

AMYRIN系 化合物의 ^{13}C -NMR SPECTROSCOPY

姜 三 植

서울대학교 生藥研究所

^{13}C -NMR Spectroscopy of Amyrins

Sam Sik Kang

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Seoul 110, Korea

Abstract—The ^{13}C -NMR chemical shifts of amyryns and their derivatives published up to an early spring of 1987 are listed and a number of methods for signal assignment are explained. A list of 214 amyryns, the ^{13}C -NMR chemical shifts of which have been assigned, is included.

Pentacyclic triterpenoid中에서 植物에 가장 많이 存在하는 化合物은 α -(ursane) 및 β -amyryn (oleanane)系 化合物이다. 이中에도 β -amyryn系는 pentacyclic triterpenoid의 주종을 이루고 있는 化合物群이며 이들은 여러가지 다양한 生理活性을 나타내고 있으므로 現在 의약품으로써도 중요한 일부분을 차지하고 있다. 이들 amyryn계 化合物들은 다른 化合物과 마찬가지로 遊離상태로, 또는 糖과 結合된 saponin의 형태로 存在하며 이들의 化學構造 決定은 주로 化學的 및 spectral data를 종합하여 決定하고 있다. 그러나 化學的 方法은 多量의 物質이 必要하며 미량함유된 成分에 對해서는 이 方法은 적용하기 힘들다. 多幸히 최근에 測定機器 및 spectroscopy의 발달로 인하여 現在는 微量으로도 그 化學構造를 究明할 수 있는 단계에 와 있다. 그中에도 특히 超傳導 FT NMR spectrometer를 利用하면 짧은 時間內 微量의 成分도 그 化學構造를 決定할 수 있다. 특히 ^{13}C -NMR spectroscopy는 이들 化合物의 化學構造 決定에 결정적 수단을 제공한다. 1974年 Lewis等¹⁾이 최초로 數種의 olean-12-enes 및 urs-12-enes系 化合物의 一部炭素($\text{C}_{12,13}$ 및 hydroxylated carbons)에 對하여 chemical shift를 assignment한 것을 시작으로 Knight²⁾ 및 Tori等³⁾이 최초로 이 계통에 속하는 數種의 化合物에 對하여 各 炭素의 chemical shift를 完全

히 assignment하여 報告하였다. 現在는 通常的인 方法으로 이 ^{13}C -NMR spectroscopy가 이들 계열의 化合物의 構造決定에 利用되고 있는 實情이다. 1979年 Wehrli等⁴⁾이 처음으로 25種의 amyryn系 化合物에 對해서 review를 發表하였다. 著者는 1974년부터 1987年初까지 發表된 oleanane系 및 ursane系 化合物의 ^{13}C -NMR spectroscopy에 관한 論文을 종합하여 報告하고자 한다.

1. Signal assignment 方法

Amyryn系 化合物의 ^{13}C -NMR spectrum은 coupling에 기인하는 overlapping을 피하기 위하여 proton noise decoupling下에서 測定하는 것이 常例다. 여기에 일반적으로 알려진 chemical shift rule 즉 hydroxyl substitution shifts^{5,7)}, acylation shifts, steric γ , δ effects⁶⁻⁸⁾ 등을 導入하여 各 carbon의 chemical shift를 assignment한다. 추가적으로 원래 化合物에 對하여 酸化, 還元, acylation같은 化學反應을 실시하여 얻은 유도체들의 spectrum을 얻고 이들의 chemical shift變化를 原物質의 그것과 比較 檢討한다. 또 SFORD(single frequency off-resonance decoupling)^{3,9)} 및 NORD (Noise off-resonance decoupling)^{3,10)}, proton selective decoupling¹¹⁾ 등을 실시하여 各 carbon의 chemical shift를 assignment하였으나 現在는

새로운 방법, 즉 APT(attached proton test)¹²⁾, INEPT(insensitive nuclei enhanced by polarization transfer)^{13,14)}, DEPT(distortionless enhancement by polarization transfer)¹⁵⁾, *J*-coupled spin echoes¹⁶⁾ 방법 등을 사용하여 각각의 carbon에 대하여 그 type(nonprotonated C, CH, CH₂, CH₃)를 결정할 수 있으며 여기에 2D-spectroscopy(homo 및 hetero)¹⁷⁾ 방법을 실시하여 간단하고 정확하게 각 carbon의 chemical shift를 assignment할 수 있게 되었다.

2. 溶媒效果

一般的으로 酸化가 조금된 amyirin系 化合物은 CDCl₃에 잘 溶解하나 酸化가 많이된 化合物은 極性이 증가하여 CDCl₃에 不溶이므로 이를 使用할 수 없다. 따라서 이 경우 이들 化合物을 methylation 또는 acetylation시켜 얻은 유도체들을 利用하거나, 측정용매를 DMSO-*d*₆ 또는 pyridine-*d*₅같은 極性溶媒를 使用한다. Pyridine-*d*₅를 使用하는 경우 Table I에서 보는바와 같이 이들 化合物中에 있는 酸素官능기에 pyridine分子가 配位되기 쉬워 이 pyridine分子의 環電流等에 依한 영향때문에 pyridine induced shift^{18,19)}가 일어나서 산소官능기 부근의 炭素의 chemical shift가 CDCl₃中에서 測定한것 보다도 upfield shift가 일어난다.

一般的인 傾向은 산소官능기가 있는 炭素의 chemical shift는 0.6~0.9 ppm upfield shift되나 그밖의 炭素는 0~0.9 ppm downfield shift된다. 따라서 構造와 chemical shift의 變化같은 상관 관계를 알아볼 때 등은 모든 sample을 똑같은 測定溶媒를 使用하여 測定한 후 chemical shift 값을 比較하는 것이 필요하며 amyirin系 化合物의 ¹³C-NMR 測定時에는 주로 溶媒 peak의 장애를 덜 받는 CDCl₃ 및 pyridine-*d*₅를 많이 使用하고 있다.

3. ¹³C-NMR spectral analysis of amyirins

3.1. Olean-12-enes 및 Urs-12-enes

Amyrin group은 크게 β-amyrin(3) 및 α-amy-

Table I. ¹³C-NMR chemical shifts of 1 and 2 in pyridine-*d*₅ and CDCl₃ solutions

Carbon	1			2		
	pyridine- <i>d</i> ₅	CDCl ₃	Δ	pyridine- <i>d</i> ₅	CDCl ₃	Δ
C-1	39.3	38.9	0.4	39.7	39.2	0.5
C-2	28.2	27.6	0.6	28.1	27.2	0.9
C-3	78.6	79.2	-0.6	77.9	78.9	-1.0
C-4	39.3	38.9	0.4	39.7	39.2	0.5
C-5	56.2	55.7	0.5	55.3	55.0	0.3
C-6	19.0	18.6	0.4	17.9	17.5	0.4
C-7	33.0	33.1	-0.1	33.0	32.8	0.2
C-8	40.1	39.7	0.4	43.5	43.3	0.2
C-9	48.4	48.1	0.3	62.2	61.8	0.4
C-10	37.7	37.4	0.3	37.6	37.1	0.5
C-11	23.9	23.7	0.2	199.5	200.4	-0.9
C-12	123.0	122.7	0.3	128.6	128.5	0.1
C-13	144.4	144.1	0.3	169.5	169.4	0.1
C-14	42.2	42.1	0.1	45.5	45.5	0
C-15	28.4	28.1	0.3	26.6	26.5	0.1
C-16	23.9	23.5	0.4	26.8	26.5	0.3
C-17	47.3	47.1	0.2	32.1	31.9	0.2
C-18	42.2	41.8	0.4	48.7	48.3	0.4
C-19	46.5	46.3	0.2	41.7	41.0	0.7
C-20	30.9	30.8	0.1	44.0	43.8	0.2
C-21	34.4	34.2	0.2	31.6	31.0	0.6
C-22	33.0	32.7	0.3	38.4	37.8	0.6
C-23	28.8	28.3	0.5	28.7	28.4	0.3
C-24	16.3	15.6	0.7	16.5	15.6	0.9
C-25	15.6	15.4	0.2	16.8	16.4	0.4
C-26	17.3	17.1	0.2	18.8	18.7	0.1
C-27	26.1	26.1	0	23.5	23.4	0.1
C-28	177.8	178.1	0.7	28.7	28.4	0.3
C-29	33.5	33.1	0.4	28.7	28.6	0.1
C-30	23.9	23.7	0.2	179.0	181.5	-2.5
OCH ₃	51.3	51.3	0			

1; methyl oleanolate (methyl 3β-hydroxyolean-12-en-28-oate)²⁰⁾

2; 3β-hydroxy-11-oxoolean-12-en-30-oic acid (glycyrrhetic acid)¹⁹⁾

rin(4)系로 분류한다. 이 두 group은 모두 A~E의 5개의 環으로 구성되어 있으며(Fig. 1) 一般的으로 D環까지는 서로의 conformation이 同一하나 E環은 다르다. 즉 β-amyrin系는 chair conformation을 가지나 α-amyrin系는 twist con-

Table II. ^{13}C -NMR spectral data for 3, 4, 5, 6 and 7

Carbon	3	4	5*	6	7
C-1	38.7	38.9	39.0	38.7	38.8
C-2	27.3	27.3	28.1	23.5	27.3
C-3	78.9	78.9	78.2	79.0	78.8
C-4	38.8	38.8	39.4	39.6	38.8
C-5	55.3	55.3	55.9	52.7	55.4
C-6	18.4	18.4	18.8	18.3	18.4
C-7	32.8	33.1	33.3	33.0	33.0
C-8	38.8	40.1	39.8	39.1	39.6
C-9	47.7	47.8	48.2	47.6	47.5
C-10	37.0	36.9	37.5	36.7	37.0
C-11	23.6	23.4	23.8	23.7	23.3
C-12	121.8	124.5	122.7	125.8	125.5
C-13	145.1	139.6	145.0	138.0	138.0
C-14	41.8	42.2	42.2	42.0	42.0
C-15	26.2	26.7	28.4	29.4	28.2
C-16	27.0	28.2	23.8	23.3	24.3
C-17	32.5	33.8	46.7	47.9	48.1
C-18	47.4	59.2	42.1	55.3	52.8
C-19	46.9	39.8	46.6	30.6	39.1
C-20	31.1	39.7	31.0	30.4	38.8
C-21	34.8	31.3	34.3	27.3	30.7
C-22	37.2	41.6	33.3	37.0	36.7
C-23	28.2	28.2	28.8	23.4	28.2
C-24	15.5	15.6	16.6	17.0	15.5
C-25	15.6	15.6	15.6	17.0	15.7
C-26	16.9	16.9	17.4	15.5	16.9
C-27	26.0	23.2	26.2	24.2	23.6
C-28	28.4	28.7	180.3	176.0	177.7
C-29	33.3	17.5	33.3	21.1	16.9
C-30	23.7	21.4	23.8	23.4	21.2
OCH ₃					51.4

*measured in pyridine-*d*₅.3; β -amyrin^{2,21,23,24)}4; α -amyrin^{2,24)}5; oleanolic acid²⁷⁾6; ursolic acid¹¹⁰⁾7; methyl ursolate^{24,28,29)}

formation을 나타낸다. ^{24~26)} 따라서 두 化合物群의 가장 기본적인 化合物인 β -amyrin(3) 및 α -amyrin(4)의 ^{13}C -NMR chemical shift는 Table II에서 보는바와 같이 C環까지는 거의 같은 chemical shift값을 나타내나 D 및 E環의 che-

mical shift는 差異가 난다. α -Amyrin(4)에서는 19 β -methyl基가 equatorial로 C₁₂-C₁₃ double bond에 가깝기 때문에 steric effect에 依해 γ 位置인 C₁₃의 chemical shift는 β -amyrin(3)보다 shielding되었고 δ 位置인 C₁₂는 deshielding되어 있음을 알 수 있다. ^{1,24)} 또한 C₂₇ methyl基의 chemical shift도 C₁₉에 있는 C₂₉ methyl基에 가깝기 때문에 β -amyrin(3) 보다 2.8 ppm upfield shift됨을 알 수 있다. ²⁾ 이와같은 chemical shift의 差異로 미지화합물이 α - 및 β -amyrin계의 어느 계열에 속하느냐 하는 問題를 容易하게 구분할 수 있게 되었다.

다음에 C₂₈ methyl基가 酸化된 olean-12-en-28-oic acid 및 urs-12-en-28-oic acid 유도체가 많이 存在한다. 基本的인 化合物은 各各 oleanolic acid(5) 및 ursolic acid(6)이며, 이들을 methylation시키면 methyl oleanolate(1) 및 methyl ursolate(7)가 된다. 이들의 chemical shift값을 Table II에 나타내었다. 이와같이 C₂₈ methyl基가 COOCH₃로 치환되면 D 및 E環의 chemical shift에 變化가 일어난다. 이 chemical shift의 變化를 Fig. 2에 나타내었다(-부호는 upfield shift를 나타냄). COOH로 치환된 경우는 COOCH₃로 치환되었을 경우보다 이 carbonyl carbon(C₂₈)

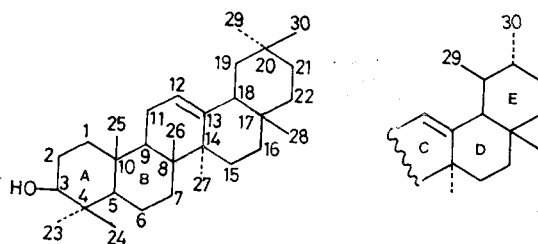


Fig. 1.

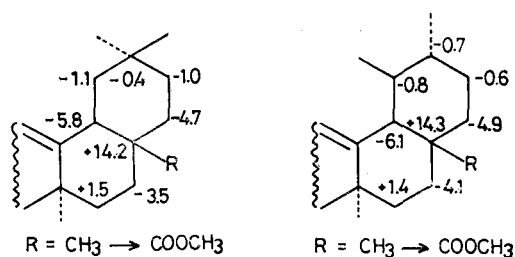


Fig. 2.

Table III. ^{13}C chemical shifts for 8~13

Carbon	8	9	10	11	12*	13*
C-1	38.4	38.5	38.5	38.4	38.9	38.8
C-2	23.6	23.6	27.2	27.1	27.6	28.5
C-3	81.1	81.1	79.0	78.7	73.7	80.3
C-4	37.8	37.8	38.7	38.7	42.9	43.3
C-5	55.4	55.5	55.2	55.2	48.8	56.5
C-6	18.3	18.4	18.3	18.3	18.7	19.1
C-7	32.7	32.7	32.7	32.6	33.0	33.6
C-8	39.9	39.9	39.3	39.2	39.8	39.8
C-9	47.6	47.7	47.6	47.5	48.2	48.3
C-10	37.0	37.0	37.0	36.9	37.3	37.3
C-11	23.6	23.6	23.2	23.3	23.8	24.1
C-12	123.0	122.8	123.4	122.9	122.7	122.7
C-13	144.4	144.7	142.8	142.9	145.0	145.1
C-14	41.7	41.7	41.6	41.4	42.2	42.2
C-15	26.6	26.3	28.3	27.6	28.4	28.5
C-16	27.0	27.1	23.4	23.3	23.8	23.8
C-17	32.5	32.1	46.4	46.0	46.7	46.8
C-18	46.1	48.4	40.2	42.5	42.0	42.1
C-19	40.6	43.0	39.7 ^a	42.0	46.5	46.6
C-20	42.8	44.4	42.2	43.6	31.0	31.0
C-21	29.1	31.4	27.6 ^a	30.3	34.3	34.3
C-22	36.0	38.6	31.2 ^a	33.4	33.3	33.3
C-23	28.3 ^a	28.3 ^a	28.1	27.9	68.2	23.7
C-24	16.8	16.8	15.5 ^b	15.6	13.1	64.6
C-25	15.6	15.6	15.3 ^b	15.3	16.0	16.0
C-26	16.8	16.8	16.8	16.7	17.5	17.3
C-27	26.0	26.0	25.9	25.9	26.2	26.2
C-28	28.2 ^a	28.6 ^a	178.0 ^c	176.4	180.4	180.4
C-29	179.6	28.3 ^a	177.2 ^c	28.1	33.3	33.3
C-30	19.4	177.9	19.3	177.3	23.8	23.8
OAc	171.2	171.1				
	21.3	21.3				
OCH ₃	51.8	51.6	51.7	51.7		
			51.9	51.4		

*in pyridine-*d*₆.8; 3 β -acetoxyolean-12-en-29-oic acid methyl ester^{31,32)}9; 3 β -acetoxyolean-12-en-30-oic acid methyl ester^{23,32)}10; 3 β -hydroxyolean-12-ene-28, 29-dioic acid methyl ester⁴⁰⁾11; 3 β -hydroxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid methyl ester⁴²⁾12; hederagenin^{27,111)}13; 4-*epi*-hederagenin⁵¹⁾

Table IV.

Carbon	$\Delta(8-3)$	$\Delta(10-1)$	$\Delta(9-3)$	$\Delta(11-1)$
C-17	0	-0.2	-0.4	-0.6
C-18	-1.3	-1.1	+1.0	+1.2
C-19	-6.4	-6.1	-3.9	-3.8
C-20	+11.6	+11.6	+13.3	+13.0
C-21	-5.7	-6.2	-3.4	-3.5
C-22	-1.2	-1.1	+1.5	+1.1
C-29	—	—	-5.0	-5.2
C-30	-4.4	-4.3	—	—

의 chemical shift가 대략 2.0~2.5 ppm lowfield shift되고 이 carbon에 대해서 α 位置에 있는 C₁₇의 chemical shift가 대략 0.5 ppm upfield shift되는 것 이외에는 chemical shift의 차이는 거의 없다.

C₂₈ methyl group이 CH₂OH로 치환되었을 때의 각 carbon의 chemical shift의 변화는 Fig. 3과 같다. 이 CH₂OH가 acetate로 되었을 경우에도 이 CH₂OAc에 대해 α 炭素인 C₁₇의 chemical shift만이 CH₂OH일 때보다 약 1 ppm upfield shift되고 다른 carbon의 chemical shift는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. β -Amyrin계 화합물 가운데 C₂₀의 methyl기가 酸化되어 COOH기로 되는 경우가 종종 있다. Table III의 화합물 8 및 9에서 보는바와 같이 이들 model compound들의 chemical shift값을 비교하므로써 이 置換基의 configuration을 쉽게 決定할 수 있다. β -Amyrin(3)에서와 같이 C₂₀의 geminal CH₃의 chemical shift는 equatorial methyl기인 C₂₉ methyl기가 C₃₀ methyl보다 저자장에서 나타나며(Table II 참조)²⁾ C₂₀에 methyl 및 methoxy carbonyl group이 結合되어 있을 때는 methyl基가 axial로 結合

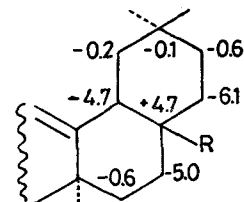
R = CH₃ → CH₂OH

Fig. 3.

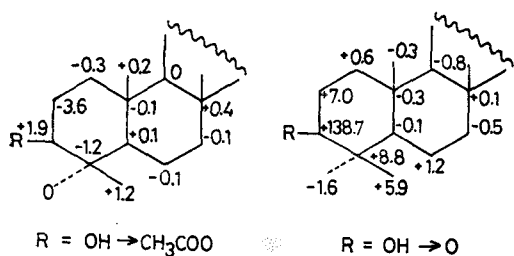


Fig. 4.

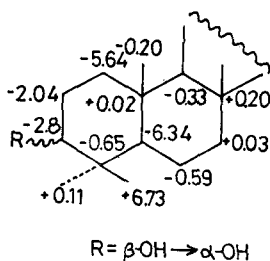


Fig. 5.

되어 있을 때 즉 9보다는 8의 C₂₀ chemical shift가 1.6 ppm 더 upfield shift되어 있는 것을 알 수 있다.^{32,33)} 이와같은 결과는 C₂₈ methyl기가 酸化된 dicarboxylic acid methyl ester계열의 model compound(10 및 11)에 있어서도 같은 결과를 얻을 수 있다. 즉 Table IV에서 볼 수 있는 바와 같이 두 계열에서 각 탄소의 chemical shift의 변화値는 一致함을 알 수 있다.

C₃ hydroxyl group이 acetylation되었을 때의 acetylation shift 및 ketone으로 되었을 때의 각 탄소의 shift값의 변화는 Fig. 4와 같다.

C₃ hydroxyl기는 通常의으로는 β 結合 즉 equatorial로 結合되어 있으나 α (axial)로 結合되어 있을 때에는 Fig. 5에 나타낸 바와같이 A/B ring의 다른 탄소의 chemical shift치는 거의 변화가 없으나 C₄의 axial methyl기 즉 C₂₄ methyl의 chemical shift값은 約 7 ppm lowfield shift된다^{8,23,34)}. 또 C₁ 및 C₅의 chemical shift值도 γ -gauche effect에 의해 約 6ppm highfield shift된다³⁴⁻³⁷⁾. 3β , 23-Dihydroxyolean-12-enes 및 3β , 24-dihydroxyolean-12-enes의 각 탄소의 chemical shift는 Table III에 表示하였다. 12에서 볼 수 있는 바와같이 C₂₃의 hydroxyl group은 C₅의 chemical shift를 upfield shift시킨다. 이와같은 사실은 Table V에서와 같이 3-oxo유도체(14 및 15)에

Table V. ¹³C chemical shifts for 14~20

Carbon	14	15	16	17	18	19	20
C-1	38.8	38.7	47.7	46.4	41.7	42.0	41.7
C-2	35.2 ^a	34.4 ^a	66.0	68.8	66.5	66.6	66.7
C-3	219.0	217.6	78.9	83.8	78.9	73.8	78.8
C-4	49.3	51.3	38.8	39.1	38.5 ^a	44.2	41.1
C-5	52.4	55.9	48.2	55.3	48.1	49.0	42.6
C-6	19.2	19.3	18.6	18.3	18.1	18.6	18.0
C-7	32.3 ^b	32.4 ^b	33.8	32.6	32.5	32.6	32.6
C-8	39.3	39.2	38.2	39.1	39.7 ^a	39.8	39.7
C-9	46.8	46.6	47.6	47.5	47.4	47.8	47.7
C-10	36.6	36.6	37.1	38.3	38.3 ^a	38.4	38.2
C-11	23.5 ^c	23.1 ^c	22.6	23.5	23.4	23.3	23.2
C-12	122.0	122.1	122.0	122.0	122.1	122.5	122.4
C-13	144.1	143.9	144.0	143.6	143.8	144.3	144.4
C-14	41.8	41.5	41.5	41.7	41.9	42.0	42.0
C-15	27.7	27.7	27.8	27.6	27.7	27.9	27.9
C-16	23.1 ^c	23.8 ^c	22.9	23.1	23.2	22.2	23.6
C-17	46.7	46.8	46.3	46.6	46.8	47.0	47.0
C-18	41.4	41.5	43.0	41.3	41.3	41.6	41.6
C-19	45.8	45.9	46.4	45.8	46.0	46.2	46.2
C-20	30.7	30.7	31.0	30.7	30.7	30.9	30.8
C-21	33.9 ^a	33.9 ^a	34.0	33.8	34.0	34.1	34.1
C-22	32.1 ^b	32.1 ^b	33.2	32.3	32.5	32.6	32.4
C-23	67.0	22.0	28.3	28.6	28.5	23.7	71.5
C-24	17.0	65.8	21.9	16.8	21.9	66.0	17.5
C-25	15.2	16.0	16.9	16.8	16.4	16.8	16.8
C-26	16.8	16.6	17.0	16.8	17.0	16.9	17.1
C-27	25.9	25.8	26.1	26.0	26.2	26.2	26.2
C-28	178.2	178.3	72.0	178.0	178.1	178.7	178.7
C-29	33.1	33.1	34.0	33.1	33.2	33.2	33.2
C-30	23.6	23.6	22.5	23.5	23.6	23.7	23.8
OCH ₃			51.5	51.5	51.6	51.5	

14; 23-hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-oate²⁵⁾15; 24-hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-oate²⁵⁾16; 2 β , 3 β , 28-trihydroxyolean-12-ene(2-*epi*-maslinol)⁵²⁾17; 2 α , 3 β -dihydroxyolean-12-en-28-oate(methyl maslinate)^{24,37,64)}18; methyl 3-*epi*-maslinate^{24,28,37)}19; 2 α , 3 α , 24-trihydroxyolean-12-en-28-oate³⁷⁾20; 2 α , 3 α , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oate³⁷⁾

서도 마찬가지로 適用된다.

2,3-Dihydroxylation된 化合物가운데 두 OH基의 configuration (2 β , 3 β -; 2 α , 3 β -; 2 α , 3 α -)에

Table VI. ^{13}C chemical shifts for 21~26

Carbon	21*	22*	23*	24*	25	26
C-1	44.8	46.9	33.9	38.9	38.1	38.8
C-2	71.5	68.8	26.4	28.4	23.8	23.6
C-3	73.0	78.2	70.0	80.1	80.8	80.9
C-4	42.4	43.5	43.9	43.2	37.5	38.6
C-5	48.1	48.1	50.1	56.3	55.1	55.6
C-6	18.2	18.5	19.1	19.1	18.0	68.5
C-7	33.0	32.8	33.6	33.3	32.7	33.9
C-8	39.8	40.0	39.9	40.1	39.3	40.6
C-9	48.5	47.6	48.1	48.1	47.3	47.8
C-10	37.2	38.4	37.5	37.0	36.9	36.4
C-11	23.9	23.9	24.0	24.1	23.4	23.2
C-12	123.3	122.8	123.0	122.7	125.5	126.0
C-13	144.4	144.0	144.1	144.3	137.8	137.1
C-14	42.2	42.2	42.0	41.9	41.6	42.5
C-15	28.4	28.1	28.1	26.5	27.9	29.7
C-16	23.9	23.3	23.5	28.6	23.9	24.2
C-17	46.1	48.0	47.0	35.1	47.8	47.9
C-18	43.3	41.7	41.9	47.2	52.3	52.4
C-19	42.7	46.1	46.2	46.5	38.8	39.1
C-20	44.1	30.7	30.8	36.9	38.7	40.4
C-21	30.8	34.0	34.0	72.8	30.4	30.7
C-22	34.5	32.5	32.8	47.7	36.5	36.6
C-23	67.7	66.6	23.4	23.5	27.9	27.9
C-24	14.5	14.2	65.8	64.5	16.9	18.6
C-25	17.4 ^a	17.5	15.9	16.2	15.5	17.0
C-26	17.2 ^a	17.4	17.1	16.9	16.5	17.2
C-27	26.2	26.0	26.1	26.0	23.9	23.6
C-28	179.7	179.3	177.9	28.7	184.0	183.7
C-29	28.4	33.0	33.1	29.9	16.8	18.3
C-30	177.1	23.6	23.7	17.7	21.0	21.3
OCH ₃	51.6		51.7			
OAc					170.7	170.9
					21.1	21.1

*in pyridine-*d*₅21; 2 β , 3 β , 23-trihydroxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 30-methyl ester (phytolaccagenin)⁵⁴⁾22; β -glucosyl-2 α , 3 β , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oate⁵⁵⁾23; 3 α , 24-dihydroxyolean-12-en-28-oate⁵⁶⁾24; 3 β , 21 β , 24-trihydroxyolean-12-en (kudzusapogenol C)³⁸⁾25; 3 β -acetoxy ursolic acid²⁶⁾26; 3 β -acetoxy-6 β -hydroxyursolic acid⁵⁶⁾Table VII. ^{13}C chemical shift for 27~33

Carbon	27	28	29	30	31*	32	33
C-1	37.9	39.9	39.7	40.1	39.7	38.3	
C-2	23.0	23.1	34.1	34.5	33.2	23.6	
C-3	74.6	74.6	216.0	216.3	217.0	80.7	80.0
C-4	40.6	41.6	47.3	42.2	42.5	37.6	
C-5	47.9	48.7	54.8	56.5	58.6	55.3	64.9
C-6	18.1	68.4	19.7	69.8	67.5	18.1	211.4
C-7	32.5	41.0	33.7	41.9	44.2	32.8	50.6
C-8	40.0	39.0	40.7	37.5	38.4	39.5	
C-9	47.3	47.5	49.9 ^a	50.9 ^a	49.2 ^a	47.4	
C-10	36.8	36.3	37.0	34.5	32.2	36.8	
C-11	23.7	23.6	21.5	21.3	21.9	23.2	
C-12	129.0	129.2	25.6	25.2	25.6	125.4	125.0
C-13	138.2	137.3	38.6	37.5	38.0	138.0	137.9
C-14	41.2	41.3	42.5	42.9	41.4	41.9	
C-15	28.3	28.1	29.8	29.9	29.8	28.1	
C-16	25.5	25.4	32.2	32.2	32.9	24.2	
C-17	47.9	47.9	56.5	56.9	56.2	48.0	
C-18	53.3	53.2	49.4 ^a	49.5 ^a	49.0 ^a	52.8	
C-19	73.2	73.2	46.9	47.0	47.4	38.9	
C-20	41.2	41.2	150.2	150.3	150.5	38.9	
C-21	26.1	26.0	30.7	30.7	30.6	30.7	
C-22	37.4	37.4	36.8	37.0	37.1	36.6	
C-23	65.5	65.6	26.7	25.7	25.6	28.1	
C-24	13.1	17.8	21.0	21.3	19.4	16.9	
C-25	15.8	14.5	15.9	17.3 ^b	16.4 ^b	15.5	
C-26	16.7	17.2	15.9	17.1 ^b	17.7 ^b	16.9	
C-27	24.4	24.4	14.6	15.0	14.6	23.2	
C-28	178.3	178.2	182.2	181.9	179.2	177.6	177.7
C-29	27.5	27.4	109.7	109.8	109.7	17.1	
C-30	16.1	16.1	19.4	19.5	19.4	21.2	
OCH ₃	51.5	51.6				51.3	
OAc	170.6	170.7				170.5	170.9
	170.9	170.9				21.1	
			20.9	20.9			
			21.2	21.2			

*in CDCl₃+CD₃OD27; 3 β , 23-diacetoxy-19 α -hydroxyurs-12-en-28-oate⁵⁷⁾28; methyl 3 β , 23-diacetoxy-6 β , 19-dihydroxyurs-12-en-28-oate⁵⁷⁾29; lup-20(29)-en-3-on-28-oic acid⁵⁹⁾30; 6 β -hydroxylup-20(29)-en-3-on-28-oic acid⁵⁹⁾31; 6 α -hydroxylup-20(29)-en-3-on-28-oic acid⁵⁹⁾32; methylacetyl ursolic acid²⁴⁾33; 3 β -acetoxy-6-oxo-urs-12-en-28-oate⁵⁷⁾

따른 A ring의 chemical shift를 Table V에 나타내었다. C₃에만 axial OH(α)기가 있을 때와 마찬가지로 2, 3-dihydroxyolean-12-enes 가운데 C₃에 axial OH(α)가 결합된 18에서는 C₁ 및 C₅의 chemical shift가 γ -gauche effect에 의해 upfield shift된 것을 볼 수 있다. 이와같은 사실은 C₄에 hydroxylation된 2, 3, 23-trihydroxyoleanes (20, 21) 및 2, 3, 24-trihydroxyoleanes(19)에서도 적용된다. 이들 model compound에서 보는 바와같이 C₂에 결합된 OH의 configuration에는 관계없이 2 α , 3 α , 23-trihydroxy configuration을 가질 때 즉 20의 경우가 C₁ 및 C₅의 chemical shift가 가장 많이 upfield shift되며 2 α , 3 α , 24-trihydroxy (19) 및 2, 3 β , 23-trihydroxy(21, 22) configuration 일때는 이 영향은 약하게 받는다. 그러나 이들 C₅의 chemical shift는 23 및 24에서 보는 바와같이 3 α , 24- 또는 3 β , 24-dihydroxyoleanes에서의 C₅의 chemical shift(δ 50.5 및 56.3)보다는 upfield shift됨을 알 수 있다.

C₆에 OH기가 β (axial)로 결합되어 있을 때에는 이 OH기와 C₂₄, C₂₅ 및 C₂₆의 methyl group이 모두 syn-axial관계가 있으며 OH기가 α (equatorial)일때는 이들 methyl기와 gauche-trans이므로, OH가 β 로 결합되어 있을 때 C₆의 chemical shift가 α 때보다 약 2 ppm정도 더 low field에서 나타나며, 또 C₂₄, C₂₅ 및 C₂₆의 chemical shift값도 β -OH로 결합된 化合物에서 δ -effect에 의해

Table VIII.

Carbon	$\Delta(26-25)$	$\Delta(28-27)$	$\Delta(30-29)$	$\Delta(31-29)$
C-1	+0.7	+2.0	+0.4	0
C-6	+50.5	+50.3	+50.1	+47.8
C-24	+1.7	+4.7	+0.3	-1.6
C-25	+1.5	-1.3	+1.4	+0.5
C-26	+0.7	+0.5	+1.2	+1.8

Table IX.

Carbon	$\Delta(33-32)$	$\Delta(35-34)$	$\Delta(36-29)$
C-5	+9.6	+10.1	+10.7
C-6	+193.3	+193.2	+192.3
C-7	+17.8	+17.9	+18.3

Table X. ¹³C chemical shifts for 34~40

carbon	34	35	36	37*	38*	39 ⁺	40
C-1	38.1	38.6	41.2	38.6	38.8	38.8	
C-2	23.6	23.3	33.9	27.1	27.2	28.1	
C-3	80.7	80.0	214.4	77.8	73.5	78.2	
C-4	37.5	46.2	47.0 ^a	38.6	42.8	39.4	
C-5	55.2	65.3	65.5	55.3	48.7	56.0	
C-6	18.2	211.4	212.0	18.3	18.6	19.0	
C-7	32.6	50.5	52.0	32.8	33.0	33.3	
C-8	39.3	38.8	47.7 ^a	39.1	39.7	40.0	
C-9	47.5	47.9	50.7 ^b	47.5	48.2	48.3	
C-10	36.9	36.6	43.8	36.9	37.2	37.6	
C-11	23.0	22.9	21.7	23.3	23.9	24.1	
C-12	122.1	121.9	25.2	122.1	122.9	123.8	126.9
C-13	143.6	143.6	38.3	143.8	144.0	144.3	138.7
C-14	41.6	42.8	43.1	41.8	42.9	42.0	
C-15	27.7	27.5	29.8	27.9	28.5	29.0	
C-16	23.6	23.8	32.1	26.4	25.2	28.1	
C-17	46.6	46.6	56.3	46.6	48.7	46.4	
C-18	41.1	41.3	49.5 ^b	41.2	41.9	44.7	
C-19	45.8	45.6	47.0	40.8	47.7	81.0	74.9
C-20	30.6	30.7	150.1	35.0	36.9	35.6	
C-21	33.3	33.8	30.7	72.9	72.3	29.0	
C-22	32.3	32.2	37.0	39.0	41.9	33.3	
C-23	28.0	27.6	24.3	28.3	68.1	28.8 ^a	
C-24	16.8	17.2	21.6	15.9 ^a	13.1	16.5	
C-25	15.3	16.4	16.2 ^c	15.3 ^a	15.9	15.5	
C-26	16.8	16.4	16.5 ^c	16.8	17.5	17.3	
C-27	25.8	26.3	15.0	27.6	26.0	24.7	
C-28	177.8	177.9	185.2	177.6	179.3	178.7	
C-29	33.1	33.1	110.0	25.3	29.8	28.8 ^a	
C-30	23.6	23.6	19.5	24.8	17.8	24.9	
OCH ₃		51.6		51.2		51.7	
OAc		170.9					
		21.2					

*in CDCl₃ by adding a small amount of DMSO-*d*₆
⁺in pyridine-*d*₅.

34; methylacetyl oleanolic acid⁵⁸⁾

35; methyl 3-acetyl-6-didehydrosumaresinolate⁵⁷⁾

36; lup-20(29)-en-3, 6-diketo-28-oic acid⁵⁹⁾

37; methyl 3 β , 21 α -dihydroxyolean-12-en-28-oate²⁹⁾

38; 3 β , 21 β , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid⁶⁰⁾

39; methyl 3 β , 19 α -dihydroxyolean-12-en-28-oate⁶¹⁾

40; methyl 3 β , 19 β -dihydroxyolean-12-en-28-oate¹⁾

Table XI.

carbon	$\Delta(37-1)$	$\Delta(38-5)$
C-19	-5.0	+1.1
C-21	+39.1	+38.0
C-29	-7.8	-3.5
C-30	+1.2	-6.0

더 많이 downfield shift된다.⁶⁾ 마찬가지로 C₁의 chemical shift도 C₆에 결합된 OH기가 β 로 결합되어 있을때 δ -effect에 의해 더 많이 downfield shift된다. 이상의 결과는 Table VI, VII 및 VIII에 나타내었다.

또한 C₆에 ketone기가 결합되어 있을때 C₅, C₆ 및 C₇의 chemical shift의 변화는 Table K와 같다. 즉 이 表에서 보는바와 같이 C₆의 chemical shift는 약 193ppm downfield shift되며 C₅ 및 C₇의 chemical shift도 각각 10 ppm 및 18 ppm정도 downfield shift된다. 흥미있는 사실은 C₆가 methylene carbon일때는 C₂₄, C₂₅ 및 C₂₆의 methyl group 등과 서로 γ -gauche effect에 의해 CH₂ carbon中 가장 high field에서 signal이 나타나는 데²⁾ ketone일 때의 C₆ carbonyl carbon의 chemical shift値는 통상적인 cyclohexanone의 값과 유사하다.⁹⁾ 즉 γ -gauche effect가 크게 감소되었음을 알 수 있다.

C₇에 α (axial)로 OH기가 결합되어 있을 때는 약 34 ppm정도 C₇의 chemical shift가 downfield shift되고 이 OH기와 syn-axial관계가 있는 C₂₇의 chemical shift도 약 3 ppm downfield shift된다.

C₂₁에 hydroxylation되었을 때의 chemical shift의 변화는 Table XI과 같다. OH기가 β 결합 즉 38과 같이 equatorial로 결합되었을 때는 C₂₉ 및 C₃₀ methyl들과 서로 gauche-form이 되므로 이들 methyl들의 chemical shift는 각각 3.5 및 6 ppm γ -gauche upfield shift된다. 그러나 37과 같이 α (axial)결합일 때는 C₂₉ methyl과는 gauche-form이고 C₃₀ methyl과는 anti-form이 된다. 따라서 C₂₉의 chemical shift는 7.8 ppm upfield shift되나 C₃₀은 1.2 ppm downfield shift된다.³⁹⁾ 또 OH가 α 결합일때는 C₁₉와 gauche-form이나 β 결

Table XII.

carbon	$\Delta(39-1)$	carbon	$\Delta(40-1)$
C-19	+34.5	C-12	+4.2
C-21	-5.4	C-13	-5.4
C-29	-4.7	C-19	+28.6
C-30	+1.0		

Table XIII.

carbon	$\Delta(41-42)$	$\Delta(43-3)$
C-16	-7.2	+1.8
C-17	+6.2	+5.6
C-21	+8.2	+7.6
C-22	+44.9	+38.5
C-30	+1.2	-2.4

합일때는 anti-form이 되므로, C₁₉의 chemical shift는 OH가 α 로 결합되어 있을때는 γ -gauche effect에 의해 5 ppm upfield shift되고 β 결합일때는 1.1 ppm downfield shift되었다.³⁹⁾

C₁₉에 OH기가 α (axial)로 결합되었을 때도 C₂₉ methyl과는 서로 gauche form이 되고 C₃₀ methyl과는 anti-form이 되므로 C₂₉의 chemical shift는 4.7 ppm γ -gauche upfield shift되고 C₃₀은 1 ppm downfield shift된다. 또 C₂₁의 chemical shift도 이 carbon이 C₁₉의 α -OH와 gauche form이 되므로 5.4 ppm upfield shift됨을 알 수 있다(Table I, X 및 XII 참조). 그러나 C₁₉에 OH기가 β 로 결합되면 ursane系의 C₂₉ methyl기와 같이 이 OH기가 double bond에 가깝기 때문에 steric effect에 의해, 즉 γ -effect에 의해 C₁₃의 chemical shift가 upfield shift되고 δ -effect에 의해 C₁₂의 chemical shift는 downfield shift됨을 알 수 있다.¹⁾ 이 결과도 Table XII에 나타내었다.

C₂₂位置에 hydroxylation되면 Table XIII에서와 같이 C₁₆ 炭素가 C₂₂의 α -OH(equatorial)와는 gauche form이 되고 β -OH(axial)와는 anti-form이 되어 각각 7.2 ppm upfield shift 및 1.8 ppm downfield shift된다. 그러나 OH가 β 결합일때는 이 OH와 C₃₀ methyl(axial)과는 syn-axial이 되어 δ -deshielding effect에 의해 C₃₀이 downfield shift되어야 하나 反對로 43에서와 같이 오히려

Table XIV. ^{13}C chemical shifts for 41~46

carbon	41*	42*	43 ⁺	44	45	46
C-1	39.0	38.3	39.2	38.9	39.0	38.7
C-2	27.0	26.0	28.2	23.7	23.6	23.4
C-3	78.8	75.7	78.1	80.7	80.8	80.5
C-4	39.0	41.7	39.4	37.9	38.1	38.0
C-5	55.6	49.3	55.9	55.2	55.1	54.9
C-6	18.6	18.3	18.9	17.5	17.5	18.4
C-7	32.8	32.3	33.3	32.8	32.8	32.6
C-8	40.2	39.7	40.1	43.3	43.5	43.3
C-9	47.9	47.4	48.1	61.9	61.9	61.5
C-10	37.1	36.8	37.3	37.1	37.1	36.9
C-11	23.8	23.6	23.9	200.2	200.2	201.4
C-12	123.0	122.1	122.5	128.9	128.9	127.9
C-13	143.2	144.2	144.9	169.3	169.3	170.2
C-14	41.5	41.7	42.5	45.5	45.5	45.3
C-15	25.3	25.6	26.5	26.6	26.4	26.4
C-16	14.7	21.9	28.7	26.6	26.4	26.4
C-17	43.0	36.8	38.0	31.9	32.4	32.3
C-18	42.4	42.5	45.4	48.5	46.4	47.5
C-19	46.0	46.6	46.9	41.3	39.0	45.0
C-20	31.5	30.9	30.9	44.1	42.5	31.0
C-21	42.4	34.2	42.3	31.2	29.0	34.4
C-22	75.8	30.9	75.6	38.2	35.4	36.4
C-23	28.3	70.3	28.8	28.3 ^a	28.1 ^a	28.0
C-24	15.6	11.6	15.9	16.7 ^a	16.7 ^a	16.6
C-25	15.6	15.9	16.6	16.4 ^a	16.4 ^a	15.7
C-26	16.7	16.7	17.3	18.8	18.8	17.3
C-27	26.4	26.0	25.8	23.4	23.4	23.5
C-28	70.1	69.1	28.8	28.6 ^a	28.6 ^a	28.7
C-29	33.4	33.2	33.3	28.1 ^a	178.9	33.0
C-30	24.8	23.6	21.2	177.8	19.3	23.5
OCH ₃				51.7	52.0	
OAc				171.1	171.2	170.6
				21.2	21.3	21.2

*in CDCl_3 by adding a small amount of CD_3OD ⁺in pyridine-*d*₅.41; 22 α -hydroxy erythrodiol³⁾42; 23-hydroxy erythrodiol^{3,41,111)}43; sophoradiol (3 β , 22 β -dihydroxyolean-12-ene)³⁸⁾44; glycyrrhetic acid methylacetate³²⁾45; liquiritic acid methylacetate³²⁾46; β -amyrenyl acetate⁴³⁾

Table XV.

carbon	$\Delta(44-46)$	$\Delta(45-46)$
C-17	-0.4	+0.1
C-18	+1.0	-1.1
C-19	-3.7	-6.0
C-20	+13.1	+11.5
C-21	-3.2	-5.4
C-22	+1.8	-1.0
C-29	-4.9	—
C-30	—	-4.2

2.4 ppm upfield shift되어 나타난다. 이와같은 결과는 C_{16} 위치에 hydroxylation되었을 때도 일어난다. 즉 Tori等⁴¹⁾의 報告에 依하면 28-hydroxy-olean-12-enes에서 OH기가 C_{16} 에 α 또는 β 로 結合되어도 같은 γ -gauche form인 C_{22} 의 chemical shift가 4~5 ppm upfield shift되나, C_{27} methyl과 syn-axial관계인 16 α -OH일 때는 C_{27} 의 chemical shift가 단지 0.5 ppm downfield shift된다고 報告하였다. 또 13 β , 28-epoxy oleanene系에서는 16 α -OH일 때 D環의 deformation에 依해 syn-axial관계인 C_{27} methyl기가 1.4 ppm upfield shift되며 16 β -OH일 때만이 C_{22} 및 C_{28} carbon이 γ -gauche effect를 많이 받아 upfield shift된다고 報告하였다.

3.2. 11-Oxo-olean-12-enes

植物에는 11-oxo-olean-12-enes계 化合物이 存在한다. 대표적인 化合物이 감초의 成分인 glycyrrhetic acid(2)이다. Glycyrrhetic acid methylacetate(44) 및 이의 C_{20} epimer인 liquiritic acid methylacetate(45)의 β -amyrenyl acetate(46)와의 E環에 있어서의 chemical shift의 變化를 Table XV에 나타내었다. 이 表에서 보는바와 같이 C_{20} epimer에 있어서 chemical shift의 變化는 C_{11} 이 變化되지 않은 deoxo化合物에 있어서의 chemical shift의 變化(Table IV 참조)와 거의 같음을 알 수 있다.^{32,49)}

11-Oxo體는 alkali處理에 依해서 D/E ring 結合이 cis에서 trans 즉 18 β -H가 18 α -H로 된다. 18 β -H계열의 化合物 및 이들의 18 α -H epimer의 chemical shift는 Table XIV, XVI 및 XVII에 나타내었다.^{32,44)} 이들 表에서 보는바와 같이 두

Table XVI. ^{13}C chemical shifts of 18β -(49-51) and 18α -olean-12-enes(52-54)

carbon	49	50	51	52	53	54
C-1	38.6	38.5	38.2	38.8	38.2	38.5
C-2	27.2	27.2 ^a	23.6	27.2	27.3	23.6
C-3	78.8	78.8	80.6	78.6	78.8	80.6
C-4	38.6	38.7	37.6	38.7	38.7	37.7
C-5	55.1	55.1	55.1	55.2	55.2	55.3
C-6	18.4	18.4	18.2	18.3	18.3	18.2
C-7	32.7	32.7	32.6	33.1	34.1	34.0
C-8	39.7	39.7	39.7	39.5	39.5	39.5
C-9	47.6	47.6	47.4	47.2	47.2	47.1
C-10	36.9	36.8	36.8	36.8	36.8	36.7
C-11	23.4	23.5	23.6	23.2	23.1	23.1
C-12	122.2	122.1	121.9	117.2	116.9	116.9
C-13	143.9	144.4	143.9	141.5	141.9	142.0
C-14	41.5	41.7	41.6	43.6	43.6	43.6
C-15	26.1	26.1	26.0	26.3	26.3	26.3
C-16	27.0	27.3 ^a	27.1	38.1	38.8	38.1
C-17	31.9	32.4	32.3	34.9	35.3	35.1
C-18	48.1	46.7	46.5	39.3	39.6	39.5
C-19	42.8	41.9	42.1	36.0	36.3	36.1
C-20	44.1	35.5	34.1	42.8	36.2	34.8
C-21	31.3	29.6	30.1	32.4	32.3	32.6
C-22	38.3	36.5	36.4	28.7	28.5	28.8
C-23	28.1	28.1	28.0	28.1	28.1	28.0
C-24	15.3 ^a	15.5	16.6 ^a	15.2	15.2	16.8
C-25	15.5 ^a	15.5	15.5	15.7	15.7	15.2
C-26	16.8	16.8	16.8 ^a	15.8	15.8	15.9
C-27	25.9	25.9	25.9	23.2	23.1	23.1
C-28	28.1	28.1	28.1	17.4	17.4	17.4
C-29	28.4	29.6	28.0	20.9	20.6	20.8
C-30	176.9	66.6	67.8	178.7	74.9	75.0
OCH ₃	51.3			51.5		
OAc			170.2			170.1
			170.6			170.5
			20.8			20.8
			21.2			21.1

49: 3β -hydroxyolean-12-en-30-oic acid methylester^{19,44)}

50: 3β , 30-dihydroxyolean-12-en^{19,44)}

51: 3β , 30-diacetoxyolean-12-en⁴⁴⁾

52: 3β -hydroxy- 18α -olean-12-en-30-oic acid methylester⁴⁴⁾

53: 3β , 30-dihydroxy- 18α -olean-12-en⁴⁴⁾

54: 3β , 30-diacetoxy- 18α -olean-12-en⁴⁴⁾

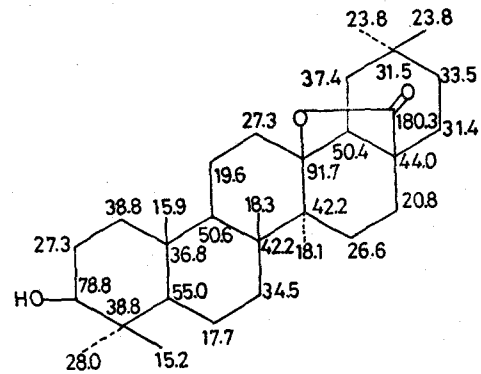


Fig. 6.

계열의 化合物에 있어서 A/B ring의 chemical shift는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 가장 두드러진 변화는 D/E ring이 trans (18α -H 계열)로 되면 C₁₂의 chemical shift가 C₁₉의 methylene 炭素와 C₁₂의 水素와의 steric interaction에 의해 約 5 ppm정도 upfield shift가 되며 이와같은 shift는 C₁₁-deoxo體에서도 같은 결과를 보여 주고 있다.⁴⁴⁾ 또한 C₁₃의 chemical shift도 2~4ppm upfield shift된다. 한편 C₁₈의 chemical shift는 18α -H 계열의 化合物에서 18β -H계보다 7~8ppm 정도 upfield shift하는데 이것은 18α -H계열에서는 C₁₈과 C₂₇ methyl기가 서로 γ -gauche관계가 되기 때문이다. 또 C₁₆ 및 C₂₈ 炭素의 chemical shift가 각각 downfield shift (11 ppm정도) 및 upfield shift (11 ppm정도)되는 것은 각각 C₁₉, C₂₁ 및 C₁₆과의 γ -gauche interaction이 없어지고 C₂₈과 새로운 γ -gauche interaction이 되기 때문이다.

3. 3. Olean-28, 13-olides

Katai 등⁴⁶⁾이 oleanane- 및 ursane- γ -lactone 계열의 化合物에 대하여 ^{13}C -NMR spectroscopy를 처음으로 assignment하였다(Fig. 6). C₁₂에 OH 또는 Br이 α (axial)로 결합되면 C₁₂의 chemical shift는 각각 76.4 ppm⁴⁶⁾ 및 55.7 ppm⁴⁷⁾으로 downfield shift된다.

3. 4. Olean-12-en-27-oic acids 및 27-hydroxyolean-12-enes

이들 계통의 化合物에서 對應하는 基本物質인 oleanolic acid methylester(1)와 β -amyrin(3)과의 ^{13}C -NMR chemical shift를 比較해 보면 가장 큰 差異는 C₁₂ 및 C₁₃의 chemical shift가 각각 low-

Table XVII. ^{13}C chemical shifts for 47, 48 and 56~60

carbon	47	48	56	57	58	59	60
C-1	38.7	38.8	38.0	36.9	38.8	38.7	38.4
C-2	23.5	23.5	27.1	27.8	27.3	27.4	27.1
C-3	80.5	80.5	78.7	78.8	78.3	79.0	79.0
C-4	37.9	37.9	38.7	40.2	38.8	38.5	38.7
C-5	55.0	55.0	54.4	55.5	55.4	55.2	55.1
C-6	17.5	17.5	18.2	18.3	18.2	18.4	18.4
C-7	33.7	33.4	32.1	33.5	34.5	32.8	32.7
C-8	43.8	43.8	39.7	37.3	40.6	39.9	39.8
C-9	60.5	60.5	48.3	49.2	51.1	47.2	47.3
C-10	36.7	36.7	37.0	38.8	37.1	36.9	37.0
C-11	199.3	199.4	22.5	23.0 ^a	20.9	23.7	23.9
C-12	124.0	124.0	129.4	125.5	25.9	129.1	128.5
C-13	165.4	165.6	137.8	137.5	41.2	138.0	137.7
C-14	44.9	44.8	47.5 ^a	56.1	42.5	41.1	41.1
C-15	26.7	26.8	24.5 ^b	22.3 ^a	29.3	28.1	28.1
C-16	37.6	37.6	24.1 ^b	27.3	33.5	25.5	26.1
C-17	35.4	35.0	46.2 ^a	32.9	48.1	47.9	47.4
C-18	40.3	42.7	40.7	47.5	136.9	53.2	46.6
C-19	35.9	38.4	44.9	44.0	132.3	73.1	74.0
C-20	42.5	44.2	30.8	30.9	32.0	41.1	41.3
C-21	31.8	33.7	33.4	34.3	33.5	26.0	23.6
C-22	28.5	30.7	32.4	36.8	33.5	37.4	31.2
C-23	28.0	28.0 ^a	28.0	28.3	27.9	28.1	28.1
C-24	16.6 ^a	16.6 ^a	15.3	15.7	16.6	15.2	15.2
C-25	16.0 ^a	16.2	15.5	16.4	15.4	15.5	15.6
C-26	18.5	18.5	18.2	18.1	15.9	16.6	16.7
C-27	20.7	20.6	63.0	176.1	14.9	24.5	24.5
C-28	16.7 ^a	16.8 ^a	177.6	28.2	176.8	178.3	178.4
C-29	20.7	177.2	33.0	33.2	30.3	27.2	30.1
C-30	178.4	28.6 ^a	23.9	23.5	29.1	16.1	15.8
OCH ₃	51.7	51.7	59.7		51.8	51.5	51.6
OAc	170.5	170.7					
	21.2	21.2					

47; 3 β -acetoxy-11-oxo-18 α -olean-12-en-30-oic acid methyl ester³²⁾48; 3 β -acetoxy-11-oxo-18 α -olean-12-en-29-oic acid methyl ester³²⁾56; methyl 3 β , 27-dihydroxyolean-12-en-28-oate⁴⁸⁾57; methyl 3 β -hydroxyolean-12-en-27-oate²³⁾58; methyl morolate⁴⁵⁾59; methyl pomolate^{22, 50, 61)}60; ilexgenin B methyl ester⁵⁰⁾

field shift 및 upfield shift되어 있는 점이다. 이것은 56의 경우 C₂₇의 hydroxy group에 대해 각 δ -deshielding effect 및 γ -shielding effect에 기인하는 long range steric effect 때문이다.⁴⁸⁾

3.5. Olean-18-enes

이 계열 化合物의 ^{13}C -NMR spectrum의 assignment는 1979年 Wenkert 등⁴⁵⁾이 하였다. Methyl morolate(58)의 ^{13}C -NMR spectrum의 chemical shift를 Table XVII에 나타내었다. Methyl oleanolate(1)와 比較해보면 double bond가 있는 C₁₉ 및 C₁₈의 chemical shift는 1의 C₁₂ 및 C₁₃의 chemical shift보다 각각 downfield shift 및 upfield shift되어 있음을 알 수 있다. Double bond의 移動으로 인해 특히 C₂₇, C₂₉ 및 C₃₀ methyl基 및 C₁₆의 chemical shift가 많이 shift되어 있음을 알 수 있다. C₂₇ methyl基의 chemical shift가 11 ppm이나 upfield shift된 것은 58에서는 C₁₉에 의한 δ -effect가 상실된 반면에 C₁₈ 및 C₁₂ carbon에 의한 γ -effect가 作用하였기 때문이다.⁴⁵⁾

3.6. (30S)-19 α -Hydroxyurs-12-enes

Ursane系는 59와 같이 C₂₉ 및 C₃₀ methyl基가 각각 C₁₉ 및 C₂₀에 β (equatorial) 및 α (equatorial)로 結合되어 있으나(Fig. 1 참조) 最近에 이의 C₃₀ epimer 즉 (30S)-urs-12-enes가 *Ilex pubescens*에서 分離되었다.⁵⁰⁾ Table XVII에서와 같이 이 두 epimer(59 및 60)에 있어서 C₁부터 C₁₇까지의 각 탄소의 chemical shift는 一致하나 60에 있어서 C₁₈ 및 C₂₂의 chemical shift가 각각 6.6 ppm 및 6.2 ppm upfield shift되었다. 이것은 30 β (axial) methyl基와 이를 炭素와 각각 anti-form에서 γ -gauche로 되기 때문이다.⁵⁰⁾

다음에 本 review에서는 인용하지는 않았지만 문헌에 chemical shift data가 報告된 oleanane계(61~227) 및 ursane계(228~274) 化合物들을 各 各 나열하였다. 참고문헌을 明記하였으므로 各 化合物의 chemical shift data는 인용문헌을 참고해 주기 바란다.

61; β -amyirin acetate²⁴⁾62; methyl 3-oxo-24-norolean-12-en-28-oate²⁵⁾63; methyl 3-oxo-olean-12-en-28-oate²⁵⁾64; erythrodiol-3-acetate⁶²⁾65; 3 β -hydroxyolean-12-en-30-oic acid¹⁹⁾66; akebonoic acid methyl ester³⁰⁾

- 67: 3-*epi*-akebonoic acid methylester³⁰⁾
68: arjunic acid(2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyolean-12-en-28-oic acid)^{58,63)}
69: methyl maslinate acetate⁶⁴⁾
70: methyl 2 α , 3 β , 30-triacetoxyolean-12-en-28-oate⁶⁴⁾
71: hederagenin methylester^{3,65-67)}
72: 3 β , 16 α , 23, 28-tetrahydroxyolean-12-en⁴¹⁾
73: 3 β , 16 β , 23, 28-tetrahydroxyolean-12-en⁴¹⁾
74: caulophyllogenin(3 β , 16 α , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid)⁶⁸⁾
75: 3 β , 23, 28-triacetoxyolean-12-en³⁾
76: hederagenin methyl acetate³⁾
77: 3 β , 16 α , 23, 28-tetraacetoxyolean-12-en⁴¹⁾
78: 3 β , 16 β , 23, 28-tetraacetoxyolean-12-en⁴¹⁾
79: soyasapogenol B^{38,69,71)}
80: soyasapogenol B acetate^{70,71)}
81: dimethyl 3 β , 24-dihydroxyolean-12-ene-28, 29-dioate⁷²⁾
82: methyl 24-acetoxy-3 α -hydroxyolean-12-en-28-oate³⁰⁾
83: methyl 3 α , 24-diacetoxyolean-12-en-28-oate³⁰⁾
84: dimethyl 3 α , 24-dihydroxyolean-12-ene-28, 30-dioate³⁰⁾
85: gypsogenin(3 β -hydroxyolean-12-en-23-al-28-oic acid)^{73,111)}
86: gypsogenin methylester⁷⁴⁾
87: gyposogenin methylacetate^{73,111)}
88: gypsogenic acid^{75,111)}
89: dianic acid(3 β , 29-hydroxyolean-12-ene-23, 28-dioic acid)^{67,76)}
90: quillaic acid(3 β , 16 α -dihydroxyolean-12-en-23-al-28-oic acid)⁷³⁾
91: quillaic acid methylester³⁾
92: quillaic acid methyl acetate^{3,73)}
93: bayogenin methylester⁵³⁾
94: medicagenic acid(2 β , 3 β -dihydroxyolean-12-ene-23, 28-dioic acid)⁷⁷⁾
95: longispinogenin(3 β , 16 β , 28-trihydroxyolean-12-en)^{41,78)}
96: longispinogenin acetate⁴¹⁾
97: echinocystic acid⁶⁸⁾
98: echinocystic acid methylester⁷⁹⁾
99: primulagenin A(3 β , 16 α -dihydroxyolean-12-en)⁸⁰⁾
100: 22 α -hydroxyerythrodil acetate³⁾
101: maytenfolic acid(3 β , 21 α -dihydroxyolean-12-en-29-oic acid)⁸¹⁾
102: icterogenin methylester²⁵⁾
103: methyl 22 β -[(S)-2-methylbutanoyloxy]-3-oxoolean-12-en-28-oate⁸²⁾
104: lantadene A methylester²⁵⁾
105: machaerinic acid lactone⁵⁸⁾
106: 3 β -hydroxy-21 β -cinnamoyloxy-olean-12-en-28-oic acid⁵⁸⁾
107: 3 β , 28, 30-triacetoxyolean-12-en⁸³⁾
108: 28, 29-diacetoxy-3-oxo-olean-12-en⁸³⁾
109: gypsogenic acid methylacetate¹¹¹⁾
110: quercetaroic acid methylester^{3,30,67,76)}
111: quercetaroic acid methylacetate³⁾
112: dimethyl 3-oxo-olean-12-ene-28, 30-dioate⁴²⁾
113: serjanic acid(3 β -hydroxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 30-methylester)⁴⁷⁾
114: serjanic acid acetate⁴⁷⁾
115: dimethyl 3 β -acetoxyolean-12-ene-28, 30-dioate⁴²⁾
116: 2 β , 3 β -dihydroxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 28-methylester⁴⁷⁾
117: 2 β , 3 β -diacetoxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 28-methylester⁴⁷⁾
118: phytolaccagenic acid¹⁸⁴⁾
119: 3 β , 23-diacetoxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 28-methylester⁴⁷⁾
120: 2 β , 3 β , 23-triacetoxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 28-methylester⁴⁷⁾
121: 2 β , 3 β , 23-triacetoxyolean-12-ene-28, 30-dioic acid 30-methylester⁴⁷⁾
122: phytolaccagenin 3-acetate⁴⁷⁾
123: phytolaccagenin methylester 3-acetate⁴⁷⁾
124: mesembryanthemoidigenic acid methylester^{30,72)}
125: serratagenic acid(3 β -hydroxyolean-12-ene-28, 29-dioic acid)⁴⁰⁾
126: soyasapogenol A^{38,85)}
127: cantoniensistriol³⁸⁾
128: kudzusapogenol B methylester³⁸⁾
129: kudzusapogenol A³⁸⁾
130: cyclamiretin D⁸⁶⁾
131: protoaescigenin^{87,88)}
132: camelliagenin C(3 β , 16 α , 22 α , 23, 28-pentahydroxyolean-12-en)⁴¹⁾
133: camelliagenin C acetate⁴¹⁾
134: 2 β , 16 β , 23-trimethoxy-3 β , 21 β , 28-triacetoxyolean-12-en⁸⁹⁾
135: methyl 2 β , 16 β , 21 β , 23-tetramethoxy-3 β -hydroxyolean-12-en-28-oate⁸⁹⁾
136: 2 β , 16 β , 21 β , 23-tetramethoxy 3 β , 28-dihydroxyolean-12-en⁸⁹⁾
137: 2 β , 16 β , 21 β , 23-tetramethoxy-3 β , 28-diacetoxyolean-12-en⁸⁹⁾
138: 2 β , 16 β , 23-trimethoxy-3 β , 21 β , 28-trihydroxyolean-12-en⁸⁹⁾
139: dimethyl platycogenate A⁹⁰⁾
140: platycogenic acid A lactone⁹⁰⁾
141: platycogenic acid A lactone acetate⁹⁰⁾
142: platycodigenin methylester⁹⁰⁾
143: platycodigenin methylacetate⁹⁰⁾
144: methyl polygalacate⁹⁰⁾
145: methyl polygalacate acetate⁹⁰⁾
146: officigenin methylester⁷²⁾
147: acacigenin B⁹¹⁾
148: pridentigenin B⁹²⁾
149: acutangulic acid diacetate⁹³⁾
150: tangulic acid diacetate⁹³⁾

- 151: methyl 3 β -acetoxy-11-oxo-olean-13(18)-en-30-oate⁴⁹⁾
- 152: 3 β , 11 β , 30-triacetoxyolean-12-en⁴⁹⁾
- 153: methyl 11-oxo-olean-12-en-30-oate⁴⁹⁾
- 154: 3 β -acetoxy-11-oxo-olean-12-en⁴³⁾
- 155: methyl glycyrrhetic acid¹⁹⁾
- 156: glycyrrhetic acid acetate¹⁹⁾
- 157: glabrolide¹⁹⁾
- 158: dimethyl 3 β -acetoxy-11-oxo-olean-12-ene-28, 30-dioate⁴²⁾
- 159: 3-oxo-olean-9(11), 12-dien⁴³⁾
- 160: 3 β -acetoxy-olean-9(11), 12-dien⁹⁴⁾
- 161: 3 β -acetoxy-6-oxo-olean-9(11), 12-dien⁹⁴⁾
- 162: saikogenin H⁹⁵⁾
- 163: 3 β , 16 β , 28-trihydroxyolean-9(11), 13-dien⁹⁵⁾
- 164: 3 β , 23, 28-trihydroxyolean-11, 13(18)-dien⁹⁶⁾
- 165: saikogenin C^{78, 95)}
- 166: 16-*epi*-saikogenin C⁹⁷⁾
- 167: saikogenin A^{78, 95, 97)}
- 168: saikogenin D^{78, 95)}
- 169: 3 β , 28-diacetoxy-16-oxo-olean-11, 13(18)-dien⁹⁸⁾
- 170: 3 β , 28-dihydroxy-16-oxo-olean-11, 13(18)-dien⁹⁸⁾
- 171: rotundiogenin B(3 β , 16 α , 28-trihydroxyolean-11, 13(18)-dien)⁹⁸⁾
- 172: rotundiogenin B acetate⁹⁸⁾
- 173: presenegenin(2 β , 3 β , 27-trihydroxyolean-12-ene-23, 28-dioic acid)⁶⁷⁾
- 174: 3-oxo-olean-12-en-27-oic acid²³⁾
- 175: methyl 3-oxo-olean-12-en-27-oate²³⁾
- 176: 3 α -hydroxyolean-12-en-27-oic acid²³⁾
- 177: 3 α -acetoxyolean-12-en-27-oic acid²³⁾
- 178: methyl 3 α -acetoxyolean-12-en-27-oate²³⁾
- 179: β -peltoboykinolic acid acetate⁹⁹⁾
- 180: methyl 3 α -hydroxyolean-12-en-27-oate²³⁾
- 181: methyl manevalate (methyl 3 β , 6 α -dihydroxyolean-12-en-27-oate)¹⁰⁰⁾
- 182: dimethyl 3-oxo-olean-12-ene-27, 29-dioate²³⁾
- 183: dimethyl 3 α -hydroxyolean-12-ene-27, 29-dioate²³⁾
- 184: methyl azizate (dimethyl 3 β , 6 α -dihydroxyolean-12-ene-27, 28-dioate)¹⁰⁰⁾
- 185: 3 β , 23, 27, 29-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid⁶⁷⁾
- 186: 3 β , 23, 27, 29-tetraacetoxyolean-12-en-28-oic acid⁶⁷⁾
- 187: 3-oxo-29-al-olean-12-en-27-oic acid²³⁾
- 188: 3 α -hydroxy-29-al-olean-12-en-27-oic acid²³⁾
- 189: 3 α , 29-dihydroxyolean-12-en-27-oic acid²³⁾
- 190: 3 α -hydroxyolean-12-ene-27, 29-dioic acid²³⁾
- 191: methyl 3 β -acetoxyolean-9(11)-en-30-oate³³⁾
- 192: methyl 3 β -acetoxy-12-oxo-olean-9(11)-en-30-oate³³⁾
- 193: methyl 3 β -acetoxy-12, 19-dioxo-olean-9(11), 13(18)-dien-30-oate³³⁾
- 194: methyl 3 β -acetoxy-12, 19-dioxo-olean-9(11), 13(18)-dien-29-oate³³⁾
- 195: germanicone(3-oxo-olean-18-en)¹⁰¹⁾
- 196: germanicol¹⁰¹⁾
- 197: germanicol acetate¹⁰¹⁾
- 198: anagadiol(1 β , 3 β -dihydroxyolean-18-en)¹⁰¹⁾
- 199: 3 β -acetoxy-1 β -hydroxyolean-18-en¹⁰¹⁾
- 200: moronic acid methylester^{45, 102)}
- 201: 3 β -acetoxy-28-hydroxyolean-18-en¹⁰¹⁾
- 202: morolic acid acetate¹⁰¹⁾
- 203: moradiol diacetate¹⁰¹⁾
- 204: 3-oxo-olean-1, 18-dien¹⁰¹⁾
- 205: methyl 6 β -hydroxy-3-oxo-olean-18-en-28-oate¹⁰²⁾
- 206: 1 α , 2 α -epoxy-3-oxo-olean-18-en¹⁰¹⁾
- 207: 3 β , 11 β -dihydroxyolean-18-en¹⁰¹⁾
- 208: 3 β , 11 β -diacetoxyolean-18-en¹⁰¹⁾
- 209: nivadiol(3 β , 11 α -dihydroxyolean-18-en)¹⁰¹⁾
- 210: nivadiol diacetate¹⁰¹⁾
- 211: 3, 16-dioxo-olean-18-en¹⁰¹⁾
- 212: 3, 11-dioxo-olean-18-en¹⁰¹⁾
- 213: 3 β -acetoxyolean-28, 13-olide⁴⁶⁾
- 214: 3 β -acetoxy-12 α -hydroxyolean-28, 13-olide⁴⁶⁾
- 215: methyl 3 β -acetoxy-12 α -bromo-olean-28, 13-olide 30-oate⁴⁷⁾
- 216: saikogenin E^{41, 78, 95)}
- 217: rotundigenin A^{80, 97)}
- 218: saikogenin E acetate⁴¹⁾
- 219: 16-dehydroxy saikogenin G⁴¹⁾
- 220: saikogenin F^{41, 78, 95)}
- 221: saikogenin F acetate⁴¹⁾
- 222: saikogenin G^{41, 78, 95)}
- 223: saikogenin G acetate⁴¹⁾
- 224: 3 β , 16 α , 22 α , 23-tetrahydroxy-13, 28-epoxy-olean-11-en⁴¹⁾
- 225: 3 β , 16 α , 22 α , 23-tetraacetoxy-13, 28-epoxy-olean-11-en⁴¹⁾
- 226: androsacenol(22 β -acetoxy-3 β , 16 α -dihydroxyolean-28, 13-olide-30-al)⁸⁶⁾
- 227: verbascogenin⁹⁶⁾
- 228: α -amyirin acetate²⁴⁾
- 229: uvao¹⁰³⁾
- 230: methyl 3-oxo-24-norurs-12-en-28-oate²⁵⁾
- 231: methyl 3-oxo-urs-12-en-28-oate²⁵⁾
- 232: methyl 24-hydroxy-3-oxo-urs-12-en-28-oate²⁵⁾
- 233: 1 β , 3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰³⁾
- 234: methyl 3 β , 21 α -dihydroxyurs-12-en-28-oate²⁹⁾
- 235: 3 β , 21 β -diacetoxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰⁴⁾
- 236: methyl 2 α , 3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oate^{24, 28, 37)}
- 237: methyl 2 α , 3 α -dihydroxyurs-12-en-28-oate³⁷⁾
- 238: methyl 3 β , 23-dihydroxyurs-12-en-28-oate⁶⁵⁾
- 239: methyl 2 α , 3 β , 23-trihydroxyurs-12-en-28-oate³⁷⁾
- 240: methyl 2-acetyl asiata¹⁰⁵⁾
- 241: methyl 24-acetoxy-2 α , 3 α -dihydroxyurs-12-en-28-oate¹⁰⁵⁾
- 242: methyl 3 β , 23-diacetoxy-6 β -hydroxyurs-12-en-28-oate⁵⁷⁾

- 243: rubicoumaric acid diacetate²⁶⁾
 244: diacetylribifolic acid methylester²⁶⁾
 245: quinovic acid methylacetate¹⁰⁸⁾
 246: pomolic acid methylacetate²²⁾
 247: rotundic acid methylacetate²²⁾
 248: barbinervic acid methylester²²⁾
 249: 2-oxo-3 β , 19 α -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰⁷⁾
 250: methyl 2-oxo-3 β , 19 α -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰⁷⁾
 251: methyl 2-oxo-3 β -acetoxo-19 α -hydroxyurs-12-en-28-oate¹⁰⁷⁾
 252: 23, 24-diacetoxo-3-oxo-19 α -hydroxyurs-12-en-28-oic acid⁵⁷⁾
 253: rotundic acid methylester²²⁾
 254: methyl 3 β , 23, 24-triacetoxo-19 α -hydroxyurs-12-en-28-oate⁵⁷⁾
 255: 2 α , 3 α , 19 α -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰⁸⁾
 256: tormentic acid⁷⁶⁾
 257: 2 α , 3 β , 19 α , 23, 28-pentahydroxyurs-12-en¹⁰⁹⁾
 258: 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-ene-23, 28-dioic acid¹⁰⁹⁾
 259: 2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰⁸⁾
 260: 2 α , 3 α , 19 α , 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰⁸⁾
 261: methyl 24-acetoxo-2 α , 3 α , 19 α -trihydroxyurs-12-en-28-oate¹⁰⁵⁾
 262: clethric acid methyl ester²²⁾
 263: clethric acid methyltriacetate²²⁾
 264: methyl 2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oate¹⁰⁹⁾
 265: dimethyl 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-ene-23, 28-dioate¹⁰⁹⁾
 266: 24-hydroxy tormentic acid¹¹⁰⁾
 267: 7 α -hydroxy tormentic acid¹¹⁰⁾
 268: 7 α , 23-dihydroxy tormentic acid¹¹⁰⁾
 269: ilexgenin B [(30S)-3 β , 19 α -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid]⁵⁰⁾
 270: 3 β -hydroxyurs-28, 13-olide⁴⁶⁾
 271: 3 β -acetoxo-urs-28, 13-olide⁴⁶⁾
 272: 3 β -acetoxo-12 α -hydroxyurs-28, 13-olide⁴⁶⁾
 273: 3 β -acetoxo-11 α , 12 α -epoxyurs-28, 13-olide⁴⁶⁾
 274: 3 β -acetoxo-urs-11-en-28, 13-olide⁴⁶⁾
- Nat. Prod.* 36, 1 (1979).
- Eggert, H., VanAntwerp, C.L., Bhacca, N.S. and Djerassi, C., *J. Org. Chem.* 41, 71 (1976).
 - Grover, S.H., Guthrie, J.P., Stothers, J.B. and Tan. C.T., *J. Magn. Reson.* 10, 227 (1973).
 - Grover, S.H. and Stothers, J.B., *Can. J. Chem.* 52, 870 (1974).
 - Crews, P. and Kho-Wiseman, E., *Tetrahedron Lett.* 2483 (1978).
 - Levy, G.C. and Nelson, G.L., Carbon-13 NMR for Organic Chemists, Wiley-Interscience, NY (1972).
 - Wenkert, E., Clouse, A.O., Cochran, D.W. and Doddrell, D., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6879 (1969).
 - Woo, W.S., *J. Natl. Acad. Sci. Korea.* 17, 271 (1978).
 - Patt, S.L. and Shoolery, J.N., *J. Magn. Reson.* 46, 535 (1982).
 - Burum, D.P. and Ernst, R.R., *J. Magn. Reson.* 39, 163 (1980).
 - Doddrell, D.M. and Pegg, D.T., *J. Am. Soc.* 102, 6388 (1980).
 - Bendall, M.R., Doddrell, D.M. and Pegg, D.T., *J. Magn. Reson.* 44, 238 (1981).
 - LeCocq, C.R. and Lallemand, J.Y., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 150 (1981).
 - Bax, A., Two-dimensional NMR in Liquids, D. Reidel, Dordrecht, Holland, (1982).
 - Tori, K., Seo, S., Terui, Y., Nishikawa, J., and Yasuda, F., *Tetrahedron Lett.* 22, 2405 (1981).
 - Komoda, Y., *Report of the Inst. for Med. & Dent. Eng.* 18, 39 (1984).
 - Seo, S., Tomita, Y., Tori, K., and Yoshimura, Y., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3331 (1978).
 - Beierbeck, H., Saunders, J.K. and ApSimon, J.W., *Can. J. Chem.* 55, 2813 (1977).
 - Takahashi, K. and Takani, M., *Chem. Pharm. Bull.* 26, 2689 (1978).
 - Chen, T.K., Ales, D.C., Baenziger, N.C. and Wiemer, D.F., *J. Org. Chem.* 48, 3525 (1983).
 - Seo, S., Tomita, Y., and Tori, K., *Tetrahedron Lett.* 7 (1975).
 - Johns, S. R., Lamberton, J.A., Morton, T.C., Suares, H. and Willing, R.I., *Aust. J. Chem.* 36, 2537 (1983).

Literature Cited

- Doddrell, D.M., Khong, P.W. and Lewis, K.G., *Tetrahedron Lett.* 2381 (1974).
- Knight, S.A., *Org. Magn. Reson.* 6, 603 (1974).
- Tori, K., Seo, S., Shimaoka, A., and Tomita, Y., *Tetrahedron Lett.* 4227 (1974).
- Wehrli, F.W. and Nishida, T., *Prog. Chem. Org.*

26. Talapatra, S.K., Sarkar, A.C. and Talapatra, B., *Phytochem.* **20**, 1923 (1981).
27. Kizu, H., Kitayama, S., Nakatani, F., Tomimori, T., and Namba, T., *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 3324 (1985).
28. Seo, S., Tomita, Y., and Tori, K., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 954 (1975).
29. Piozzi, F., Paternostro, M., Passannanti, S. and Gacs-Baitz, E., *Phytochem.* **25**, 539 (1986).
30. Ikuta, A. and Itokawa, H., *Phytochem.* **25**, 1625 (1986).
31. Coxon, D.T. and Wells, J.W., *Phytochem.* **19**, 1247 (1980).
32. Ricca, G.S., Danieli, B., Palmisano, G., Duddeck, H. and Elgamal, M.H., *Org. Magn. Reson.* **11**, 163 (1978).
33. Bongini, A., Contento, M., Orena, M., Pifferi, G. and Erba, R., *Org. Magn. Reson.* **22**, 61 (1984).
34. Kang, S.S. and Woo, W.S., *Arch. Pharm. Res.* **9**, 193 (1986).
35. Kumar, N.S., Muthukuda, P.M. and Wazeer, M.I.M., *Phytochem.* **24**, 1337 (1985).
36. Pereda-Miranda, R., Delgado, G., de Vivar, A.R., *J. Nat. Prod.* **49**, 225 (1986).
37. Kojima, H. and Ogura, H., *Phytochem.* **25**, 729 (1986).
38. Kinjo, J.-E., Miyamoto, I., Murakami, K., Kida, K., Tomimatsu, T., Yamasaki, M., and Nohara, T., *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 1293 (1985).
39. Gough, J.L., Guthrie, J.P. and Stothers, J.B., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 979 (1972).
40. Kasai, R., Oinaka, T., Yang, C.-R., Zhon, J., and Tanaka, O., *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 1486 (1987).
41. Tori, K., Yoshimura, Y., Seo, S., Sakurawi, K., Tomita, Y. and Ishii, H., *Tetrahedron Lett.* 4163 (1976).
42. Alvarado, M., Moreno, M. and Rodriguez, V.M., *Phytochem.* **20**, 2436 (1981).
43. Barnes, R.A., Pereira, A.L., Scofield, T.C.V., Filho, R.B. and Pinto, A.C., *Chem. Pharm. Bull.* **32**, 3674 (1984).
44. Duddeck, H., Elgamal, M.H.A., Ricca, G.S., Danieli, B. and Palmisano, G., *Org. Magn. Reson.* **11**, 130 (1978).
45. Majumder, P.L., Maiti, R.N., Panda, S.K., Mal, D., Raju, M.S., and Wenkert, E., *J. Org. Chem.* **44**, 2811 (1979).
46. Katai, M., Terai, T., and Meguri, H., *Chem. Pharm. Bull.* **31**, 1567 (1983).
47. Harkar, S., Razdan, T.K., and Waight, E.S., *Phytochem.* **23**, 2893 (1984).
48. Borges-Del-Castillo, J., Rodriguez-ubis, J.C., Vazquez-Bueno, P. and Joseph-Nathan, P., *J. Chem. Res. (S)* 130 (1983).
49. Tolstikov, G.A., Khaliov, L.M., Baltina, L.A., Kondratenko, R.M., Panasenko, A.A., and Vasil'eva, E.V., *Khim. Prior. Soedin.* 645 (1985).
50. Hidaka, K., Ito, M., Matsuda, Y., Kohda, H., Yamasaki, K., Yamahara, J., Chisaka, T., Kawakami, Y., Sato, T., and Kagei, K., *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 524 (1987).
51. Kizu, H. and Tomimori, T., *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 3340 (1982).
52. Nicollier, G. and Thompson, A.C., *J. Nat. Prod.* **46**, 183 (1983).
53. Kong, F.-H., Zhu, D.-Y., Xu, R.-S., Fu, Z.-C., Zhon, L.-Y., Iwashita, T., Komura, H., Yamasaki, K. and Tanaka, O., *Tetrahedron Lett.* **27**, 5765 (1986).
54. Woo, W.S., Kang, S.S., Yamasaki, K., and Tanaka, O., *Arch. Pharm. Res.* **1**, 23 (1978).
55. Tsuyuri, T., Hamada, Y., Honda, T., Takahashi, T., and Matsushita, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3127 (1979).
56. Sakakibara, J., Kaiya, T., Fukuda, H. and Ohki, T., *Phytochem.* **22**, 2553 (1983).
57. Sakakibara, J., Kaiya, T., and Fukuda, H., *Phytochem.* **23**, 627 (1984).
58. Delgado, M.C.C., da Silva, M.S. and braz Fo, R., *Phytochem.* **23**, 2289 (1984).
59. Kuroyanagi, M., Shiotsu, H., Ebihara, T., Kawai, H., Heno, A., and Fukushima, S., *Chem. Pharm. Bull.* **34**, 4012 (1986).
60. Romussi, G. and Falsone, G., *Arch. Pharm.* **318**, 219 (1985).
61. Inada, A., Kobayashi, M., Murata, H., and Nakanishi, T., *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 841 (1987).
62. Nomura, M., Tokoroyama, T. and Kubota, T.,

- Phytochem. 20, 1097 (1981).
63. Anjaneyulu, A.S.R., and Prasad, A.V.R., *Phytochem.* 21, 2057 (1982).
 64. Ina, H., Ohta, Y., and Iida, H., *Phytochem.* 24, 2655 (1985).
 65. Sousa, M.P., Matos, M.E.O., Machado, M.I.L., Braz Filho, R., Vencato, I., and Mascarenhas, Y.P., *Phytochem.* 23, 2589 (1984).
 66. Aoki, T., Shido, K., Takahashi, Y. and Suga, T., *Phytochem.* 20, 1681 (1981).
 67. Hamburger, M. and Hostettman, K., *Helv. Chim. Acta* 69, 221 (1986).
 68. Becchi, M., Bruneteau, M., Trouilloud, M., Combier, H., Pontanier, H., and Michel, G., *Eur. J. Biochem.* 108, 271 (1980).
 69. Rao, G.V., Rao, P.S., Tomimori, T., and Kizu, H., *J. Nat. Prod.* 48, 135 (1985).
 70. Kang, S.S., unpublished results.
 71. Fukunaga, T., Nishiyama, K., Takeya K., and Itokawa, H., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 1610 (1987).
 72. Ahmad, V.U. Bano, N. and Bano, S., *J. Nat. Prod.* 47, 977 (1984).
 73. Iwamoto, M., Okabe, H., Yamauchi, T., Tanaka, M., Rokutani, Y., Hara, S., Mihashi, K. and Higuchi, R., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 464 (1985).
 74. Higuchi, R., Tokimitsu, Y., Hamada, N., Komori, T., and Kawasaki, T., *Liebigs Ann. Chem.* 1192 (1985).
 75. Oshima, Y., Ohsawa, T., Oikawa, K., Konno, L. and Hikino, H., *Planta Med.* 40 (1984).
 76. Oshima, Y., Ohsawa, T. and Hikino, H., *Planta Med.* 43 (1984).
 77. Levy, M., Zehavi, U., Naim, M. and Polacheck, I., *J. Agric. Food Chem.* 34, 960 (1986).
 78. Ishii, H., Nakamura, M., Seo, S., Tori, K., Tozyo, T., and Yoshimura, Y., *Chem. Pharm. Bull.* 28, 2367 (1980).
 79. Konoshima, T. and Sawada, T., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 2747 (1982).
 80. Akai, E., Takeda, T., Kobayashi, Y., Chen, Y. and Ogihara, Y., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 4685 (1985).
 81. Nozaki, H., Suzuki, H., Hirayama, T., Kasai, R., Wu, R.-Y., and Lee, K.-H., *Phytochem.* 25, 479 (1986).
 82. Johns, S.R., Lamberton, J.A., Morton, T.C., Soares, H., and Willing, R.I., *Aust. J. Chem.* 36, 1895 (1983).
 83. Gonzalez, A.G., Gonzalez, C.M. and Ravelo, A.G., *J. Nat. Prod.* 49, 148 (1986).
 84. Kang, S.S. and Woo, W.S., *Planta Med.*, in press
 85. Kitagawa, I., Saito, M., Taniyama, T. and Yoshikawa, M., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 598 (1985).
 86. Pal, B.C., Roy, G. and Mahato, S.B., *Phytochem.* 23, 1475 (1984).
 87. Chen, Y., Takeda, T. and Ogihara, Y., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 1043 (1985).
 88. Chen, Y., Takeda, T. and Ogihara, Y., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 1387 (1985).
 89. Konoshima, T., Sawada, T. and Kimura, T., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 4732 (1985).
 90. Ishii, H., Tori, K., Tozyo, T. and Yoshimura, Y., *J. Chem. Soc. Perkin I* 1928 (1981).
 91. Anjaneyulu, A.S.R., Bapuji, M., Row, L.R. and Sree, A., *Phytochem.* 18, 463 (1979).
 92. Ahmad, V.U., Najmus-Saqib, Q., Usmanghani, K., Fuchs, W. and Voelter, W., *Z. Naturforsch.* 35B, 511 (1980).
 93. Dhareji, K., Narayan, G.K.A.S.S., Roa, D.S. and Row, N.R., *J. Indian Chem. Soc.* 61, 1032 (1984).
 94. Diaz, J.G., Fraga, B.M., Gonzalez, A.G., Gonzalez, P., Hernandez, M.G. and Miranda, J.M., *Phytochem.* 23, 1471 (1984).
 95. Shimizu, K., Amagaya, S. and Ogihara, Y., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 3349 (1985).
 96. Tschesche, R., Sepulveda, S. and Braun, T.M., *Chem. Ber.* 113, 1754 (1980).
 97. Kobayashi, Y., Takeda, T. and Ogihara, Y., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 2222 (1981).
 98. Kobayashi, Y., Ogawa, M., and Ogihara, Y., *J. Chem. Soc. Perkin I* 2277 (1981).
 99. Kim, C.M. and Kang, S.S., *Kor. J. Pharmacogn.* 17, 195 (1986).
 100. Dawidar, A.-A., Reisch, J. and Amer, M., *Chem. Pharm. Bull.* 27, 2938 (1979).
 101. Gonzalez, A.G., Fraga, B.M., Gonzalez, P., Hernandez, M.G., Ravelo, A.G., *Phytochem.*

- 20, 1919 (1981).
102. Gonzalez, A.G., Amaro, J., Fraga, B.M., and Luis, J.G., *Phytochem.* **22**, 1828 (1983).
103. Siddiqui, S., Hafeez, F., Begum, S. and Siddiqui B.S., *J. Nat. Prod.* **49**, 1086 (1986).
104. Escudero, J., Lopez, J.C., Rabanal, R.M., and Valverde, S., *J. Nat. Prod.* **48**, 128 (1985).
105. Sakakibara, J. and Kaiya, T., *Phytochem.* **22**, 2547 (1983).
106. Matos, M.E.O., Sousa, M.P., Machads. M.I.L. and Braz Filho, R., *Phytochem.* **25**, 1419 (1986).
107. Kemp, M.S., Holloway, P.J. and Burden, R.S., *J. Chem. Research(S)*, 154 (1985).
108. Seto, T., Tanaka, T., Tanaka, O., and Naruhashi, N., *Phytochem.* **23**, 2829 (1984).
109. Gao, F., Chen, F.-H., Tanaka, T., Kasai, R., Seto, T. and Tanaka, O., *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 37 (1985).
110. Houghton, P.J. and Lian, L.M., *Phytochem.* **25**, 1939 (1986).
111. Woo, W.S., Choi, J.S., and Chang, H.S., *Arch. Pharm. Res.* **8**, 133 (1985).