

## 참오동나무 줄기의 성분 연구

박유미 · 장성기 · 김연수 · 김박광  
서울대학교 약학대학  
(Received July 15, 1991)

### The Constituents of *Paulownia tomentosa* Stem

You Mie Park, Seong Ki Jang, Yeon Soo Kim and Bak-Kwang Kim  
College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Abstract**—A benzofuran substance was isolated from the methanol extract of *Paulownia tomentosa* stem which has been used to treat against gonorrhoea and contusion etc. in the oriental traditional medicine. Its structure was elucidated as methyl-5-hydroxy-[1,4]naphthoquino-[2,3-b]benzo-[1,2-g]benzofuran-6-carboxylate by X-ray crystallography and various spectroscopic evidences and also other three known compounds, paulownin, sesamin,  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, were obtained.

**Keywords** □ *Paulownia tomentosa* stem, Paulowniaceae, methyl-5-hydroxy-[1,4]naphthoquino-[2,3-b]benzo-[1,2-g]benzofuran-6-carboxylate, paulownin, sesamin,  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside.

울릉도가 원산지로서 전국에 널리 자생하고 있는 참오동나무(*Paulownia tomentosa* Stued.)는 오동과(Paulowniaceae)에 속하는 낙엽 활엽 교목으로 잎은 넓은 난형이며, 대형이고, 잎 밑이 심장형이며, 끝이 날카롭고 백색의 솜털이 있다. 원추화로서 화관은 종형이며, 같은과에 속하는 오동나무(*Paulownia coreana* Uyeki)와 달리 꽃잎에 자주색 줄이 있는 것이 특징이다. 이 나무는 지리적으로 한국, 중국, 일본에 널리 분포한다.<sup>1-3)</sup>

한방에서는 나무의 껍질을 백동피라 하여 임질, 단독, 타박상 등의 치료에 사용하며 방취제로서도 사용된다.<sup>4,5)</sup>

알려진 성분으로는 catapol과 syringin,<sup>6)</sup> aucubin과 확인되지 않은 iridoid glycoside류, coniferin, acteoside,<sup>7-9)</sup> 그리고 lignan인 paulownin, sesamin, (+)-piperitol<sup>10,11)</sup>이 보고되어 있다.

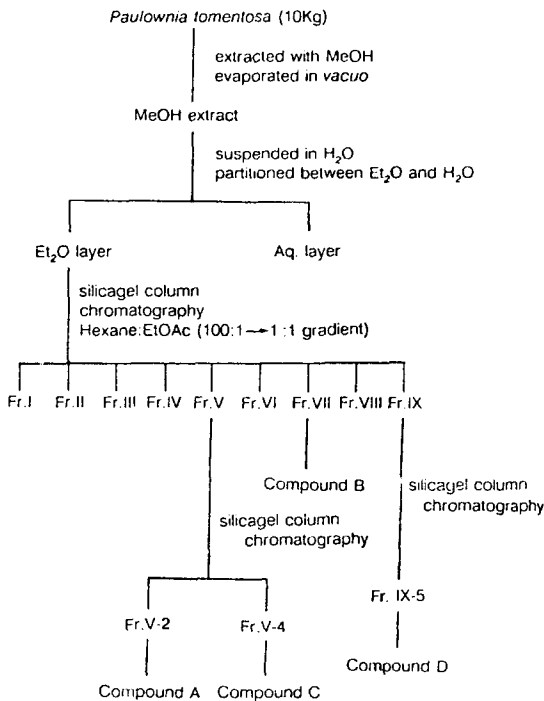
본 실험에서는 성분 연구의 일환으로 참오동나무 줄기의 메탄올 엑스로 silicagel chromatography를 실시하여 benzofuran계 물질을 분리하여 X-ray crys-

tallography와 UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS의 스펙트럼을 이용하여 구조를 규명하였다. 그 결과 물질 A는 methyl-5-hydroxy-[1,4]naphthoquino-[2,3-b]benzo-[1,2-g]benzofuran-6-carboxylate로 확인되었으며, ether 가용부로부터 물질 B는 lignan 계열의 paulownin 물질 C는 sesamin 및 물질 D는 식물성 sterol 계열의  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였으므로 이에 보고하고자 한다.

#### 실험방법

**실험재료**—본 실험에서 사용한 참오동나무(*Paulownia tomentosa* Steud.)의 줄기 부분은 1989년 12월 말에 경동시장 한약상에서 구입한 후 음건, 세절하여 재료로 사용하였다.

**시약 및 기기**—실험에서 사용한 column chromatography용 silica gel은 Kieselgel 60(230~400 mesh ASTM, Merck Art. 9385), Kieselgel 60(70~230 mesh ASTM, Merck Art. 7734), Kieselgel 60(filter



Scheme 1—Fractionation of the MeOH Extract of *Paulownia tomentosa*

than 230 mesh ASTM, Merck Art. 7729)이었고, Thin Layer Chromatography용 precoated plates는 Kieselgel 60F<sub>254</sub>(layer thickness 0.25 mm, 20×20, Merck Art. 5715)를 사용하였으며, 발색은 254 nm UV lamp 및 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다. 용매는 식물 재료를 추출할 때는 공업용을 재증류하여 사용하였으며, 그 외 column을 하거나 재결정시에는 특급시약을 사용하였다.

사용기기로는 Gallenkamp Melting Point Apparatus, Shimadzu UV-2100 UV-Visible Recording Spectrometer, Perkin Elmer 1710 IR Spectrometer, NMR은 Bruker FT-80A Spectrometer(80 MHz), Bruker AM 300WB Spectrometer(300 MHz), Hewlett Packard Model HP 5890A GC System, MS는 VG TRIO-2 GC/MS System을 이용하였다.

**추출 및 분리조작**—참오동나무의 줄기 부분 10 kg을 세절한 후, 환류 냉각장치를 이용하여 MeOH 20ℓ씩 6시간 3회 추출하고, 용매를 감압하에서 제거하여 MeOH 엑스 778g을 얻었다. Scheme 1과 같이 이것을 증류수로 현탁시키고, 등용적의 Et<sub>2</sub>O로 3회 추출하여

용매를 제거하고 Et<sub>2</sub>O 가용부 110g을 얻었다. 이 Et<sub>2</sub>O 가용부를 Hexane : EtOAc gradient 방식으로 silicagel column chromatography를 실시하여 9개의 분획으로 나누고, 7번 분획으로부터 물질 B를 얻었다. 5번 분획과 9번 분획 각각에 대하여 silicagel column chromatography를 반복 실시하여 5번 분획으로부터 물질 A와 C를, 9번 분획으로부터 물질 D를 단리하였다.

이 물질들은 CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 50 : 1 전개용매의 TLC 상에서 분리됨을 확인하였다.

**물질 A의 분리**—5번 분획을 CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 100 : 1로부터 gradient로 silicagel column chromatography를 실시하여 8개 분획으로 나누고, 그중 2번 분획을 반복 silicagel column chromatography를 실시하여 물질 A를 얻었다.

THF(tetrahydrofuran) 용매에서 재결정하여 황색 판상결정 12 mg을 얻었다. TLC 상에서 UV 254 nm 조사에 흡수를 나타내었고, 10% 황산 발색시약에 밝은 주황색으로 발색하였다.

분자식 : C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>

융점 : 172°

IR  $\nu_{\max}$ (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3330(OH), 1680(C=O), 1520~1635(aromatic C=C), 1360~1380(CH<sub>3</sub>), 1120~1265(C-O), 685, 780, 870(=CH aromatic, oop)

UV(CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\max}$ (log  $\epsilon$ ) : 336(0.62), 450(0.80)

<sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  11.2(1H, s, OH), 8.56~7.68(8H, m, aromatic H), 4.02(3H, s, OCH<sub>3</sub>)

MS(EI, m/z, relative intensity) : 372[M]<sup>+</sup> (14.8), 340(100), 284(5.6), 256(13.7), 228(28.0), 200(34.0), 100(19.3)

**물질 B의 분리**—분획 7에서 얻은 침전을 CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 50 : 1로 silicagel column chromatography를 실시하여 순수 분획을 얻고, MeOH 용매에서 재결정하여 흰색 침상결정 550 mg을 얻었다. TLC 상에서 UV 254 nm 조사에 강한 흡수를 나타내었고, 10% 황산 발색시약에 짙은 밤색으로 발색하였다.

분자식 : C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>

융점 : 104~105°

IR  $\nu_{\max}$ (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3400, 2925, 2880, 2610, 1550~1450, 1250, 1050, 940, 815, 750

<sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  6.92, 6.83(6H, s, aromatic CH=CH) 5.95(4H, d, J=4.5 Hz), 4.59~

3.71(4H, m, -O-CH<sub>2</sub>-C), 3.12~2.89(1H, m), 1.76(1 H, s, OH)

<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 60.3, 71.4, 74.7, 85.7, 87.3, 91.5, 101.0, 101.1, 106.7, 107.3, 108.0, 108.3, 119.6, 120.0, 129.2, 134.5, 147.1, 147.8, 147.9

MS(EI, m/z, relative intensity) : 370[M]<sup>+</sup>(44.4), 205(40.8), 149(100), 135(29.4), 121(28.4), 103(35.4), 93(27.1), 77(25.4), 65(28.5)

**물질 C의 분리**—분획 5를 CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 100 : 1로부터 gradient로 silicagel column chromatography를 실시하여 8개의 분획으로 나누고, 그 중 4번 분획 0.44g을 반복 silicagel column chromatography를 실시하여 물질 C를 얻은 후, MeOH 용매에서 재결정하여 흰색 침상결정 220 mg을 얻었다. TLC 상에서 UV 254 nm 조사에 강한 흡수를 나타내었고, 10% 황산 발색시약에 짙은 밤색으로 발색하였다.

분자식 : C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>

융점 : 123~125°

<sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.77, 6.67(6H, s, aromatic CH=CH), 5.92(4H, s, -O-CH<sub>2</sub>-O-), 4.70(2 H, d), 4.32~3.77(4H, m, -O-CH<sub>2</sub>-C), 3.04~3.01(2H, m, bridgehead protons at 8,8')

MS(EI, m/z, relative intensity) : 354[M]<sup>-</sup>(24.3), 203(18.8), 178(11.9), 161(37.2), 150(33.0), 149(100), 135(50.0), 121(18.3)

**물질 D의 분리**—분획 9를 CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 30 : 1로부터 silicagel column chromatography를 실시하여 9개의 분획으로 나누고 그중 5번 분획 112.5 mg을 반복 silicagel column chromatography를 실시하여 물질 D를 얻었다. 이 물질은 CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 1 : 1 용매로부터 백색의 분말상으로 21 mg을 얻었으며, TLC 상에서 UV 254 nm 조사에 흡수는 나타내지 않았고, 10% 황산 발색시약에 적자색으로 발색하였다.

분자식 : C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>

융점 : 288~290°

<sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) : δ 0.65(3H, s, CH<sub>3</sub>-18), 1.00(3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 5.03(1H, br, d, H-6)

<sup>13</sup>C-NMR(20 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) : Table I

MS(EI, m/z, relative intensity) : 414(13.8), 396(100), 275(22.6), 255(47.1), 229(13.8), 213(41.6), 120(30.7), 57(67.3)

**물질 D의 산 가수분해**—물질 D 5 mg을 5% HCl/H<sub>2</sub>

**Table I**—Comparison of Chemical Shifts for Compound D and Reference Compound

Carbon number	Liter-ature	Compound D	Carbon number	Liter-ature	Compound D
1(CH <sub>2</sub> )	37.6	37.1	19(CH <sub>3</sub> )	19.4	19.0
2(CH <sub>2</sub> )	30.3	29.9	20(CH)	36.4	36.3
3(CH)	78.5	78.1	21(CH <sub>3</sub> )	19.2	18.9
4(CH <sub>2</sub> )	39.3	38.8	22(CH <sub>3</sub> )	34.3	34.1
5(C)	140.9	140.4	23(CH <sub>2</sub> )	26.5	26.0
6(CH)	121.9	121.4	24(CH)	46.1	45.8
7(CH <sub>2</sub> )	32.1	31.8	25(CH)	29.5	29.3
8(CH)	32.1	31.8	26(CH <sub>3</sub> )	19.4	19.0
9(CH)	50.4	50.0	27(CH <sub>3</sub> )	20.0	19.8
10(C)	37.0	36.4	28(CH <sub>2</sub> )	23.5	23.4
11(CH <sub>2</sub> )	21.4	20.0	29(CH <sub>2</sub> )	12.2	11.9
12(CH <sub>2</sub> )	40.0	39.8			
13(C)	42.5	42.1	C-1'(CH)	102.6	102.1
14(C)	56.9	56.6	C-2'(CH)	75.3	75.0
15(CH <sub>2</sub> )	24.6	24.3	C-3'(CH)	78.5	78.0
16(CH <sub>2</sub> )	28.5	28.3	C-4'(CH)	71.7	71.1
17(CH)	56.3	55.9	C-5'(CH)	78.5	78.0
18(CH <sub>3</sub> )	12.0	11.8	C-6'(CH <sub>2</sub> )	62.8	62.5

O : EtOH(3 : 1) 1 ml에 녹이고 6시간 동안 수욕상에서 가수분해 하였다. 반응액을 Et<sub>2</sub>O로 추출하여 물로 세척한 후 농축하고, MeOH 용매에서 재결정하여 백색 분말상의 aglycon(물질 D-a)을 얻었다.

융점 : 135~137°

<sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 0.68(3H, s, CH<sub>3</sub>-18), 1.00(3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 3.45(1H, m, H-3), 5.37(1 H, br, d, H-6)

MS(EI, m/z, relative intensity) : 414[M]<sup>+</sup>(51.9), 396(38.1), 255(37.1), 213(27.5), 159(52.8), 145(58.6), 120(38.7), 105(79.0), 95(100), 81(94.2)

남은 수층은 NH<sub>4</sub>OH로 중화한 후, MeOH : CHCl<sub>3</sub> : NH<sub>4</sub>OH : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO = 5 : 2 : 3 : 2로 TLC 하여 D-glucose임을 확인하였다(Rf = 0.31).

**물질 D의 acetylation**—건조된 물질 D 5 mg을 pyridin 0.4 ml에 녹이고, acetic anhydride 0.2 ml를 가하여 실온에서 하룻밤 반응시킨 후 반응액에 증류수 3 ml를 가하고 동량의 ether로 3번 추출하였다. 얻은 ether층을 묽은 염산으로 세척한 후, 계속하여 증류수로 세척하였다. 용매를 제거하고 MeOH에서 백색 침상결정의 acetate체(물질 D-b)를 얻었다.

융점 : 150~155°

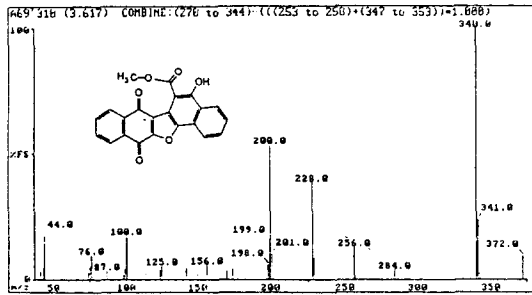


Fig. 1—EI mass spectrum of compound A (EI, 70 eV)

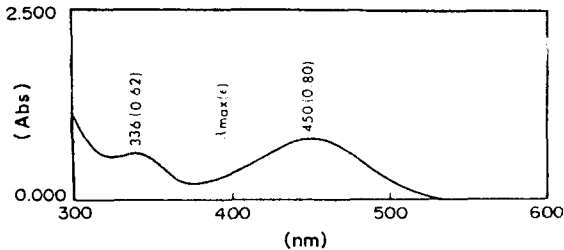


Fig. 2—UV spectrum of compound A (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 0.61(3H, s, CH<sub>3</sub>-18), 1.18(3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 1.94~1.99(3H, s, 4xOAc), 4.51(1H, d, J=7.3 Hz, H-1'), 5.27(1H, br, d, H-6)

### 실험결과 및 고찰

Methyl-5-hydroxy-[1,4]naphthoquino-[2,3-b]benzo-[1,2-g]benzofuran-6-carboxylate의 확인—물질 A는 70 eV EI Mass spectrum(Fig. 1)에서 [M]<sup>+</sup> m/z 372인 물질임을 알 수 있었고, CI Mass spectrum 역시 [M]<sup>+</sup> m/z 372 피크와 [M+29]<sup>+</sup> m/z 401 피크를 확인할 수 있었다. UV spectrum(Fig. 2)에서는 336 nm, 450 nm에서 naphthoquinone의 특징적인 흡수 band를 볼 수 있었고, IR spectrum(Fig. 3)으로부터 3330 cm<sup>-1</sup>에서 -OH기를, 1680 cm<sup>-1</sup>에서 naphthoquinone의 C=O기를,<sup>12)</sup> 1450~1550 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C double bond, 1050, 1250 cm<sup>-1</sup>에서 C-O의 관능기를 측정할 수 있었다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum(Fig. 4)에서 δ 11.3에서 나타나는 피크는 deuterium 치환에 의해 소실되는 것으로 보아 OH기의 proton으로 추정된다.

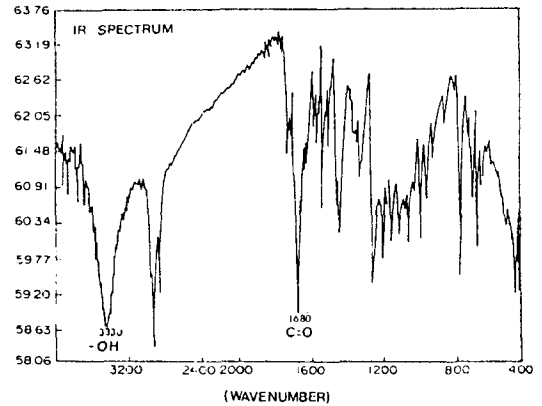


Fig. 3—IR spectrum of compound A(KBr)

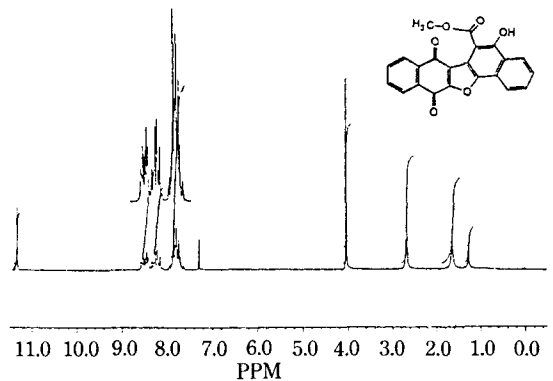


Fig. 4—<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound A(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

또한, 물질 A를 deuterium 치환하여 mass spectrum을 측정된 결과 분자량 1이 증가한 [M]<sup>+</sup> m/z 373을 관찰할 수 있었다. 이로부터 이 물질의 active hydrogen은 하나임을 추정할 수 있었고, deuterium 치환하기 이전과 이후의 mass spectrum에서 base 피크가 340으로 동일한 것으로 보아 m/z 340의 fragment는 OH의 proton이 -OCH<sub>3</sub>와 함께 떨어져나가 생성된 것으로 추정할 수 있었다.

또한, δ 4.02에서 나타나는 3H에 해당하는 singlet은 -OCH<sub>3</sub>로, δ 7.67~8.56 사이의 8H는 benzene ring에 직접 결합된 proton임을 알 수 있었다.

물질 A는 benzofuran ring의 methylcarboxyl group의 -C=O의 oxygen과 -OH의 active hydrogen이 수소결합을 하면서 6원환이 형성되어 안정한 구조가 되는 것으로 추정된다.

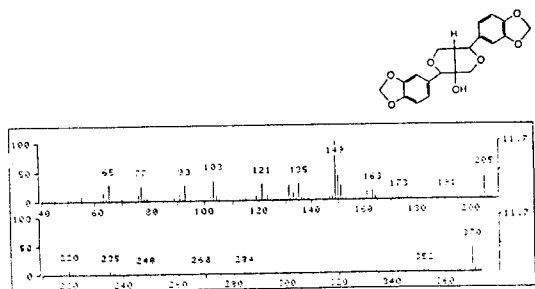


Fig. 5—Mass spectrum of compound B(EI, 70 eV)

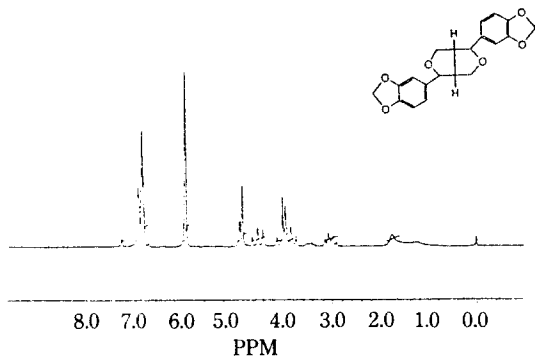


Fig. 6—<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound B(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

이상의 결과로부터, 물질 A는 benzofuran ring을 모핵으로 하는 methyl-5-hydroxy-[1,4]naphthoquino-[2,3-b]benzo-[1,2-g]benzofuran-6-carboxylate로 규명하였다.

**Paulownin의 확인**—물질 B는 mass spectrum(Fig. 5)으로부터 [M]<sup>+</sup> m/z 370이며, base 피크인 acyl cation의 m/z 149와 그 외 220, 121, 135 등의 피크도 관찰할 수 있었다. IR spectrum에서 3400 cm<sup>-1</sup>에서 hydroxyl group, 2975, 1605, 1505, 860, 830, 810 cm<sup>-1</sup>에서 1,2,4-trisubstituted phenyl ring, 930, 712 cm<sup>-1</sup>에서 methylenedioxy phenyl group의 band를 식별할 수 있었다.<sup>14)</sup>

<sup>13</sup>C-NMR spectrum으로부터 물질 B는 12개의 aromatic 영역의 carbon을 포함한 20개의 carbon이 있음을 확인하였다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum(Fig. 6)에서 문헌치<sup>10)</sup>와 비교한 결과, Paulownin과 chemical shift값이 잘 일치하였다. 위의 결과를 종합하여 물질 B를 lignan인 paulownin으로 확인하였다.

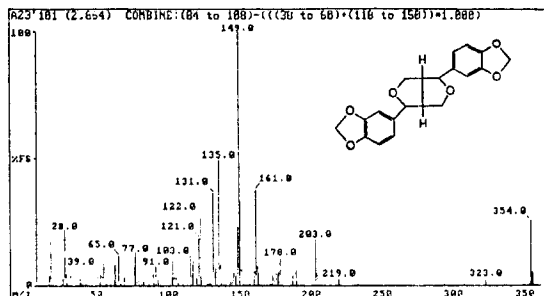


Fig. 7—Mass spectrum of compound C(EI, 70 eV)

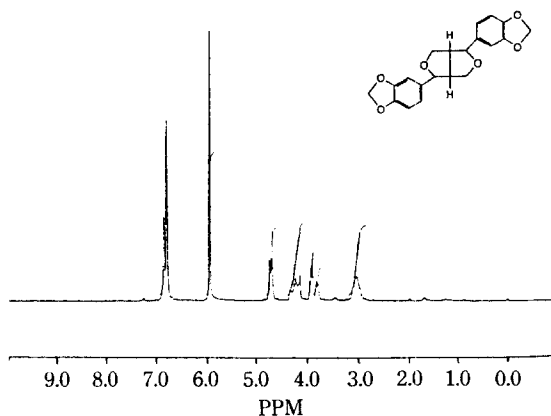


Fig. 8—<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound C(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

**Sesamin의 확인**—물질 C는 mass spectrum(Fig. 7)으로부터 [M]<sup>+</sup> m/z 354이며, base 피크인 acyl cation의 m/z 149와 CO의 소실로 인한 methylenedioxy phenyl fragment인 m/z 121, 그외 203, 161, 135 피크들도 관찰할 수 있었다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum(Fig. 8)에서 물질 C 역시 문헌치<sup>10)</sup>와 비교한 결과, sesamin과 chemical shift값이 잘 일치하였다. 위의 결과를 종합하여 물질 C를 paulownin의 -OH가 -H로 치환된 lignan인 sesamin임을 확인하였다.

**β-sitosteryl-3-O-β-glucopyranoside의 확인**—물질 D는 mass spectrum에서 [M]<sup>+</sup> m/z 414에서 당이 떨어져나간 aglycone 피크를 볼 수 있었고, side chain이 떨어져 나간 m/z 255, D-ring의 개열에 의한 m/z 299, 213 피크,<sup>15)</sup> Δ<sup>5</sup>-sterol의 특징적인 m/z 120과 3,5-dienyl system의 개열에 의한 m/z 275 피크 등을 관찰할 수 있었다.<sup>16)</sup>

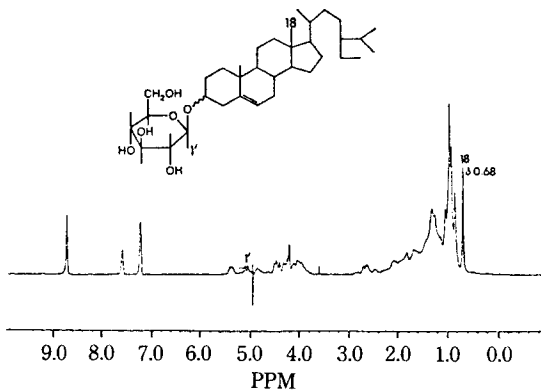


Fig. 9— $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound D(80 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )

$^1\text{H-NMR}$  spectrum(Fig. 9)에서는  $\delta$  5.03에서 anomeric proton을 볼 수 있었고,  $\delta$  0.65와  $\delta$  1.00에서 angular methyl proton을 관찰할 수 있었다.

물질 D를 산 가수분해 실시한 결과, aglycone(물질 D-a) 및 당 부분을 얻었으며, 당 부분은 표준품과의 비교 TLC 결과 D-glucose임을 확인하였다.

물질 D-a의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum C-18의 angular methyl proton이  $\delta$  0.68에서 나타나는 것으로 보아  $\delta^5$ -sterol의 가능성을 생각해 볼 수 있었고,<sup>17)</sup> 표준품의 TLC와 mass spectrum으로부터  $\beta$ -sitosterol임을 확인하였다. 한편 물질 D를 acetylation시킨 peracetate(물질 D-b)체의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum에서  $\delta$  1.94~1.99에서 당의 4개의 OAc에 의한 12개의 피크가 나타났으며,  $\delta$  4.51에서 D-glucose의 anomeric proton이 J. Value가 7.3 Hz로 diaxial coupling 함으로부터 당의 aglycone과  $\beta$ -결합을 하고 있음을 알 수 있었다.<sup>18)</sup>

위의 결과를 종합하여 물질 D를  $\beta$ -sitosterol의 glucoside임을 예지하고 문헌치<sup>19)</sup>와 비교한 결과 그  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum이 잘 일치하였다(Table I).

이상의 결과로부터 이 물질을  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였다.

## 결 론

참오동나무(*Paulownia tomentosa* Steud.) 줄기로 부터 물질 A, B, C, D를 각각 단리한 후 X-ray crystallography와 각종 스펙트로스코피를 이용하여 물질 A는 methyl-5-hydroxy-[1,4] naphthoquino-[2,3-b]

benzo-[1,2-g] benzofuran-6-carboxylate로 규명하였고, 물질 B는 paulownin, 물질 C는 sesamin, 물질 D는  $\beta$ -sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였다.

## 감사의 말씀

본 연구는 1991년도 서울대학교 대학발전 기금 및 대우학술 연구비지원의 일부에 의하여 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드립니다.

## 문 헌

- 1) 문교부, 한국 동식물 도감, 삼화출판사, 제 5권, 식물편(목, 초본류), 1050(1965).
- 2) 정태현, 한국 식물 도감, 신지사, 상권, 목본부, 461(1972).
- 3) 이창복, 대한 식물 도감, 향문사, 668(1979).
- 4) 중앙 대사전, 상해과학기술출판사, 소학관, 제 3권 1925(1985).
- 5) Yamauchi, T., Date, H., Saihara, Y. and Osada, K.: Deodorants Containing Hydrogen Peroxide and Plant Extracts. *Jpn. Kokai Tokkyo koho JP* **62**, 87, 357(1987) (C.A., 106: p162425b).
- 6) Yoneiti, K. and Sawada, H.: Constituents of the Bark of *Paulownia tomentosa* Steud. *Yakugaku Zasshi* **79**, 1226(1959).
- 7) Hegnauer, R. and Kooiman, P.: *Planta Med.* **33**, 1(1978).
- 8) Adriani, C., Bonini, C., Iavarone, C. and Trogolo, C.: Isolation and Characterization Paulownioside, A New Highly Oxygenated Iridoid Glucoside from *Paulownia tomentosa*. *J. Nat. Prod.* **44**, 739(1981).
- 9) Sticher, O. and Lahloub, M.F.: *Planta Med.* **46**, 145(1982).
- 10) Takahashi, K., Tanabe, Y., Xobayashi, K. and Nakagawa, N.: Studies on Constituents of Medical Plant (4), Chemical structure of Paulownin, a Component of Wood of *Paulownia tomentosa* Steud. *Yakugaku Zasshi* **83**, 1101(1963).
- 11) Ina, H., Ono, M., Sashida, Y. and Iida, H.: (+)-Piperitol from *Paulownia tomentosa*. *Planta Med.* **53**, 504(1987).

- 12) Lillie, T.J., Musgrave, O.C. and Skoyles, D.: Ebenaceae Extractives. Part V. New Diospyrin Derivatives from *Diospyros momtana* Roxb. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **20**, 2155(1976).
- 13) Pelter, A.: The Mass Spectra of Oxygen Heterocycles. part 5. The Mass Spectra of Some Complex Lignans. *J. Chem. Soc.(c)*, 1376(1967).
- 14) Khafagy, S.M., Sabri, N., Abd El-Salam, N.A. and Seif El-Din, A.A.: Isolation of Sesamin-like Compound and Acacetin 7-O-Neohesperidoside from *Otanthus maritimus*. *Planta Med.* **35**, 186(1979).
- 15) Idler, D.R., Khalil, M.W., Gilbert, J.D. and Brooks, C.J.W.: Structure of Unknown Sterols by Combination Gas-Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. *Steroids* **27**, 155(1976).
- 16) Partridge, L.G. and Djerassis, C.: Mass Spectrometryin Structure and Stereochemical Problems. 250. Characteristic Fragmentations of Cholesterol acetate. *J. Org. Chem.* **42**, 2799(1977).
- 17) Rubinstein, I., Goad, L.J., Clague, A.D.H. and Mulheirn, L.J.: The 220 MHz NMR Spectra of Phytosterols. *Phytochemistry* **15**, 195(1976).
- 18) Pavia, D.L., Lampman, G.M. and Kriz, G.S. Jr.: *Introduction to Spectroscopy*, W.B. Saunders Company, p.116(1979).
- 19) Chang, I.M., Yun, H.S. and Yamasaki, K.: Revision of  $^{13}\text{C}$ -NMR Assignments of  $\beta$ -Sitosterol and  $\beta$ -Sitosteryl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside Isolated from *Plantago asiatica* Seed. *Kor. J. Pharmacog.* **12**, (1981).