

## 수오공의 화학성분

신동인 · 김진웅\*  
서울대학교 약학대학

(Received October 10, 1994)

### Chemical Constituents of *Kyllinga brevifolia*

Dongin Shin and Jinwoong Kim\*

College of Pharmacy, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-dong Kwanak-ku, Seoul, 151-742, Korea

**Abstract**—The chemical constituents of *Kyllinga brevifolia* Rottb. var. *leiolepsis* Hara (Cyperaceae) were studied. From the chloroform and *n*-butanol soluble fractions, five compounds were isolated by chromatographic purification process. They were identified as  $\beta$ -sitostenone, ergosterol peroxide,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitosteryl-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside and vitexin, respectively. This is the first report of the identification of  $\beta$ -sitostenone, ergosterol peroxide from Cyperaceae.

**Keywords** □ *Kyllinga brevifolia*, Cyperaceae,  $\beta$ -sitostenone, ergosterol peroxide,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitosteryl-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, vitexin.

수오공(水蜈蚣, *Kyllinga brevifolia* Rottb. var. *leiolepsis* Hara)은 사초과(Cyperaceae)에 속하는 다년생 초본으로서 일명 파대가리라고 불리우며 양지바른 습지에서 흔히 자란다. 높이는 5~20 cm이고 줄기는 가늘고 길며 삼각기둥에 여러 줄로 모여났으며 길이는 30 cm이며 花頭는 頂生하고 구형이며 4~8 mm이고 녹색 혹은 갈색이다. 잎은 길이 5~8 cm, 나비 2~3 mm이며 끝부분은 날카로우며 下部는 紫色을 띠고 鍬狀(鎗狀)이며 잎은 3~4조각으로 길고 크게 벌어졌다.<sup>1)</sup>

개화기(開花期)는 6~7월, 結實期는 가을이고 국내에는 1속 1종으로 전국에 자생한다. 민간에서는 감기, 두통, 말라리아, 황달(黃疸), 치질(痔疾), 타박(打撲) 및 도상(刀傷) 등의 치료에 효능이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

지금까지 이 종에 대한 성분연구는 Huang 등이 vitexin을 보고하였고<sup>3)</sup> 동종식물인 *Kyllinga triceps*에서 정유성분을 연구한 보고 외에는 *Kyllinga*속 식물의 성분에 대한 연구 보고가 없으므로 저자는 파대가리의 성분에 대한 연구를 실시하여 전초의 CHCl<sub>3</sub>

엑스에서 4종의 화합물을 얻고, *n*-BuOH엑스에서 1종의 화합물을 얻어 이를 각종 이화학적 분석과 기기 분석(IR, UV, MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT) 등을 통해 그 구조를 각각  $\beta$ -sitost-4-en-3-one (1), 5,8-epidioxo ergosta-6,22-dien-3 $\beta$ -ol (2),  $\beta$ -sitosterol (3),  $\beta$ -sitosteryl-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), vitexin (5)으로 동정하였다.

화합물 1은 Cyperaceae속에서 처음으로 분리된 물질이었고, 화합물 2는 고등식물에서는 처음으로 분리된 화합물이었으며, 화합물 3, 4는 본 식물에서는 처음으로 분리 보고된 물질이었다.

### 실험 방법

#### 실험재료

본 실험에 사용한 수오공(*Kyllinga brevifolia* Rottb. var. *leiolepsis* Hara)은 광덕산 및 경기도 시흥군 소래읍 대야리 서울대학교 약학대학 부속 약초원 부근에서 1991년 9월에서 10월 사이에 채집하여 음건 건조한 상태(3.6 kg)를 조절(粗切)하여 사용하였다.

### 시약 및 기기

\*본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

박층 크로마토그래피 판은 precoated TLC plates silica gel 60F<sub>254</sub>(Merck Art. 5715), 컬럼 크로마토그래피용 실리카 겔은 Kiesel gel 60(230~400 mesh ASTM, Merck Art. 9385)를, vacuum 컬럼 크로마토그래피용 실리카 겔은 TLC-Kiesel gel 60H(Merck Art. 11695)를 사용하였고, 용점은 Gallenkamp melting point apparatus, IR은 Perkin Elmer 1710 spectrometer, NMR은 JEOL GSX 400 NMR spectrometer 등의 기기를 사용하였고 실험에 사용된 모든 용매는 시약급 용매를 사용하였다.

#### 추출 및 분획

**추출**—건조상태의 수오공(3.6 kg)을 80% MeOH 3l씩 30°C에서 5회 초음파 추출하여 추출액을 온시여과한 후 감압농축을 거쳐 total 엑스(327 g)를 얻었고 이를 증류수로 현탁한 후, CHCl<sub>3</sub>로 1l씩 5회 추출하여 CHCl<sub>3</sub>층(30 g)을, 남은 엑스를 다시 *n*-BuOH로 1l씩 10회 추출하여 *n*-BuOH 층(211 g)을 얻었고 남은 엑스는 H<sub>2</sub>O층(86 g)으로 간주했다.

**분획**—CHCl<sub>3</sub>층은 *n*-hexane : EtOAc(100 : 1)의 용매로 gradient silica gel column chromatography (5.5×130 cm)을 실시하여 각 분획을 250 ml씩 10개의 분획으로 나누었고, *n*-BuOH 층은 CHCl<sub>3</sub> : MeOH (10 : 1)의 용매로 gradient silica gel column chromatography(5.5×130 cm)를 실시하여 각 분획을

500 ml씩 10개의 분획으로 나누었다.

**Compound 1의 분리**—CHCl<sub>3</sub> 층의 silica gel 컬럼 크로마토그래피 분획 10개 중 1번째 분획 1.0 g을 다시 *n*-hexane : EtOAc(200 : 1)의 전개용매로 silica gel 컬럼 크로마토그래피(2.4×76 cm)를 시행하여 전개용매 *n*-hexane : EtOAc(10 : 1)에서 anisaldehyde-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 발색시약으로 발색시에 R<sub>f</sub>값 0.22에서 밝은 오렌지색을 나타내는 백색 구상 결정 7 mg을 얻었다. mp: 88~90°C; IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 2937, 1681(C=O), 1617(C=C), 1465, 1331, 1188, 866 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.637(3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.741(3H, d, *J*=7.2 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.789(3H, d, *J*=7.2 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.844(3H, d, *J*=6.4 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.944(3H, t, *J*=6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 1.107(3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 2.255(1H, dd, *J*=13.6, 3.6 Hz, H-2 $\alpha$ ), 2.326(1H, dd, *J*=14, 4.8 Hz, H-2 $\beta$ ), 5.646 (1H, s, H-4) ppm; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): see Table I; EI-MS *m/z* 412 [M<sup>+</sup>, C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O].

**Compound 2의 분리**—CHCl<sub>3</sub> 층의 silica gel 컬럼 크로마토그래피 분획 10개중 7번째 분획 1.2 g을 다시 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(100 : 1)을 전개용매로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피(2.5×90 cm)로 정제하여 전개용매 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(10 : 1)에서 R<sub>f</sub>값 0.46인 무정형 백색결정 4 mg을 얻었다. mp: 182~184°C; IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3400(O-H), 1542, 1458, 1377, 1280, 1043

**Table I**—<sup>13</sup>C-NMR data of  $\beta$ -sitost-4-en-3-one (1), cholest-4-en-3-one (6) and  $\beta$ -sitosterol (3) (100MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>5)</sup>

Carbon No.	1	6	3	Carbon No.	1	6	3
1	35.68	35.43	37.31	16	28.17	27.90	28.26
2	33.87	33.64	31.57	17	56.00	55.85	56.11
3	199.56	198.55	71.69	18	11.93	11.69	11.87
4	123.72	123.43	42.25	19	17.37	17.06	19.40
5	171.61	170.68	140.76	20	36.09	35.47	36.17
6	32.93	32.60	121.59	21	18.68	18.39	18.82
7	32.04	31.78	31.92	22	33.96	35.86	33.95
8	35.51	35.31	31.92	23	26.07	23.57	26.13
9	53.81	53.56	50.17	24	45.85	39.21	45.85
10	38.58	38.23	36.51	25	29.15	27.68	29.18
11	21.01	20.76	21.11	26	19.79	22.31	19.84
12	39.01	39.37	39.81	27	19.02	22.56	19.07
13	42.38	42.08	42.33	28	23.05		23.09
14	55.89	55.60	56.79	29	11.95		12.32
15	24.16	23.88	24.32				

cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.732(3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.774(3H, d, *J*=6.8 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.757(3H, d, *J*=6.8 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.808(3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.830(3H, d, *J*=6.7 Hz, 28-CH<sub>3</sub>) 0.923(3H, d, *J*=6.8 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 3.890(1H, m, H-3), 5.050(1H, dd, *J*=10.2, 8.0 Hz, H-23), 5.150(1H, dd, *J*=10.2, 7.2 Hz, H-22), 6.167(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6), 6.427(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-7) ppm; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 34.68(C-1), 30.09(C-2), 66.33(C-3), 36.91(C-4), 79.38(C-5), 135.42(C-6), 130.68(C-7), 82.14(C-8), 51.07(C-8), 51.07(C-9), 36.94(C-10), 20.60(C-11), 39.32(C-12), 44.52(C-13), 51.66(C-14), 23.37(C-15), 28.60(C-16), 56.17(C-17), 12.84(C-18), 18.14(C-19), 39.68(C-20), 20.85(C-21), 135.17(C-22), 132.28(C-23), 42.74(C-24), 33.03(C-25), 19.91(C-26), 19.60(C-27), 17.52(C-28) ppm; EI-MS *m/z*(rel. int): 428 [M<sup>+</sup>, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>] (2.13), 410 [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O] (5.42), 396 [M<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>] (47.89), 377 [M<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O] (6.10), 363(16.87).

**Compound 3의 분리**—CHCl<sub>3</sub> 층의 silica gel 컬럼 크로마토그래피 분획 10개 중 2번째 분획에서 생성된 침전물을 acetone으로 여과한 후 정제하여 hexane : EtOAc (10 : 1)의 전개용매로 TLC하였을 때, anisaldehyde-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 발색시약으로 발색시에 남보라색을 나타내고 R<sub>f</sub>값 0.18인 침상 결정 102 mg을 얻었다. 이 결정을 가스컬럼크로마토그래피(컬럼: HP-5, 감지기: FID, He가스의 컬럼내 통과속도: 1.5 l/min, 각부의 온도: 오븐 290°C, 주입구 310°C, 감지기 320°C)를 이용하여 순도를 검사한 결과 61.83%를 나타내었다. mp: 138~141°C; IR ν<sub>max</sub> (KBr): 3423(OH), 2938, 1640(C=C), 1466, 1241, 1193, 1023, 999, 802 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.61(3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.73(9H, m, 26, 27, 29-CH<sub>3</sub>), 0.83 (3H, d, *J*=6.8 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 3.42 (1H, m, H-3), 5.29 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6) ppm; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.31(C-1), 31.68(C-2), 71.88(C-3), 42.31(C-4), 140.77(C-5), 121.71(C-6), 31.92(C-7), 31.87(C-8), 50.17(C-9), 36.51(C-10), 21.09(C-11), 39.79(C-12), 42.31(C-13), 56.78(C-14), 24.30(C-15), 28.24(C-16), 56.08(C-17), 11.86(C-18), 19.39(C-19), 36.15(C-20), 18.78(C-21), 33.96(C-22), 26.11(C-23), 45.85(C-24), 29.18(C-25), 19.81(C-26), 19.04(C-27), 23.08(C-28), 11.98(C-29) ppm.

**Compound 4의 분리**—CHCl<sub>3</sub> 층의 silica gel 컬럼

크로마토그래피 분획 10개 중 10번째 분획에서 생성된 침전물을 메탄올로 정제하여 CHCl<sub>3</sub> : MeOH (5 : 1)의 전개용매로 TLC하였을 때, anisaldehyde-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 발색시약으로 발색시에 보라색을 나타내고 R<sub>f</sub>값 0.29인 흰색 분말 17 mg을 얻었다. mp: 286~289°C; IR ν<sub>max</sub>(KBr): 3802, 3675(OH), 2870, 1652(C=C), 1541, 1515, 1371, 1160, 1024, 801 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.636(3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.820(3H, t, *J*=7.2 Hz, 28-CH<sub>3</sub>), 0.839(6H, d, *J*=7.6 Hz, 26, 27-CH<sub>3</sub>), 0.907(3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.964(3H, d, *J*=6.4 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 2.10(1H, d, *J*=6.8 Hz, H-4), 2.45 (1H, t, *J*=6.8 Hz, H-7), 2.70(1H, d, *J*=6.8 Hz, H-3), 3.0~4.6(6H, sugar protons), 5.025(2H, d, *J*=7.6 Hz, H-1'), 5.325(1H, d, *J*=4.8 Hz, H-6) ppm; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.17(C-1), 29.95(C-2), 78.28(C-3), 39.03(C-4), 140.60(C-5), 121.60(C-6), 31.91(C-7), 31.87(C-8), 50.03(C-9), 37.17(C-10), 20.98(C-11), 39.70(C-12), 42.18(C-13), 56.55(C-14), 24.42(C-15), 28.31(C-16), 55.84(C-17), 11.65(C-18), 19.17(C-19), 36.62(C-20), 18.96(C-21), 33.97(C-22), 25.61(C-23), 45.75(C-24), 29.12(C-25), 19.08(C-26), 19.65(C-27), 23.27(C-28), 11.91(C-29), 102.21(C-1'), 75.06(C-2'), 78.34(C-3'), 71.18(C-4'), 78.21(C-5'), 62.51(C-6') ppm.

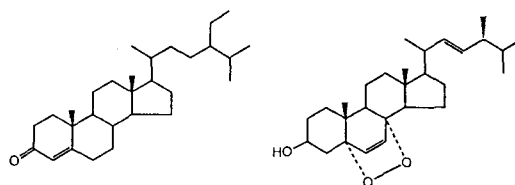
**Compound 5의 분리**—*n*-BuOH 층의 silica gel 컬럼 크로마토그래피 분획 10개 중 6번째 분획에서 생성된 침전물을 메탄올로 여과한 후, ion exchange resin(HP-3c503, Mitsubishi Kasei Corp.)을 충전제로 물에서 메탄올로 극성을 낮춰가면서 column chromatography(1.5×53 cm)를 시행하여 정제한 결과, TLC 전개용매 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(3 : 1)에서 R<sub>f</sub> 값 0.29를 나타내는 진황색 분말 26 mg을 얻었다. mp: 266~269°C; UV λ<sub>max</sub>(MeOH) (log ε): 268(4.40), 337(4.18); λ<sub>max</sub> (NaOAc) 278(4.35), 303(4.11), 392(4.21); λ<sub>max</sub> (NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 268(4.52), 300(4.11), 352(4.16); λ<sub>max</sub> (AlCl<sub>3</sub>) 273(4.18), 302(4.05), 348(4.15); λ<sub>max</sub> (AlCl<sub>3</sub>+HCl) 276(4.16), 302(4.06), 345(4.17), 380(4.09); λ<sub>max</sub> (MeONa) 278(4.35), 327(4.20), 396(4.44) nm; IR ν<sub>max</sub> (KBr): 3520, 3400(OH), 3100(arom. CH), 1660(C=O), 1620, 1580, 1560, 1520(arom. C=C), 1300, 1120, 1020(C-O), 860, 800 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 3.1~4.0(6H, m, sugar protons), 4.678(1H, d, *J*=10.4 Hz, H-1''), 6.253(1H,

s, H-6), 6.768(1H, s, H-3), 6.881(2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-3', 5'), 8.015(2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-2',6'), 10.40(1H, br. s, 4'-OH), 13.16(1H, s, 5-OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.88(C-2), 102.45(C-3), 182.05(C-4), 155.98(C-5), 98.17(C-6), 162.61(C-7), 104.59(C-8), 160.38(C-9), 103.98(C-10), 121.59(C-1'), 128.96(C-2'), 115.81(C-3'), 161.12(C-4'), 115.81(C-5'), 128.96(C-6'), 78.64(C-1''), 73.37(C-2''), 70.88(C-3''), 70.52(C-4''), 81.81(C-5''), 61.20(C-6'') ppm.

### 결과 및 고찰

Compound 1은 IR에서 1681(C=O), 1617(C=C)  $\text{cm}^{-1}$ 의 peak로 conjugated ketone의 존재를 알 수 있었으며,  $^1\text{H-NMR}$ 에서 0.637, 1.107 ppm에서 singlet으로 각각 18, 19-methyl기, 0.741 ppm(doublet,  $J=7.2$  Hz)의 21-methyl기, 0.944 ppm의 29-methyl기가 triplet( $J=6.8$  Hz)으로 나타나 24-ethyl sterol계 열임을 추정할 수 있었으며, 5.646 ppm에서 4번 탄소가 singlet으로 나타나고 그 chemical shift를 보아 3-keto-4-ene steroid 형태임을 예상할 수 있었다.<sup>4)</sup>  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 199.56, 123.72, 171.61 ppm의 chemical shift로 A ring의 3-keto-4-ene구조를 확인할 수 있었으며 cholest-4-en-3-one (6)의 문헌상과  $\beta$ -sitosterol (3)의  $^{13}\text{C-NMR}$  data를 종합하여 이 화합물의 구조가  $\beta$ -sitost-4-en-3-one임을 구명할 수 있었다.<sup>5)</sup> MS spectrum상에서 3-keto-4-ene steroid의 전형적인 MS fragmentation pattern인<sup>4)</sup>  $m/z$  412( $\text{M}^+ - 22.54$ ),  $m/z$  370( $\text{C}_{27}\text{H}_{46}^+ - 7.03$ ),  $m/z$  327( $\text{C}_{24}\text{H}_{39}^+ - 3.63$ ),  $m/z$  289( $\text{C}_{21}\text{H}_{37}^+ - 7.48$ ),  $m/z$  271( $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}^+ - 11.44$ ),  $m/z$  149( $\text{C}_{11}\text{H}_{17}^+ - 42.86$ ),  $m/z$  124( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}^+ - 100$ ) peak 등으로 그 구조를 동정하였다(Table I, Fig. 1 참조).

Compound 2는 IR에서 3400  $\text{cm}^{-1}$ 의 OH기, 1458  $\text{cm}^{-1}$ 의 double bond의 존재를 알 수 있었고  $^1\text{H-NMR}$ 상에서 0.732, 0.808 ppm의 18- $\text{CH}_3$ , 0.808 ppm의 19- $\text{CH}_3$  peak가 나타나고, 0.744, 0.757 ppm에서 26, 27-methyl peak가  $J$ 값 6.8 Hz로 갈라진 doublet으로 나타나고, 21-methyl기가 0.923 ppm에서, 28-methyl peak가 0.830 ppm에서 각각 doublet( $J=6.7$  Hz)으로 나타나 side chain의 24번 탄소에  $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 이 붙어 있는 24 $\alpha$ -methyl sterol임을 알 수 있었고, 5.150 및 5.050 ppm에서 각각 22, 23번 proton이  $J$ 값 10.2



$\beta$ -Sitost-4-en-3-one (1)

Ergosterol peroxide (2)

Fig. 1—The structures of isolated compounds (1~2) from *Kyllinga brevifolia*.

Hz로 갈라져 *trans* 형태의 methylene기가 side chain에 있는  $\Delta^{22}$ sterol임을 또한 알 수 있었으며, 또한 6.167, 6.429 ppm에서 각각 6번, 7번 proton이 8.4, 8.8Hz로 갈라진 doublet으로 나타나 5번, 8번 탄소가 각각 oxygen이 연결된 완전 치환된 형태임을 예상할 수 있었다.<sup>6)</sup>  $^{13}\text{C-NMR}$ 과 DEPT상에서 3번 탄소 peak가 66.5 ppm을 나타내  $\beta$ -OH가 연결되어 있음을 알 수 있었고, 5번과 7번 탄소가 4급으로 각각 82.2, 79.4 ppm을 나타내 각각 oxygen이 붙어 있음을 알 수 있었으며, IR상의 1542  $\text{cm}^{-1}$ 의 O-O 결합 peak로 5, 8-epidioxy 결합을 가진 peroxy sterol임을 나타내 이상의 결과를 종합하여 문헌상의 5, 8-epidioxy ergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -ol 즉 ergosterol peroxide의  $^1\text{H-NMR}$ ,<sup>6)</sup>  $^{13}\text{C-NMR}$ <sup>7-8)</sup> data를 비교한 바 일치하였고, MS 상에서  $m/z$  428 ( $\text{M}^+$ )에서  $\text{O}_2$ 가 떨어져 나간  $m/z$  396( $\text{M}^+ - \text{O}_2$ ) peak가 현저하게 나타나 이 물질을 ergosterol peroxide로 동정하였다(Fig. 1 참조).

Compound 3,4,5는 각각  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitosteroyl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, apigenin-8-C- $\beta$ -D-glucopyranoside(vitexin)로서 문헌상의  $^1\text{H-NMR}$ <sup>9-11)</sup>,  $^{13}\text{C-NMR}$ <sup>7,12,13)</sup>로서 data를 비교한 바 일치하였다.

### 감사의 말씀

이 논문의 연구는 서울대학교 약학대학 교육연구재단의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 문헌

- 1) 李昌福: 大韓植物圖鑑, 郷文社, p. 180 (1989).
- 2) 鄭普燮, 辛民教: 圖解鄉藥大事典 (植物篇), 永林社, p. 243 (1990).
- 3) Huang Y. Z., Chang Y. S., San T. C., Fan P. T., Hu C. P. and Chou P. N.: Study on the flavonoids of

- Kyllinga brevifolia* Rottb., *Chung Ts'ao Yao* **11**, 342 (1980). [C. A., **94**, 71290 (1981)].
- 4) Joshi K. C., Bansal R. K. and Singh P.: Mass and NMR spectral studies of sitost-4-en-3-one from *Tabebuia rosea* DC., *Ind. J. Chem.* **12**, 903 (1974).
  - 5) Parlish E. J., Honda H., Chitrakorn S. and Livant P.: A facile chemical synthesis of cholest-4-en-3-one. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectral properties of cholest-4-en-3-one and cholest-5-en-3-one, *Lipids* **26**, 675 (1991).
  - 6) Gunatilaka A. A. L., Gopichand Y., Schmitz F. J. and Djerrassi C.: Minor and trace sterols in marine invertebrates. 26. Isolation and structure elucidation of nine new 5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -epidioxy sterols from four marine organism, *J. Org. Chem.* **46**, 3860 (1981).
  - 7) Wright J. L. C., McLnnes A. G., Shimizu S., Smith D. G., Walter J. A., Idler D. and Khall W.: Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Can. J. Chem.* **56**, 1898 (1978).
  - 8) Takaishi Y., Vda M., Ohashi T., Nakamo K., Murakami K. and Tomimatsu T.: Glycosides of ergosterol derivatives from *Hericum erimacens*, *Phytochemistry* **30**, 4117 (1991).
  - 9) Adler J. H.: Configuration at C-24 of sterols from the liverworts *Palavicinnia lyellii*. *Phytochemistry* **22**, 607 (1983).
  - 10) Akihisa T., Thakur S., Rosenstein F. U. and Matsumoto T.: Sterols of Cucurbitaceae: The configurations at C-24 of 24-alkyl- $\Delta^5$ ,  $\Delta^7$ - and  $\Delta^8$ -sterols, *Lipids* **21**, 39 (1986).
  - 11) Hori K., Satake T., Saiki Y., Marakami T. and Chen C. H.: Chemical and studies of Filices. Isolation and structure of novel catechin and proanthocyanidins from *Dennstaedtia distenta* Moore, *Chem. Pharm. Bull.* **36**, 4301 (1988).
  - 12) Chang I. M., Yun H. S. and Yamasaki K.: Revision of <sup>13</sup>C-NMR assignments of  $\beta$ -sitosterol and  $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside isolated from *Plantago asiatica* seed, *Kor. J. Pharmacogn.* **12**, 12 (1981).
  - 13) Matsuzaki K., Wang Y. Q., Takanashi K. and Okuyama T.: Flavonoid glycosides of *Lespedeza* species, *Shoyakugaku Zasshi* **44**, 251 (1990).