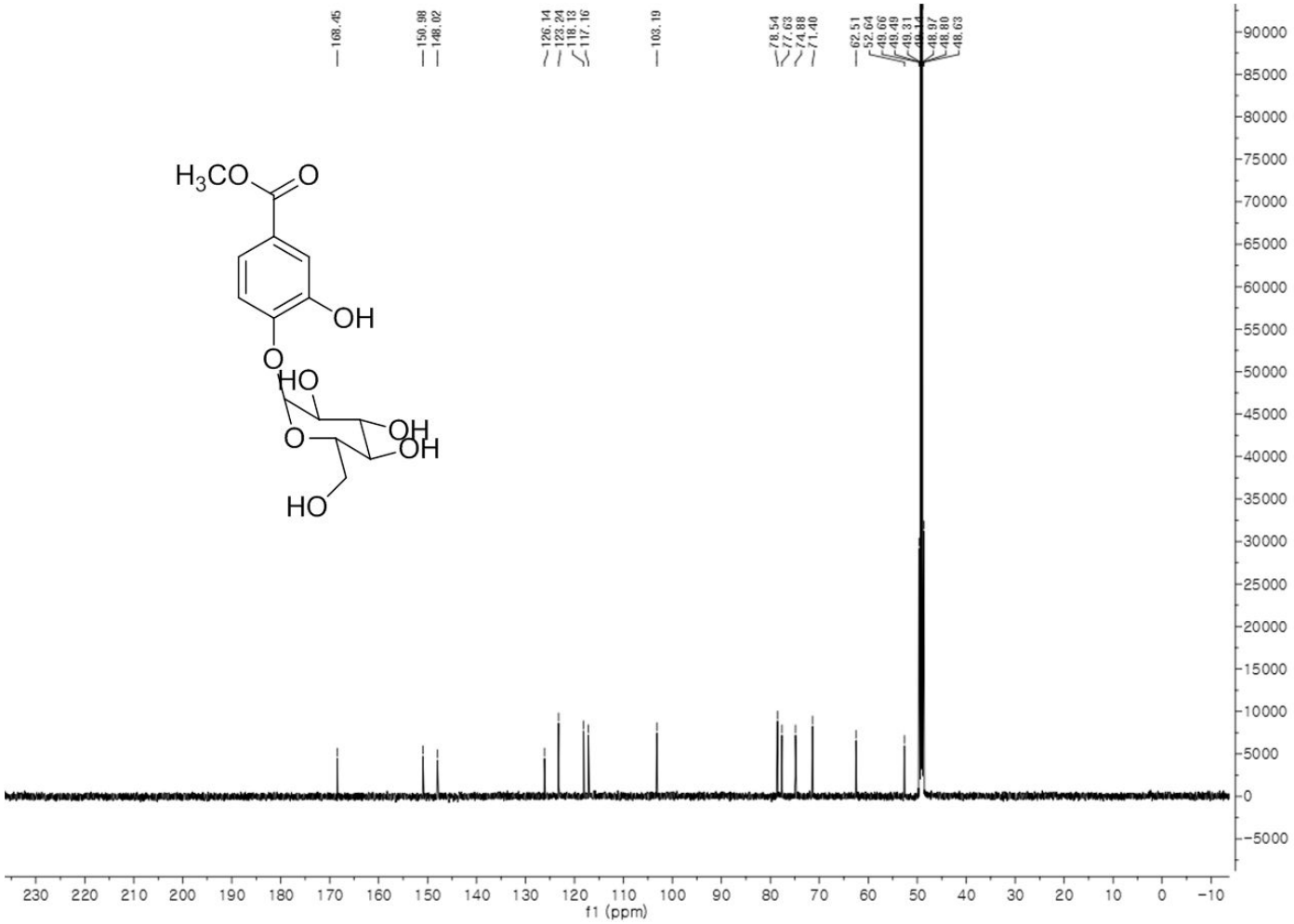


Fig. 67 ^{13}C-NMR spectrum of compound 26 (125 MHz, CD_3OD)

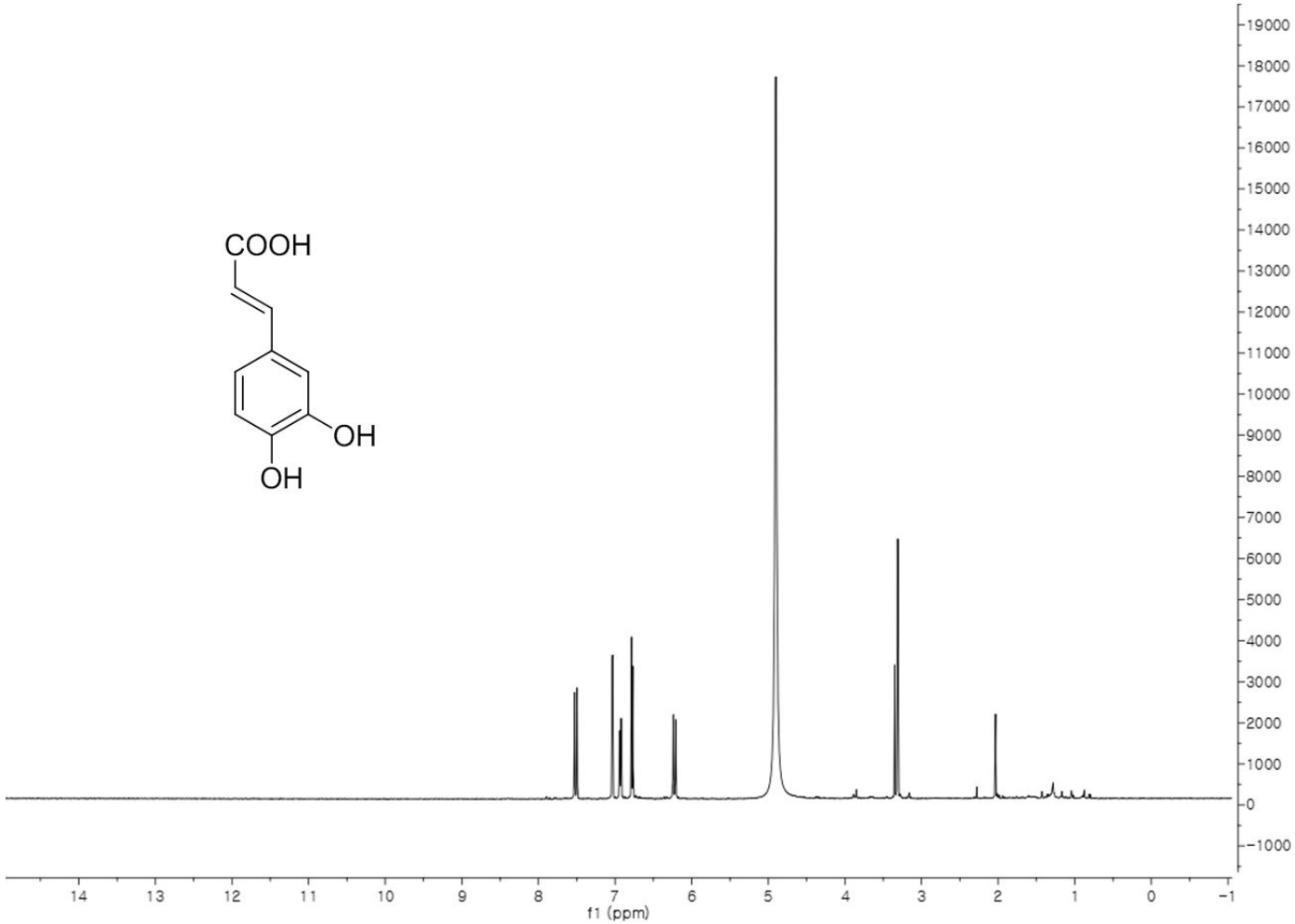


Fig. 6 8 ^{1}H-NMR spectrum of compound 2 7 (5 00MHz, CD_3OD)

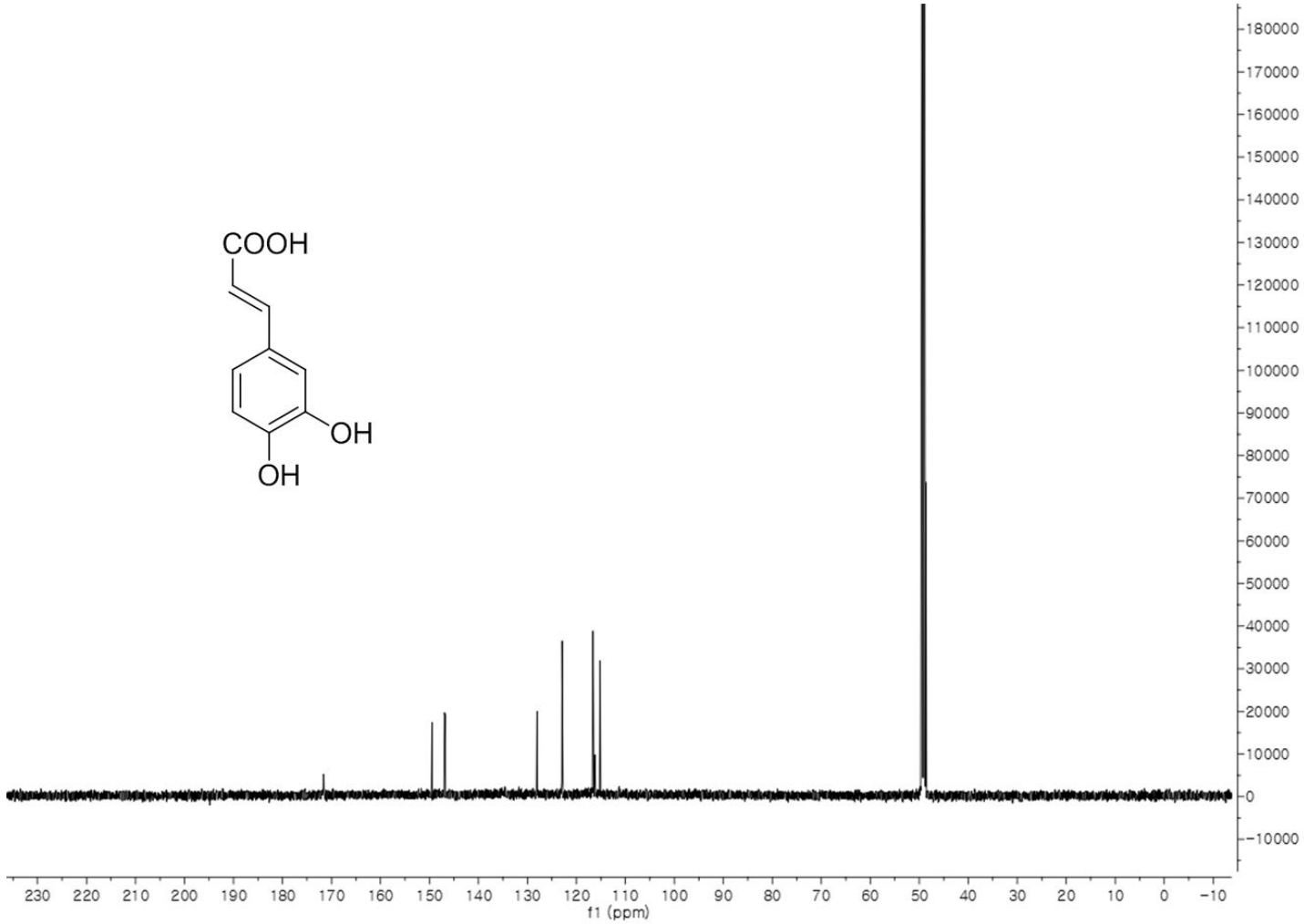


Fig. 69 ^{13}C-NMR spectrum of compound 27 (125 MHz, CD_3OD)

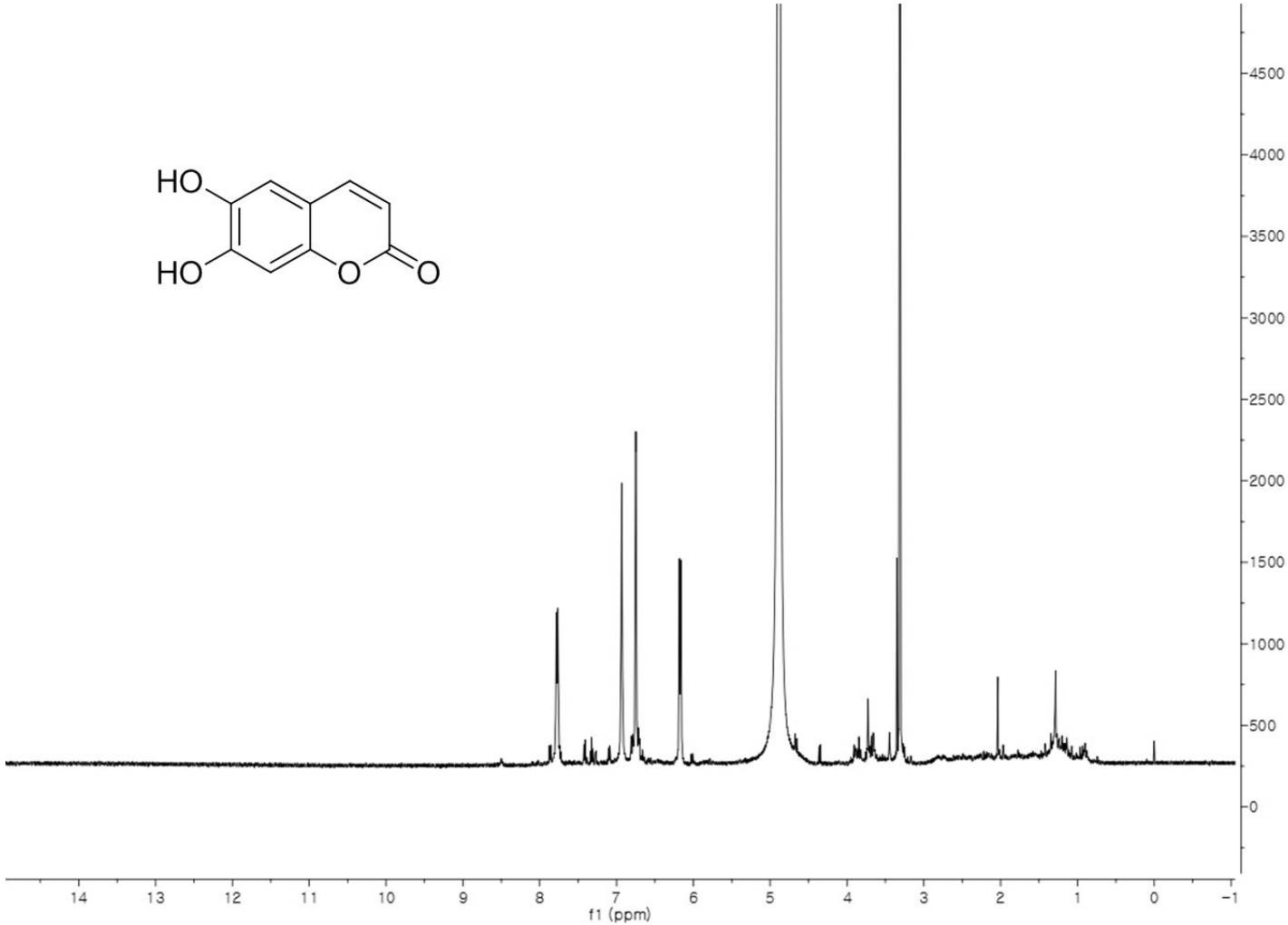


Fig. 70 ^{1}H-NMR spectrum of compound 28 (500MHz, CD_3OD)

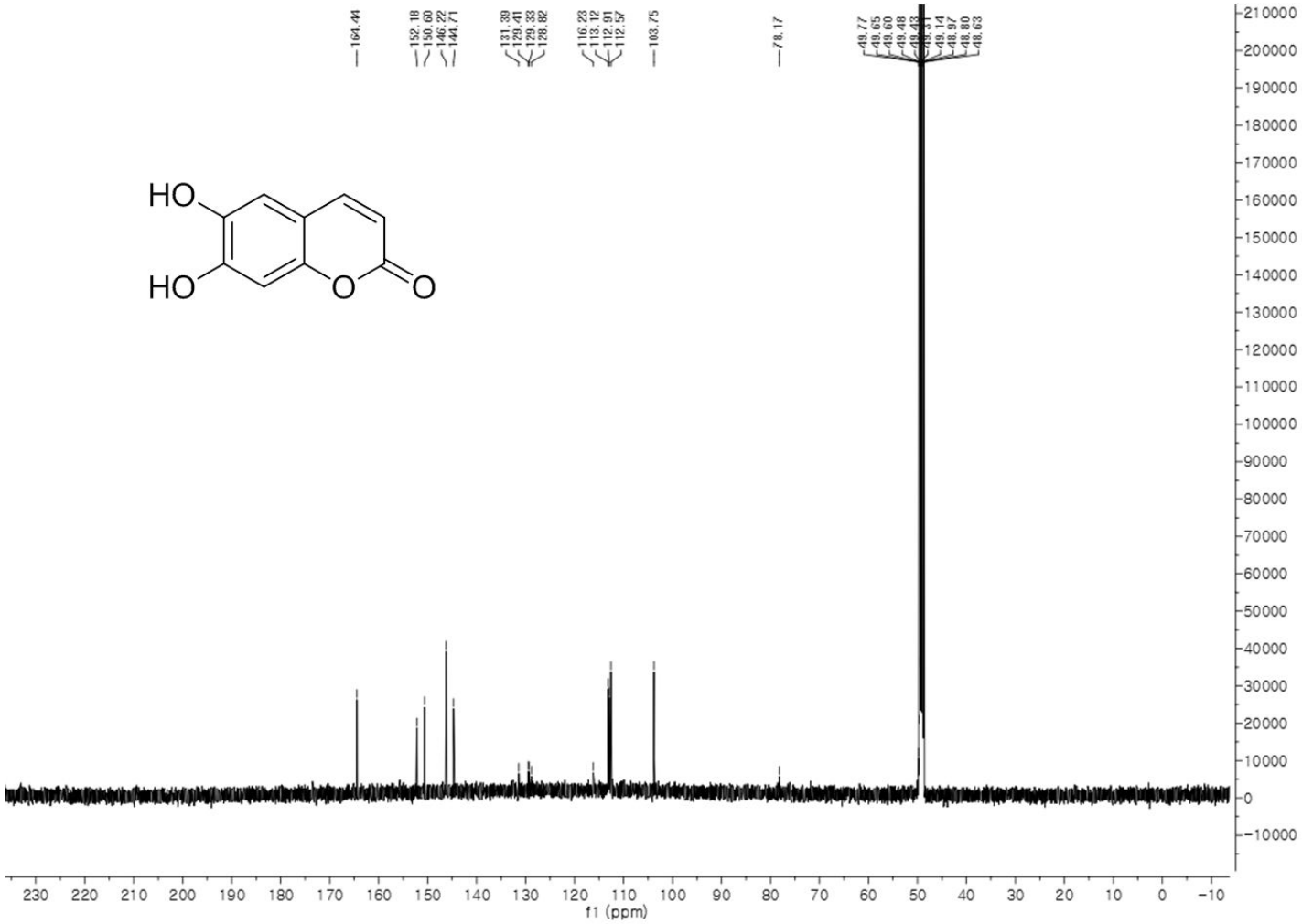


Fig. 71 ^{13}C-NMR spectrum of compound 28 (125 MHz, CD_3OD)

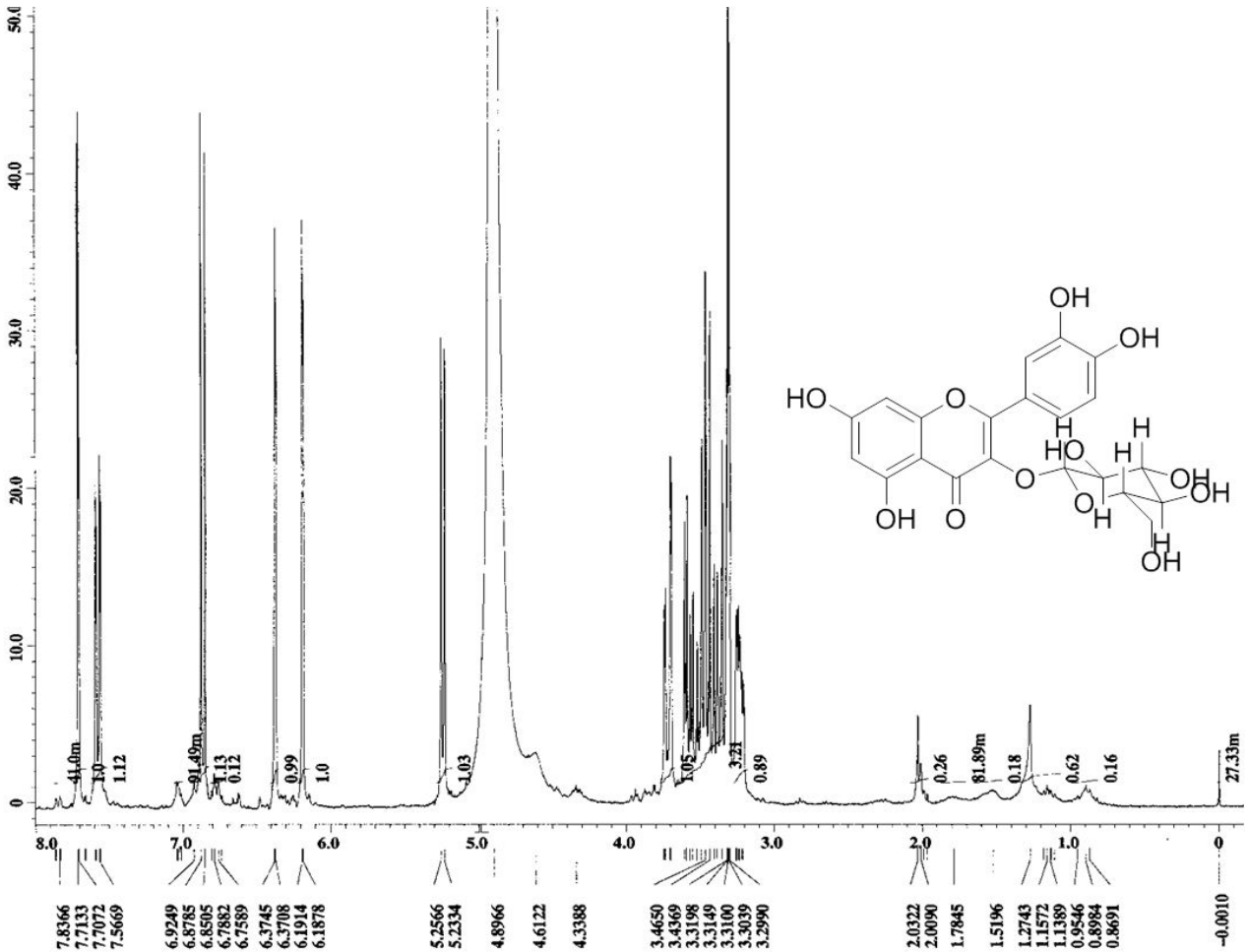


Fig. 72 ^{1}H-NMR spectrum of compound 29 (300MHz, CD_3OD)

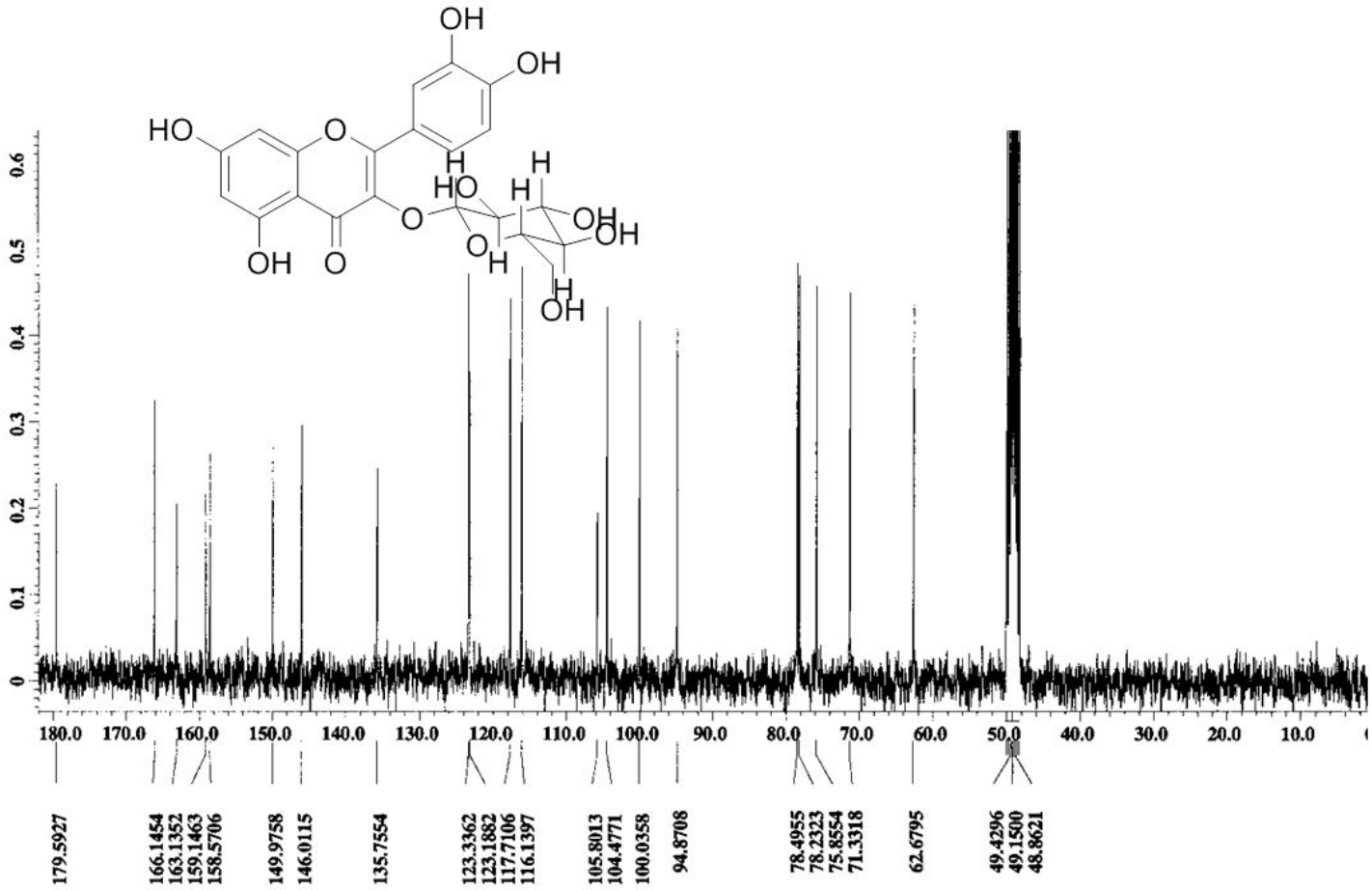


Fig. 7 3 ^{13}C-NMR spectrum of compound 2 9 (7 5 MHz, CD_3OD)

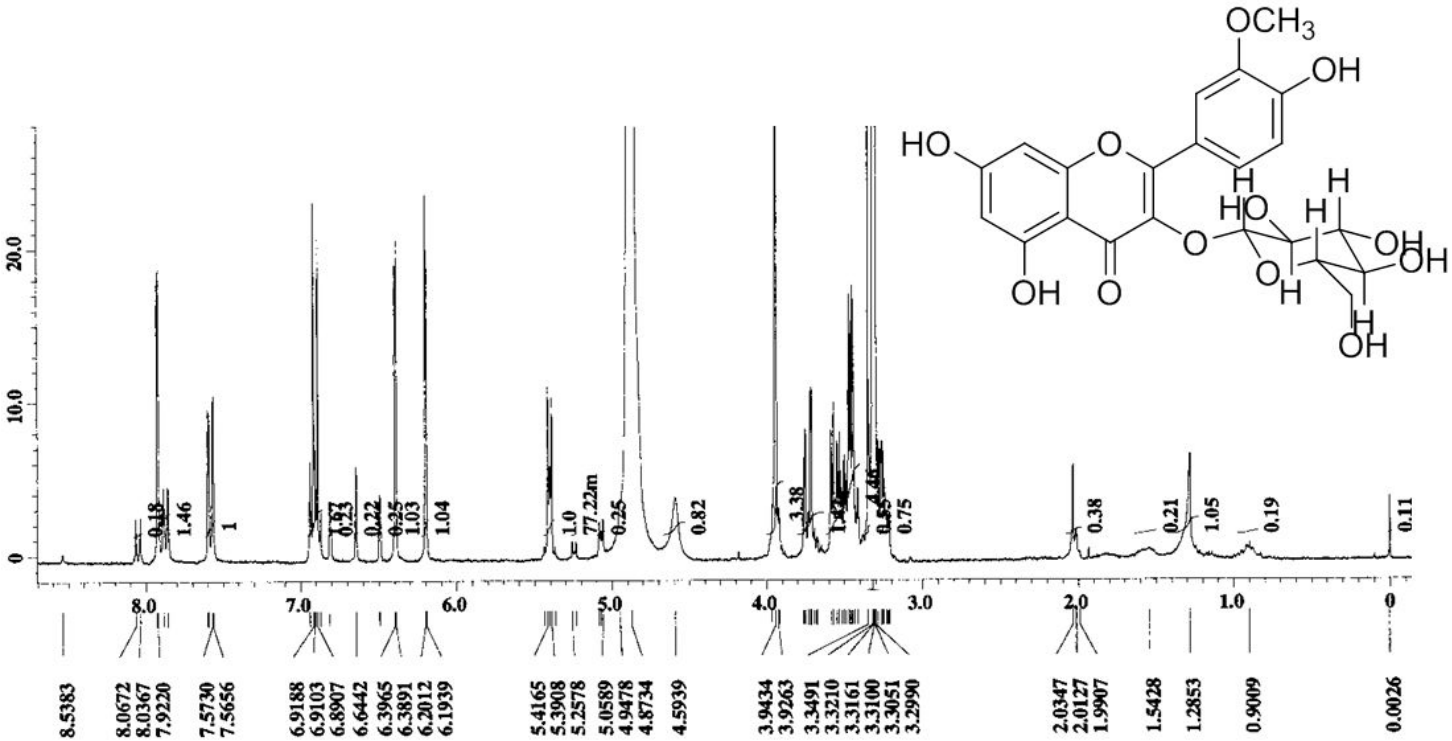


Fig. 74 ^{1}H-NMR spectrum of compound 30 (300MHz, CD_3OD)

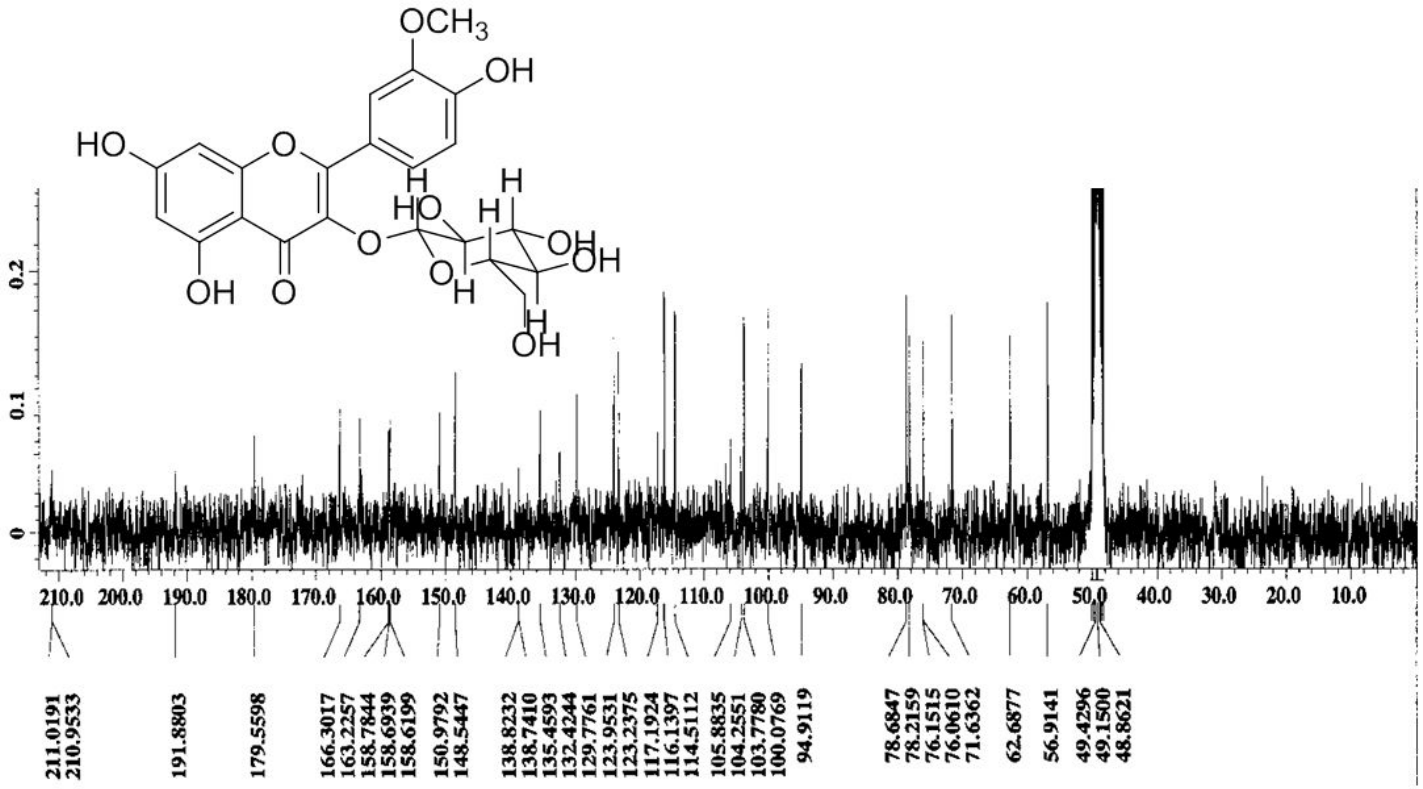


Fig. 75 ^{13}C-NMR spectrum of compound 30 (75MHz, CD_3OD)

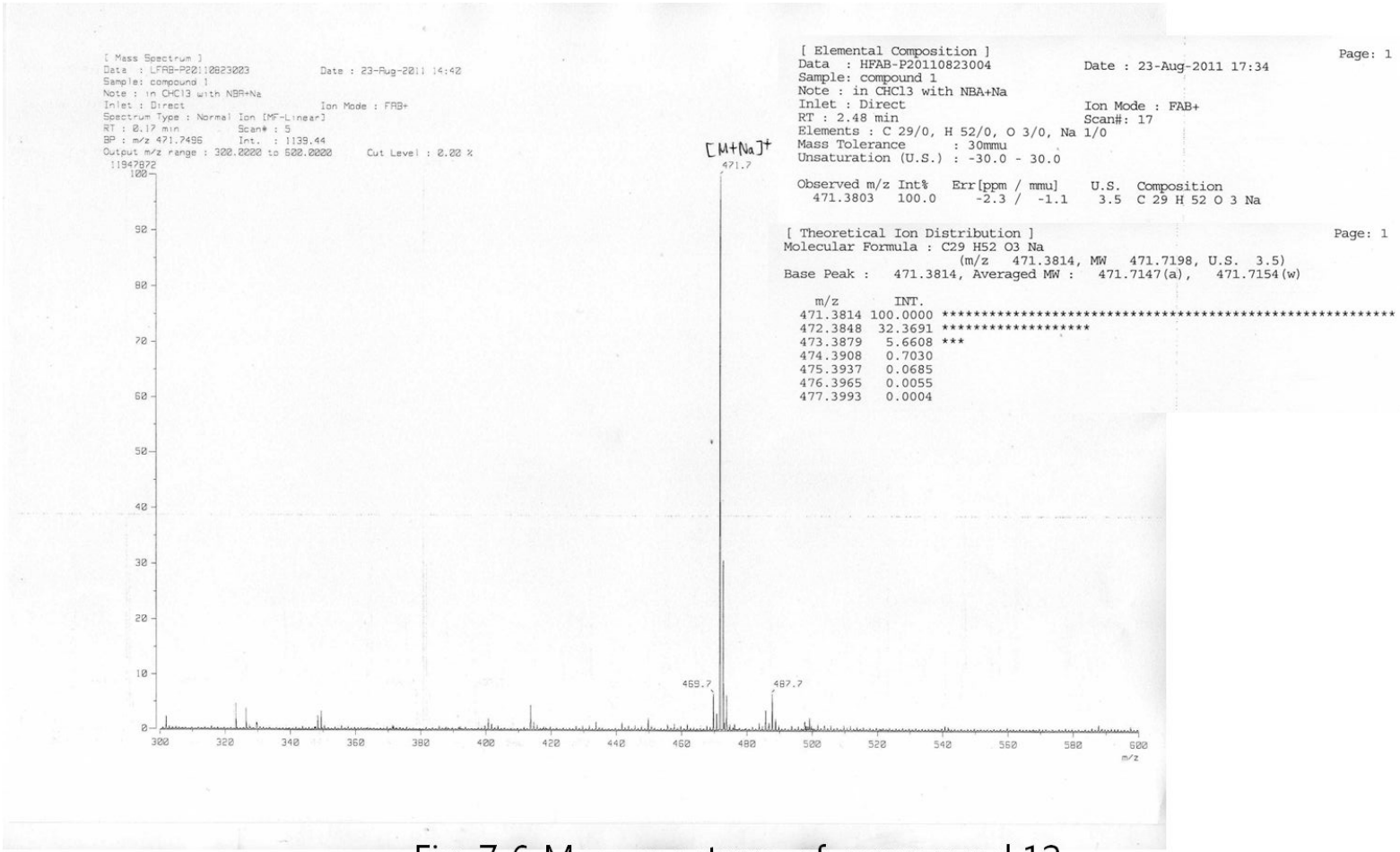


Fig. 7 6 Mass spectrum of compound 12

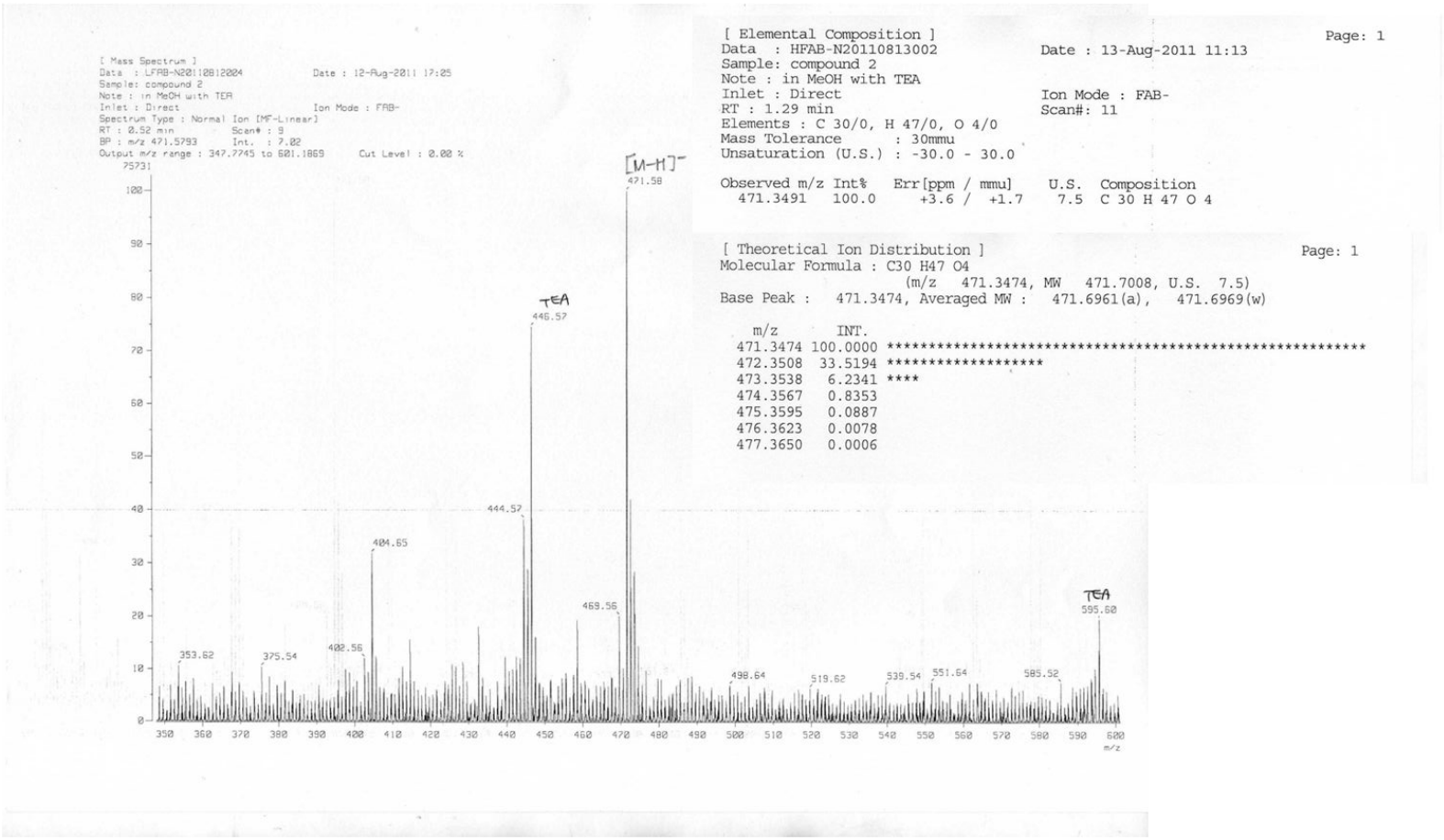


Fig. 7 7 Mass spectrum of compound 13

감사의 글

유학생활 5년 동안, 지도교수님 우은란 교수님의 세심한 지도하에 순리롭게 저의 대학원과정실험을 마치고 박사졸업논문을 쓰게 되었습니다. 그동안 교수님께서는 저한테 많은 지식을 가르쳐 주셨고 외국 유학생활이 쉽지 않다며 학습과 생활 방면에서 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 심사위원장 오원근 교수님과 심사위원 유진철, 이원재, 홍준희 교수님께도 감사의 뜻을 전합니다. 또한 대학원과정에 저한테 많은 지식을 가르쳐 주셨던 모든 교수님들께 감사의 뜻을 전하고 싶습니다. 특히 박사과정동안 구조분석에 있어서 저에게 많은 가르침과 조언을 주셨던 광주기초과학연구원의 박기덕 박사님께 감사드립니다.

그리고 우리 실험실 식구들 모두 그 동안 같이 있으면서 정이 많이 들었습니다. 지금은 안계시지만 우리 실험실 선배님 은진이 누나 타향에서 왔다고 실험실생활에 대해서 많은걸 가르쳐 주셨고 실험방법과 천연물연구에서 필요한 지식들을 많이 가르쳐 주셨습니다. 유학생활에 도움이 많이 돼 주신 선배님 그동안 고마웠습니다. 그리고 지은이 비록 후배이지만 실험실에 있는 동안 도움이 많이 됐다. 고마워. 또한 한국에서 알게 된 소중한 인연 BK 조교선생님 황유희씨, 김미진씨 감사드립니다. 마지막으로 후배 아련이 온지 얼마 안 되어 아직은 모르는 거 많고 힘들지만 열심히 배우고 연구한다면 좋은 결과가 있으리라고 믿는다.

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 김춘화씨 그동안 저와 함께 힘든 시기 보내줘서 고맙습니다.

2012년 6월 박사 학위를 마치며...

김청룡 올림