

## Betulafolianediol의 化學構造

池 亨 浚

Hyung-Joon Chi : The Chemical Structure of Betulafolianediol.

(Received November 12, 1973)

**Abstract**—A new dammarane-type triterpenoid, betulafolianediol,  $C_{30}H_{52}O_8$ , mp  $165^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$ , was isolated from the unsaponifiable fraction of leaves of *Betula latifolia* KOMAROV (Betulaceae). From the spectral data of the betulafolianediol and its derivatives, betulafolianediol monoacetate (II) and betulafolianediol monoketone, the structure of betulafolianediol was proved to be  $3\alpha, 25$ -dioxo-dammarane-20[S]→24[S]-epoxide.

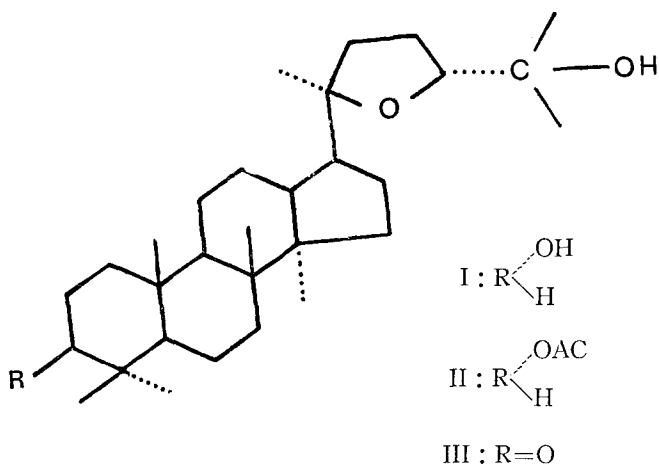
消炎, 抗류마치스, 利尿, 抗糖尿, 防腐藥 등으로 쓰이는 자작나무 *Betula latifolia* KOMAROV (Betulaceae) 葉의 triterperoid 成分을 檢索하여 Liebermann-Burchard 反應 陽性物質 5 種을 單離하고 物質 A (mp  $136^\circ$ ,  $C_{29}H_{50}O$ )는  $\beta$ -sitosterol, 物質 C (mp  $237^\circ$ ,  $C_{30}H_{52}O_4$ )는 betulatriterpene C, 物質 D (mp  $197^\circ$ ,  $C_{30}H_{50}O_3$ )는 betulafolientriol, 物質 E (mp  $121^\circ$ ,  $C_{30}H_{52}O_4$ )는 betulafolientetarol 로 各各 同定하여 報告한 바 있다<sup>1)</sup>.

本報에서는 化學組成  $C_{50}H_{52}O_3$  (I), mp  $165^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$  인 物質 B 의 化學構造를 究明하여 報告하고자 한다.

即, I 을 常法으로 acetyl 化하여 monoacetate (mp  $135^\circ$ ,  $C_{32}H_{54}O_4$ )를 얻고 또한 I 을 Sarett oxidation 하여 monoketone (mp  $155^\circ$ ,  $C_{30}H_{50}O_3$ )을 얻어 物質 B 와 그 誘導體의 spectral data 로부터 物質 B 는  $3\alpha, 25$ -dioxo-dammarane-20[S]→24[S]-epoxide 의 構造를 가진 新 tetracyclic triterpenoid 임이 밝혀졌으므로 betulafolianediol [I]이라 命名하였다.

I 은 Liebermann-Burchard 反應 陽性이고 Zimmermann 反應 陰性이다. IR spectra 에 있어서는  $3520\text{ cm}^{-1}$  에 水酸基,  $1135\text{ cm}^{-1}$  에 ether 吸收와  $1385\text{ cm}^{-1}$  에 geminal dimethyl 基에 依

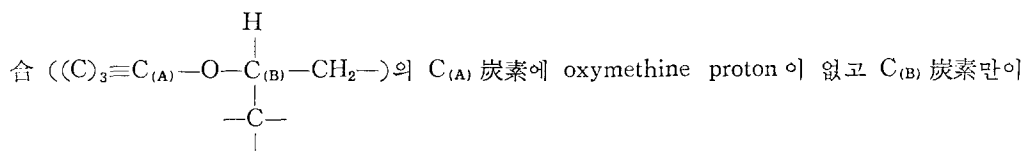
From the Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul, Korea.



한 分裂된 吸收가 나타날 뿐이며 그 以外の ir, uv, nmr spectra 의 所見에서 carbonyl function, carboxyl function 및 double bond function 이 나타나지 않으므로 그 不飽和度에 依하여 5 環性化合物임이 豫想된다.

I 의 nmr spectra 는 table I 에 表示한 바와 같이 8 個의 tertiary methyl proton 의 signal 이 singlet 로 나타나므로 triterpenoid 化合物로 推定되며 그中 3 個의 methyl proton 은 다른 signal 에 比하여 顯著히 低磁場으로 shift 되어 있는데 이와 같은 chemical shift 는 一般적으로  $\alpha$ -炭素에 酸素가 結合되어 있는 境遇에 나타난다. Triterpenoid 의 polycyclic ring 에 存在하는 angular methyl radical 의  $\alpha$ -炭素에 酸素가 結合되어 있는 構造는 實存하지 않으므로 環狀側鎖를 가진 tetracyclic triterpenoid 임을 推定할 수 있다. 따라서 顯著하게 低磁場으로 shift 된 3 個의 singlet methyl proton 은 側鎖에 由來된 것이라고 볼 수 있다.

2 個의 oxymethine proton signal 中  $\delta$  3.38(1H, triplet,  $J=3.0$  cps)은 acetyl 化와 Sarett 酸化에 依하여 變化를 받으나  $\delta$  3.73(1H, triplet,  $J=7.0$  cps)은 變移되지 않고 있으므로 cyclic ether 側鎖中의 etheric oxymethine proton 임을 意味하며 이것은 4 置換炭素와 methylene 炭素의 中間에 位置한다. 이와 같은 oxymethine proton 이 1 個만이 存在한다는 것은 ether 結合



oxymethine proton 을 所有하고 있음을 意味하고 있다. 따라서 I 은 cyclic ether 側鎖를 가진 tetracyclic triterpenoid 에 歸屬된다.

I 의 酸化生成物인 betulafoliatediol monoketone(III)이 Zimmermann 反應 陽性임으로<sup>2)</sup>

I의 secondary alcohol 1個는 A環의 3位炭素에 結合된 것이다.<sup>3)</sup> I의 nmr spectra에서 1個의 secondary alcoholic oxymethine proton과 1個의 etheric oxymethine proton이 있는데 反하여  $\delta$  1.97(2H, singlet, deuterated)에는 2個의 hydroxyl proton signal이 觀察되므로 1個의 secondary hydroxyl radical 以外에 1個의 tertiary hydroxyl radical이 存在한다는 것이 證明된다. 또한 I의 acetyl化生成物인 betulafoliatediol monoacetate(II)와 III의 nmr spectra에 있어서도 各各  $\delta$  2.09(1H, singlet)와  $\delta$  2.19(1H, singlet)에서 tertiary hydroxyl radical의 signal이 觀察되므로 I에는 tertiary hydroxyl radical이 存在한다는 것이 分明하다.

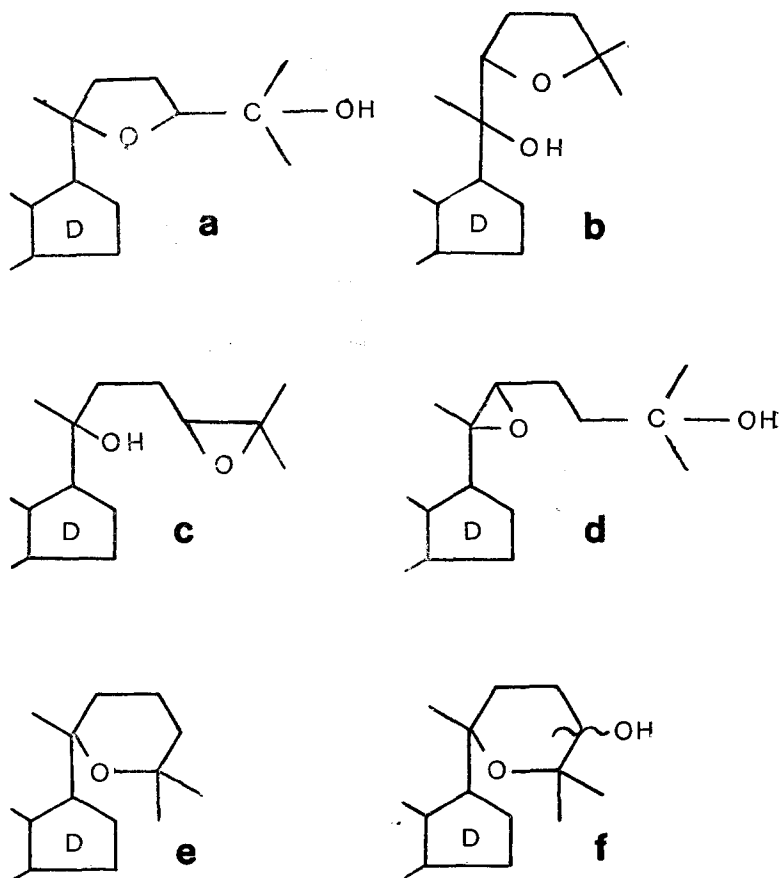
Table I—Nuclear magnetic resonance absorption of betulafoliatediol, and its derivatives, and related compounds.

Compounds	4 $\alpha$ CH <sub>3</sub>	4 $\beta$ CH <sub>3</sub>	10 $\beta$ CH <sub>3</sub>	8 $\beta$ CH <sub>3</sub>	14 $\alpha$ CH <sub>3</sub>	21 CH <sub>3</sub>	25 gem. di-CH <sub>3</sub>	3 $\alpha$ H	24 H	3 $\beta$ H	2 H
Betulafoliatediol	0.83	0.86	0.94	0.96	0.89	1.21	1.13	—	3.73	3.38	—
Betulafoliatediol monoacetate	0.83	0.86	0.92	0.97	0.89	1.21	1.12 1.13	—	3.73	4.63	—
Betulafoliatediol monoketone	0.89	0.93	1.03	1.07	0.99	1.20	1.12 1.13	—	3.73	—	2.45
Ocotillol <sup>4)</sup>	0.78	0.85	0.97	0.97	0.87	1.21	1.12	3.18	3.73	—	—
Ocotillol monoacetate <sup>4)</sup>	0.87	0.87	0.87	0.96	0.87	1.21	1.12	4.50	3.73	—	—
Kapurolo <sup>9)</sup>	0.75	0.82	0.94	0.94	0.85	1.46	1.10 1.16	3.10	3.68	—	—
Kapurolo monoacetate <sup>9)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	4.44	—	—	—
Kapurone <sup>9)</sup>	0.86	0.92	0.97	1.01	1.05	1.16	1.08 1.12	—	3.68	—	2.42

Chemical shifts are given in p.p.m. from tetramethylsilane(=0) for deuteriochloroform solutions. The values for these compounds are the same ( $\pm 0.01$  p.p.m.) as those shown in references 4 and 9; Direct assignment for the location of methyl function was not conducted.

Tetracyclic triterpenoid의 側鎖에서 由來되었다고 볼 수 있는 3個의 singlet methyl proton이 顯著히 低磁場으로 shift된 事實을 說明할 수 있는 部分構造(a—f) 중에서 部分構造 e는 etheric oxymethine proton이 存在하지 않으므로 于先으로 排除된다. 따라서 側鎖中에 1個의 酸素가 包含된 部分構造는 생각할 수 없다.

部分構造 f는 2個의 酸素에 依하여 shift된 3個의 低磁場의 methyl radical과 oxymethine proton에 關한 問題를 解決할 수 있으나 secondary alcohol 1個는 tetracyclic nucleus의 3位炭素에 結合되어 있음이 이미 밝혀졌으므로 亦是 排除된다. 따라서 側鎖에 1個의 tertiary alcohol radical의 存在를 假定하지 않고서는 上述한 nmr signal의 特徵을 說明할 수 없다. 1個의 etheric oxymethine proton과 1個의 tertiary hydroxyl radical에 依하여 위의 nmr spectra의 特徵인 signal을 說明할 수 있고 生合成的인 知見과도 合致되는 部分構造는 a,

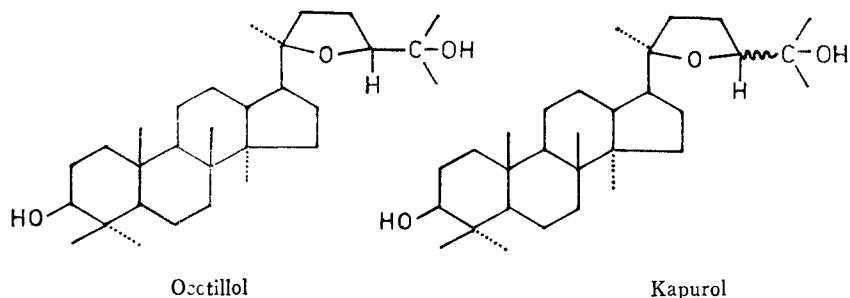


**b, c, d**의 4種만이 存在可能하다. 部分構造 **c**와 **d**는 不安定한 3員環狀의 epoxide 構造이므로 酸處理에<sup>4)</sup> 依하여 쉽게 開環된다는 것은 잘 알려진 事實이다. 또한 部分構造 **b**는 20位炭素에 遊離水酸基를 가진 構造로서 이와 같은 物質을 酸處理할 것 같으면 20位炭素와 17位炭素 사이에서 脫水되어 不飽和化合物을 生成한다는 事實도 報告되어있다.<sup>5)</sup> 그러나 **I**을 酸處理하였을때 強力히 抵抗하는 實驗結果로 보아 **I**의 側鎖는 部分構造 **a**만이 可能한 것 이라고 思料된다.

**I**의 tetracycle 部分의 炭素骨格構造를 推定하기 위하여 지금까지 *Betula*屬植物에서 發見된 triterpenoid 들<sup>1)</sup>에 關하여 生合成的인 面을 考察하여 볼 것 같으면 tetracyclic triterpenoid 들은 全部 dammarane 系에 屬하며 pentacyclic terpenoid 의 하나인 lupane 系化合物들도 A, B, C, D 環까지는 dammarane 系骨格과 同一한 化學構造를 取하고있다.<sup>6-8)</sup> 著者が 單離한

betulatriterpene-C( $C_{30}H_{52}O_4$ )도 **I**에 對한 推定骨格과 同一한 炭素骨格을 가진 化合物로서 다만 12位炭素에 1個의 水酸基가 存在하는데 差異가 있을 뿐이다. 따라서 **I**은 dammarane 系의 炭素骨格을 가지고 있을 可能性이 크다.

Dammarane 系의 化合物中 **I**의 推定構造式 3,25-dioxy-dammarane-20→24-epoxide 와 同一한 平面構造를 가진 것으로 알려져 있는 ocotillol<sup>4,8)</sup> 및 kapurol<sup>9)</sup>과의 關係를 밝히기 위하여 그 立體構造를 對比하여 보면 다음과 같다.



**I**의 ir spectra 에 있어서  $1065\text{ cm}^{-1}$ 의 吸收는 **II**와 **III**의 ir spectra 에서는 消失되었으므로 3位炭素에서  $\alpha$ -水酸基(axial)의 構造를 意味하며 **I**과 **II**의 nmr spectra 에서 secondary alcoholic oxymethine proton 에 依한 signal 이 3位炭素에서  $\beta$ -水酸基로 結合되어 있는 것으로 알려진 ocotillol 및 kapurol 의 oxymethine proton 및 이들의 acetyl 化合物이 나타내는 oxymethine proton 의 signal 에 比하여 低磁場으로 shift 된 點은 **I**의 3位炭素에 結合된 水酸基가  $\alpha$ (axial)結合을 하고 있음을 立證한다.<sup>10)</sup> 따라서 **I**의 酸化生成物인 **III**이 ocotillone 및 kapurone 과 그 理化學的性狀이 合致되지 않는 것은 當然한 것이다.

**I**과 ocotillol 및 kapurol 과의 相互關係를 밝히기 위하여서는 3位炭素의 立體配位 뿐만 아니라 20位와 24位의 不齊炭素의 立體配位도 究明되어야 함을 알 수 있다. 이들의 立體構造를 밝히기 위하여서 **I**, **II**, **III**의 nmr spectra 의 methyl proton 의 chemical shift 를 ocotillol 및 kapurol 의 methyl proton signal 과 比較하였다. Table I 에 表示한 바와 같이 **I**과 ocotillol 은  $4\alpha$ -methyl proton 으로 推定되어지는 1個의 methyl 基를 除外하고서는 相互間에 그 chemical shift 가 대단히 近似하다. 이와 같은 事實은 **I**이 dammarane 骨格을 갖는다는 것을 立證할 수 있으며  $4\alpha$ -methyl proton 의 chemical shift 의 顯著한 差異는 3位炭素의 水酸基의 立體配位差에 基因한다고 推定된다. **I**, **II**, **III**의 21位炭素에 結合된 methyl proton 은 그 signal 이  $\delta$  1.20~1.21 에 나타나고 있는데 이는  $C_{(20)}[R]$ 인 kapurol(3 $\beta$ ,25-dioxy-dammarane-20 [R]→24[x]-epoxide)보다는  $C_{(20)}[S]$ 인 ocotillol(3 $\beta$ ,25-dioxy-dammarane 20 [S]→24[R]-epoxide)과 대단히 近似하므로 **I**의 20位炭素는 S型配座를 取하고 있다고 推定할 수 있다. 이는 Betula 屬植物에서 單離된 dammarane 系의 化合物들이 全部 20[S]型임을 勘案할 때 **I**도 그 例外는 되지 않을 것이다. 한편 E.M. Warnhoff 와 C.M.M. Halls<sup>4)</sup>

에 의하여 ocotillol의  $C_{(25)}$ -geminal dimethyl proton의 signal이分裂되지 않는데反하여 ocotillol의  $C_{(24)}$ -epimer ([S]form)는 이 signal이分裂된다고報告한 바 있다. 따라서 II는 이 signal이分裂되어 있으므로 이와 같은類例에 의하여 I의 24位炭素는 [S]型結合임을推定할 수 있다.

以上과 같은 諸理化學的 性狀에 의하여 物質 B의 化學構造를 推定한 바 I은 ocotillol 및 kapurol과 平面構造는 同一하나 그 立體構造가 다른 新 tetracyclic triterpenoid임이 밝혀졌으므로 betulafoliatediol (I)이라 命名하고 그 全構造는  $3\alpha, 25$ -dioxo-dammarane-20[S] $\rightarrow$ 24[S]-epoxide로 決定하였다.

### 實 驗\*

抽出과 單離—前報에서<sup>1)</sup>와 같이 자작나무葉의 MeOH抽出液을 處理하여 얻은 橙黃色의 不鹼化部를 MeOH과 petroleum ether 混合液에 溶解시키고 適量의 蒸溜水를 加하여 分離된 petroleum ether層을 取하고 MeOH性水層을 petroleum ether로 反復抽出하였다. Petroleum ether層을 濃縮하여(約 60 g) silica gel 60(0.063mm, E. Merck) 600 g을 充填한 內徑 5 cm, 길이 100 cm의 column에 層積하여 다음과 같은 溶離液을 써서 column chromatography하여 各 物質을 單離하였다. 溶離液은 benzene-ethylacetate(8 : 2), benzene-ethylacetate(7 : 3), benzene-ethylacetate(5 : 5)를 順次的으로 써서 溶出시켰다. 各 fraction은 어느 것이나 20 ml씩 分取하여 分割하였다. Fr. 1~65에서  $\beta$ -sitosterol( $C_{29}H_{50}O$ )을 Fr. 66~82에서 物質 B( $C_{30}H_{52}O_3$ ), Fr. 83~120에서 betulatriterpene-C( $C_{30}H_{52}O_4$ )<sup>11)</sup>, Fr. 121~175에서 betulafolienetriol( $C_{30}H_{52}O_3$ )<sup>12)</sup>, Fr. 176~260에서 betulafolienetetrol( $C_{30}H_{52}O_4$ )<sup>12)</sup>를 各各 單離하고 既知物質은 標品과 比較同定하였다.

**Betulafoliatediol(I)**—Fr. 66~82의 溶離液에서 生成된 粗結晶을 ethylacetate로 再結晶하여 mp 165–166°,  $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$  ( $c=4$ , in  $CHCl_3$ )의 白色板狀結晶 5 g을 얻었다. 이 物質은 Liebermann-Burchard反應 陽性이고 Zimmermann反應 陰性이며 periodic acid oxidation과 osmium tetroid oxidation에 酸化받지 않는다.

*Anal.* Calcd. for  $C_{30}H_{52}O_3$ : C, 78.20; H, 11.38. Found: C, 78.34; H, 11.26.

ir.  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$   $cm^{-1}$ : 3520(-OH); 1385(CH); 1135(C—O—C); 1065(C—O). nmr. (in  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.83(3H, s,  $CH_3$ ); 0.85(3H, s,  $CH_3$ ); 0.89(3H, s,  $CH_3$ ); 0.94(3H, s,  $CH_3$ ); 0.96(3H, s,  $CH_3$ ); 1.12(3H, s, *gem. di-CH\_3*); 1.21(3H, s,  $CH_3$ ); 3.38 (1H, t,  $J=3.0$ ,  $3\alpha-CH_2O-$ ); 3.73(1H, t,  $J=7.0$ ,  $C_{(24)}-CH_2O-$ ).

\* 本實驗에 있어서 融點은 Mitamura의 微量融點測定裝置로 測定하고 測定値는 補正하지 않았다. IR은 Japan Spectroscopic의 IR-S型을 써서 KBr-disk로 測定하였다. NMR은 JEOL의 JEM-3H-60型과 Varian의 HA-100型을 使用하여  $CDCl_3$ 溶液에서 測定하였다. 旋光度는 Shimadzu의 Spectrophotometer QV-50型의 Polarization裝置를 使用하고 溶媒는  $CHCl_3$ 에서 測定하였다.

**Betulafolianediol monoacetate(II)의 합성**—Betulafolianediol 1 g 을 無水pyridine 10 ml 에 溶解 시키고 無水醋酸 5 ml 를 加하여 封管하고 水浴中에서 3 時間 加熱反應시켰다.<sup>13,14</sup> 反應液을 氷水中에 注加하여 生成된 白色沈澱을 濾取하고 內徑 1.5 cm, 길이 30 cm 의 column (silica gel 60, benzene: ethylacetate=20:1)에서 chromatography 하여 精製하였다. 溶離液에 析出된 粗結晶을 petroleum ether 로 再結晶하여 mp 135°의 白色針狀結晶 800 mg 을 얻었다. 이 物質의 acetyl 價를 測定하기 위하여 試料 213 mg 을 0.2N-NaOH 15 ml, EtOH 20 ml 에 溶解시켜 48時間 水浴中에서 加水分解하여 反應液을 1/10 N-HCl로 逆滴定하여 酸의 消費量에 依하여 計算한 바 acetyl 價는 1 임을 알았다.<sup>15)</sup> [control: 29.4 ml; sample: 24.5 ml 1/10 N-HCl]

*Anal.* Calcd. for  $C_{32}H_{54}O_4$ : C, 76.44; H, 10.83. Found: C, 76.20; H, 10.98.

ir.  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3520(-OH); 1740(C=O). nmr. (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.83(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 0.86(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 0.89(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 0.92(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 0.97(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.12(3H, s, *gem. di-CH}\_3*); 1.13(3H, s, *gem. di-CH}\_3*); 1.20(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 3.73(1H, t,  $J=7.0$ ,  $\text{C}_{(24)}\text{-CH}_2\text{O-}$ ); 4.63(1H, t,  $J=3.0$ ,  $3\alpha\text{-CH}_2\text{O-}$ ); 2.09(1H, s, -OH).

**Betulafolianediol monoketone(III)의 합성**—Betulafolianediol 1 g 을 無水pyridine 15ml에 溶解시키고 無水 pyridine 10 ml 에 無水크롬酸 1 g 을 少量씩 冷却하면서 加하여 調製한 pyridine-chromic trioxide complex 를<sup>16,17)</sup> 써서 室溫(20°C)에서 24 時間 反應시켰다. 反應液에 dichloromethane-ether 混液 300 ml 를 注加하여 反應을 終結시키고 過量の complex 를 glass filter 로 濾過하여 不溶物을 除去한 濾液을 蒸溜水로 洗滌하고 無水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 脫水한 後 濃縮하였다. 反應生成物을 內徑 1.5 cm, 길이 30 cm 의 column(silica gel 60, benzene)에서 chromatography 하여 精製하였다. 溶離液에 析出した 粗結晶을 ether 로 再結晶하여 mp 155—156°의 白色針狀結晶 750 mg 을 얻었다. 이 物質은 Zimmermann反應 陽性이다.

*Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ : C, 78.55; H, 10.99. Found: C, 78.50; H, 10.69.

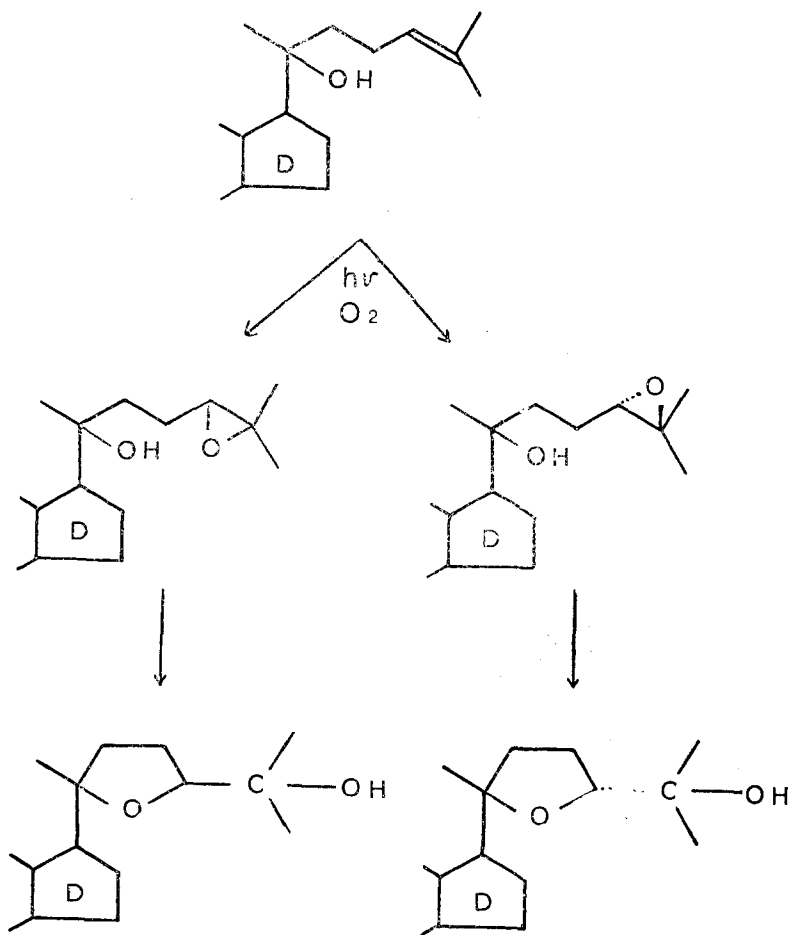
ir.  $\nu_{\text{Max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3520(-OH); 1710(C=O); 1420( $\text{CH}_2$ -adjacent to carbonyl). nmr. (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.89(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 0.93(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 0.99(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.03(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.07(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.12(3H, s, *gem. di-CH}\_3*); 1.13(3H, s, *gem. di-CH}\_3*); 1.20(3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 2.45 (2H, m, AB part of  $\text{ABX}_2$ ); 3.73(1H, t,  $\text{C}_{(24)}\text{-CH}_2\text{O-}$ ); 2.19(1H, s, -OH).

**Betulafolianediol(I)의 酸處理**<sup>4,5)</sup>—Betulafolianediol 300 mg 을 MeOH 3 ml 에 溶解시키고 10%- $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 ml 를 加하여 封管하고 5 時間 沸騰水浴中에서 反應시켰다. 反應液을  $\text{NaHCO}_3$  로 中和하여 ether 로 抽出한 다음 常法에 따라 tlc 로 比較하였던바 I은 酸에 依하여 變化되지 않았음을 알수 있었다.

## 考 察

Betulafoliatediol (I) 의 推定化學構造式은 ocotillol 과 對比하여 3位炭素와 24位炭素에서 double-epimer 關係에 있는 化合物로 思料된다. 따라서 I의 酸化生成物인 monoketone(III)이 ocotillone 과 그 理化學的性狀이 合致되지 않는 것은 妥當하다.

I의 構造에 있어서 側鎖의 cyclic ether 構造는 다음에 表示한 바와 같은 mechanism 에 依한 光化學反應으로 生成되는 것으로 알려져 있다.<sup>18)</sup>



이와 같은 經路를 參酌하여 볼 때 著者が 單離한 betulafoliatediol 의 cyclic ether side chain은 betulafolienetriol 및 betulafolienetetrol 의 側鎖가 I의 側鎖의 前驅體에 該當하는 것이라고 볼 수 있으며 Betula 屬植物이 高山性이며 陽地植物임을 考慮할 때 이 屬植物의 生理生態學的인 面을 關聯시켜 보면 興味있는 問題가 될 것이다.



## 結 論

1. 차작나무 *Betula latifolia* KOMAROV(Betulaceae)의 新鮮葉에서  $\beta$ -sitosterol 과 triterpenoid 化合物로서 betulatriterpene-C, betulafolienetriol, betulafolienetetrol 以外에 化學組成  $C_{30}H_{52}O_3$ (I), mp 165—166°의 dammarane triterpenoid 를 單離하였다.

2. I 은 acetyl 化에 依하여 monoacetate(II),  $C_{32}H_{54}O_4$ , mp 135—138°와 Sarett 酸化에 依하여 monoketone(III),  $C_{30}H_{50}O_3$ , mp 155—156°을 生成하며 I 과 그 誘導體 II, III 의 nmr 및 ir spectra 와 이들의 諸理化學的의 性狀에 依하여 그 化學構造를 究명한 바 I 은 3 $\alpha$ , 25-dioxy-dammarane-20[S]→24[S]-epoxide 의 立體構造를 갖는 新 tetracyclic triterpenoid 임이 밝혀졌으므로 betulafolienediol 이라 命名하고 I 과 같은 化學構造式을 提示하였다.

本研究를 遂行함에 있어서 始終 指導하여 주신 서울大學校 生藥研究所長 禹麟根教授와 韓秉勳助教授에 對해 深謝하며 實驗에 助力하여준 韓龍男碩士와 元素分析, nmr, mass spectra 의 一部를 測定하는데 諸般 便宜를 提供하여 주신 日本 京都大學 藥學部 木島正夫教授와 機器分析室의 諸位에게 感謝드립니다.

## 文 獻

1. B.H. Han, H.J. Chi and Y.N. Han, *Kor. J. Pharmacog.*, **4**, 167 (1973)
2. R. Zimmermann, *Z. Physiol.*, **300**, 141 (1955)
3. D.H.R. Barton, P. de Mayo, *J. Chem. Soc.*, **1954**, p-887
4. E.W. Warnhoff and C.M.M. Halls, *Canad. J. Chem.*, **43**, 3311 (1965)
5. O. Tanaka, M. Nagai, T. Ohsawa, K. Kawai and S. Shibata, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1204 (1972)
6. E. Mincioni, C. Javarone and S. Corsano, *Chem. Abst.*, **70**, 78191 C (1969)
7. B.O. Lindgren, C.M. Svahn, *Acta. Chem. Scand.*, **20**, 1720 (1966)
8. X.A. Dominguez, R. Carrero, R. Gonzalez, P. Rojas and R. Ketcham, *Chem. Ind.*, **1967**, p-2147
9. Y. Hirose, T. Yanagawa, Y. Sayama, T. Igarashi and T. Nakatsuka, *Mokuzai Gakkaishi(J. Japan. Wood Research Soc.)* **14**, 59 (1968); Y. Hirose, T. Yanagawa and T. Nakatsuka, *Ibid.*, **14**, 59 (1968)
10. R.M. Silverstein and G.C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York (1967)
11. M. Nagai, N. Tanaka, S. Shibata and O. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, p-4239
12. F.G. Fischer and N. Seiler, *Liebigs Ann. Chem.*, **626**, 185 (1959)
13. M. Sorkin and T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta.*, **28**, 875 (1945)
14. L.F. Fiescher and S. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3938 (1949)
15. G. Klein, *Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. I.* Julius Supringer (1931)
16. H. Mori, K. Shibata, K. Tsuneda and M. Sawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 2416 (1968)
17. G.I. Poos, G.E. Arth, R.E. Beyler and L.H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 422 (1953)
18. D. Shienthong, A. Verasarn, P. NaNonggai-Suwanrath and E.W. Warnhoff, *Tetrahedron*, **21**, 917 (1965)