

그늘썩의 Sesquiterpene Lactone 성분

권학철 · 최상진 · 이원빈 · 민용득 · 양민철 · 정애경 · 이규하 · 이강노[#]

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학연구소
(Received March 6, 2001; Revised March 21, 2001)

Sesquiterpene Lactones of *Artemisia sylvatica*

Hak Cheol Kwon, Sang Zin Choi, Won Bin Lee, Yong Deuk Min, Min Cheol Yang,
Ae Kyung Chung, Kyu Ha Lee and Kang Ro Lee[#]

Natural Products Laboratory, College of Pharmacy, SungKyunKwan University,
Suwon 440-746, Korea

Abstract – The phytochemical study of the aerial parts of *Artemisia sylvatica* (Asteraceae) led to the isolation of nine sesquiterpene lactones, 1 α -hydroperoxy-rupicolin A acetate (1), rupicolin B acetate (2), rupicolin A acetate (3), 1 α -hydroxy-4 α -hydroperoxy-bishopsolicepolide (4), 1 α -hydroperoxy-4 β -hydroxy-8 α -acetoxy-guaia-2,9,11 (13)-triene-6 α ,12-olide (5), 1 α -hydroperoxy-4 α -hydroxybishopsolicepolide (6), 1 α ,4 β -dihydroxy-8 α -acetoxy-guaia-2,9,11(13)-triene-6 α ,12-olide (7), rupicolin A (8) and 1 α ,4 α -dihydroxy-bishopsolicepolide (9). Their structures were established by chemical and spectroscopic methods.

Keywords □ *Artemisia sylvatica*, Asteraceae, sesquiterpene lactone, hydroperoxide, guaianolide

*Artemisia*속 식물은 국화과(Asteraceae)에 속하는 초본으로서 세계적으로 약 350여종이 자생하고 있으며 많은 성분연구가 수행되었다.¹⁻³⁾ 그 중 향말라리아제로 사용되는 artemisinin⁴⁾을 대표하여 다수의 sesquiterpene lactone 유도체가 *Artemisia*속 식물에서 분리 보고되었다. Sesquiterpene lactone 유도체는 세포독성, 지질농도저하 및 소염작용 등 다양한 생리활성을 가지고 있어 많은 연구가 수행되었다.⁵⁾ 그늘썩(*Artemisia sylvatica* Max.)에 관한 연구는 그늘썩 꽃의 methanol 추출물로부터 항암효과가 있는 5종의 sesquiterpene lactone⁶⁾ 및 지상부의 chloroform 추출물로부터 항암효과가 있는 1종의 sesquiterpene lactone dimer가 분리된 바가 있으며,⁷⁾ 본 연구실에서도 지상부의 methanol 추출물로부터 carotenoid 및 flavonoid를 분리 보고한 바가 있다.⁸⁾ 그늘썩에 관한

계속적인 연구로서 지상부의 methylene chloride 추출물에 대한 추가적인 성분연구를 수행하여 9종의 sesquiterpene lactone 유도체들을 분리하여 그 구조를 동정하였기에 보고하고자 한다. 이들 화합물들은 본 식물에서는 처음 보고되는 성분들이다.

실험방법

실험재료

그늘썩은(*Artemisia sylvatica* Max.) 1997년 9월 중순에 충남 농촌진흥원 시험포장에 자생하는 것을 채취하였다. 식물표본은 성균관대학교 약학대학내의 표본실에 보관되어있다(SKKU-Ar-S-1).

기기 및 시약

¹H- 및 ¹³C-NMR spectrum은 Bruker AMX-500 및 Varian INOVA-500 spectrometer로, MS spectrum은 VG70-VSEQ(VG Analytical, UK)로 측정하였다.

[#] 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 031-290-7710 (팩스) 031-290-7750

추출 및 column chromatography용 용매는 1급시약을, 기타 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(70~230 and 230~400 mesh, ASTM Art. 7734 and 9385, Merck)을 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 충전제는 Sephadex LH-20(Pharmacia)을, reverse phase column chromatography용 충전제는 LiChroprep RP-18(40~63 μm , Art. 13900, Merck)를 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60F254 precoated plate(Art. 5554, Merck)를 사용하였다.

추출 및 분리

그늘쪽 지상부를 음건 세절하여(1.5 kg) methylene chloride(CH_2Cl_2)로 상온에서 4회 반복추출하여 얻어진 추출액을 감압농축하여 60 g의 CH_2Cl_2 추출물을 얻었다. CH_2Cl_2 추출물을 hexane-EtOAc(10:1에서 0:1까지의 gradient) 혼합용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 8개의 분획 M1~M8을 얻었다. M4 분획에(5.7 g) 대하여 CH_2Cl_2 -acetone (20:1) 용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 4개의 소분획을 (M41~M44) 얻었다. 소분획 M42에 대하여(700 mg) hexane-EtOAc(3:1)를 유출용매로 한 Lobar A column chromatography를 수행하여 화합물 1(15 mg) 얻었다. M5 분획에(2.3 g) 대하여 CH_2Cl_2 -acetone(30:1) 용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 3개의 소분획을(M51~M53) 얻었다. M52(200 mg)와 M53(120 mg) 분획에

대하여 CH_2Cl_2 -MeOH(1:1)을 유출용매로 한 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행하여 각각 화합물 2(90 mg)와 화합물 3(100 mg)을 얻었다. M6 분획에(6.3 g) 대하여 CH_2Cl_2 -MeOH(20:1)를 유출용매로 한 silica gel column chromatography를 수행하여 3개의 소분획을(M61~M63) 얻었다. M63분획에(500 mg) 대하여 CH_2Cl_2 -EtOAc(2:1)용매로 Lobar B column chromatography를 수행하여 3개의 소분획으로(M631~M633) 나누었다. M632 분획을 hexane-EtOAc(3:1)를 유출용매로 한 Lobar A column chromatography로 정제하여 화합물 4(5 mg)와 화합물 5(3 mg)을 얻었고 M633 분획을 M632분획과 같은조건으로 정제하여 화합물 6(6 mg), 화합물 7(10 mg)을 얻었다. M7 분획에(2.4 g) 대하여 CH_2Cl_2 -MeOH (20:1) 용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 3개의 소분획을(M71~M73) 얻었다. M72 분획(300 mg)과 M73 분획(200 mg)에 대하여 CH_2Cl_2 -MeOH(1:1)을 유출용매로 한 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행한 후 hexane-EtOAc(1:2) 용매로 silica gel column chromatography를 수행하고 hexane-EtOAc(1:2) 용매로 한 Lobar A column chromatography로 정제하여 각각 화합물 8(10 mg)과 화합물 9(84 mg)을 얻었다.

1 α -Hydroperoxy-rupicolin A acetate (1) – colorless gum, $[\alpha]_D^{25} +50.1^\circ(c=0.16, \text{CHCl}_3)$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 207 (4.0), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3411, 2933, 1746, 1375, 1233 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table I. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

Table I – $^1\text{H-NMR}$ data of Compounds 1, 2, 3 and 8 (500 MHz, CDCl_3)

Position	1	2	3	8
2	2.55 br.d (17.0) 2.63 br.d (17.0)	2.30 br.d (16.8) 2.84 br.d (16.8)	2.52 br.d (17.0) 2.58 br.d (17.0)	2.57 br.d (16.5) 2.67 br.d (16.5)
3	5.44 br.s	5.51 br.s	5.46 br.s	5.48 br.s
5	3.28 br.d (11.0)	2.67 br.d (10.4)	2.79 br.d (10.7)	2.79 br.d (10.7)
6	3.99 dd (11.0, 8.7)	3.86 dd (10.4, 9.2)	3.92 dd (10.7, 9.2)	3.87 dd(10.7, 9.2)
7	3.43 m	3.26 m	3.48 m	3.22 m
8	5.36 m	4.88 ddd (11.3, 6.7, 4.9)	5.29 m	4.16 br.s
9	5.63 br.dd(3.5, 1.4)	2.52 dd (13.7, 4.9) 2.65 dd (13.7, 6.7)	5.41 br.dd (3.7, 1.5)	5.56 dd (4.0, 1.2)
13	5.72 d (3.2) 6.30 d (3.2)	5.61 d (3.1) 6.18 d (3.7)	5.66 d (3.1) 6.24 d (3.4)	6.19 d (3.1) 6.31 d (3.7)
14	1.90 t (1.4)	5.10 br.s 5.34 br.s	1.90 t (1.5)	1.94 t (1.2)
15	1.92 br.s	1.87 br.s	1.89 br.d (1.5)	1.92 t (1.2)
COCH ₃	2.17 s	2.12 s	2.13 s	-
OOH	7.83 br.s	-	-	-

Table II - $^1\text{H-NMR}$ data of Compounds 4, 5, 6, 7 and 9 (500 MHz, CDCl_3)

Position	4	5	6	7	9
2	5.75 d (6.0)	5.85 d (6.0)	5.92 d (6.0)	5.94 d (6.0)	5.61 d (5.8)
3	6.10 d (6.0)	6.15 d (6.0)	6.12 d (6.0)	5.97 d (6.0)	5.96 d (5.8)
5	2.79 d (11.0)	2.52 d (10.5)	2.57 d (11.5)	2.41 d (10.0)	2.47 d (11.3)
6	4.17 dd(11.0, 8.5)	4.46 dd(10.5, 9.5)	4.18 dd(11.5, 8.5)	4.45 t (10.0)	4.15 dd(11.3, 8.2)
7	3.68 m	4.08 m	3.46 m	4.13 m	3.67 m
8	4.91 ddd 10.5, 10.5, 6.0)	5.15 ddd (10.0, 5.5, 1.0)	4.91 ddd (11.0, 11.0, 6.0)	5.19 ddd (10.0, 6.0, 1.0)	4.89 ddd (10.4, 10.4, 6.1)
9	2.92 dd(11.0,10.5) 2.79 dd(11.0, 6.0)	5.57 br.dd (5.5,1.0)	2.75 dd(12.5 11.0) 2.86 dd(12.5 6.0)	5.65 br.dd (6.0,1.0)	2.89 dd(12.5,10.4) 2.75 dd (12.5 6.1)
13	5.87 d (3.0) 6.34 d (3.0)	5.74 d (3.0) 6.30 d (3.0)	5.88 d (3.0) 6.35 d (3.0)	5.73 d (3.0) 6.31 d (3.0)	5.86 d (2.1) 6.31 d (2.8)
14	4.92 br.s 5.18 br.s	1.84 t (1.5)	4.98 br.s 5.30 br.s	1.86 t (1.5)	4.86 br.s 5.13 br.s
15	1.32 s	1.55 s	1.40 s	1.59 s	1.33 s
COCH_3	2.16 s	2.14 s	2.16 s	2.15 s	2.14 s
OOH	8.07 br.s	7.46 br.s	8.37 br.s	-	-

Rupicolin B acetate (2) - white powder, mp 140°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +379.0^\circ$ ($c=0.06$, CHCl_3), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 219 (4.09), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3455, 2920, 1763, 1374, 1245 EIMS m/z (rel. int.): 304 (M^+ , 7), 262 (7), 244 (100), 226 (30), 216 (18), 201 (52), 148 (64), 120 (75), 97 (75), 91 (61), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table I. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

Rupicolin A acetate (3) - white powder, mp 145°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +206.7^\circ$ ($c=0.84$, CHCl_3), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 214 (3.89), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3489, 2925, 1774, 1730, 1443, 1376, 1238 EIMS m/z (rel. int.): 304 (M^+ , 12), 262 (4), 244 (58), 226 (13), 216 (13), 201 (14), 148 (83), 120 (100), 97 (31), 91 (63), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table I. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

1 α -Hydroxy-4 α -hydroperoxy-bishopsolicepolide (4) - colorless gum, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +52.4^\circ$ ($c=0.1$, CHCl_3) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 207 (3.89), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3416, 2933, 1749, 1374, 1231 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table II, $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

1 α -Hydroperoxy-4 β -hydroxy-8 α -acetoxy-guaia-2,9,11(13)-triene-6 α , 12-olide (5) - colorless gum, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +96.0^\circ$ ($c=0.02$, CHCl_3) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 207 (4.07), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3411, 2937, 1748, 1372, 1241 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table II.

1 α -Hydroperoxy-4 α -hydroxybishopsolicepolide

(6) - colorless gum, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +22.0^\circ$ ($c=0.01$, CHCl_3), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3415, 2925, 1743, 1594, 1408, 1247, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table II, $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

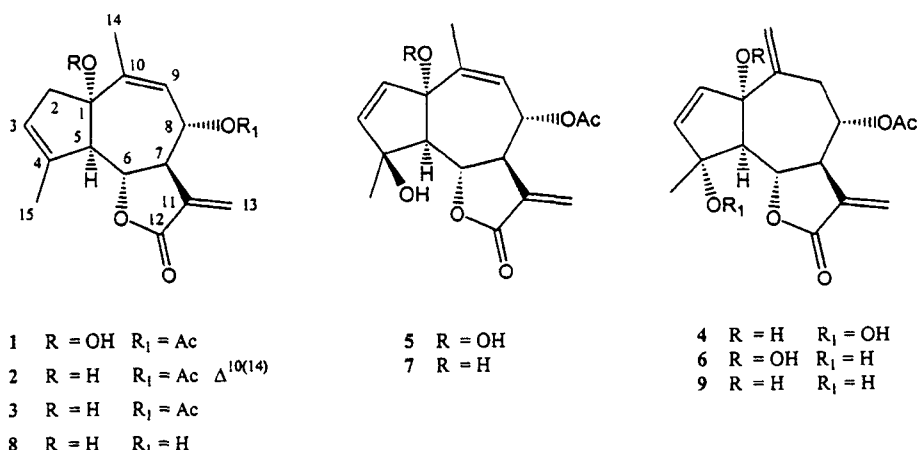
1 α , 4 β -dihydroxy-8 α -acetoxy-guaia-2,9,11(13)-triene-6 α ,12-olide (7) - colorless gum, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +576^\circ$ ($c=0.02$, CHCl_3) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 214 (4.23), IR cm^{-1} : 3439, 2974, 1751, 1375, 1242 EIMS m/z (rel. int.): 320 (M^+ , 2), 305 (29), 260 (75), 242 (43), 217 (76), 199 (100), 171 (76), 165 (96), 121 (79), 98 (82), 91 (91), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table II, $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

Rupicolin A (8) - white powder, mp 155°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +39.0^\circ$ ($c=0.08$, CHCl_3) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 211 (4.13), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3385, 2921, 1754, 1596, 1384, 1276 EIMS m/z (rel. int.): 262 (M^+ , 13), 244 (15), 226 (10), 216 (11), 193 (12), 165 (94), 147 (78), 135 (58), 119 (74), 105 (40), 97 (100), 91 (66) $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table I, $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

1 α , 4 α -Dihydroxybishopsolicepolide (9) - colorless gum, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +88.4^\circ$ ($c=0.36$, CHCl_3) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 214 (3.92), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3410, 2934, 1756, 1636, 1373, 1236 EIMS m/z (rel. int.): 320 (M^+ , 2), 305 (50), 263 (52), 242 (61), 217 (19), 199 (38), 171 (27), 163 (23), 117 (28), 98 (100), 91 (35), $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Table II, $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Table III

Table III - ^{13}C -NMR data of Compounds 1~9 (125 MHz, CDCl_3)

Position	1	2	3	4	6	7	8	9
1	94.91	85.07	83.63	85.93	97.16	84.68	84.00	86.02
2	43.36	48.44	46.81	136.27	131.10	138.33	46.94	135.23
3	123.89	125.4	123.88	136.74	135.97	138.94	123.75	136.26
4	141.43	140.98	142.08	94.22	83.33	80.97	142.47	82.99
5	59.55	65.43	64.71	59.95	60.44	64.28	64.82	67.02
6	79.25	79.98	79.04	78.10	78.26	76.20	78.93	78.88
7	46.66	46.52	46.56	46.20	46.34	42.64	50.59	51.36
8	73.22	75.02	73.45	75.18	75.10	74.70	71.62	75.27
9	124.25	36.93	124.02	37.12	37.77	123.75	128.32	37.12
10	138.60	144.73	141.63	143.92	143.31	143.35	139.63	141.77
11	137.24	137.50	137.56	139.35	142.12	139.62	138.44	141.22
12	169.92	170.07	170.00	170.21	170.04	170.20	170.52	170.48
13	126.49	123.30	123.24	125.83	126.13	123.37	124.29	126.00
14	24.94	118.10	25.17	118.40	120.57	28.34	25.09	118.11
15	18.20	18.24	18.25	19.60	25.40	25.27	18.20	24.90
OC=O	170.87	170.89	170.99	170.53	170.53	171.30	-	170.61
COCH ₃	21.85	21.88	21.84	21.82	21.83	22.03	-	21.84

Fig. 1 - Structures of Compounds 1~9 from *Artemisia sylvatica*.

실험결과 및 고찰

화합물 1은 백색분말로서 peroxide 발색시약⁹⁾에 청색으로 발색되었다. ^1H -NMR 스펙트럼에서 δ 3.99 (1H, dd, $J=11.0, 8.7$ Hz), 3.43 (1H, m), 5.72 (1H, d, $J=3.2$ Hz) 및 6.30 (1H, d, $J=3.2$ Hz)의 피크들을 통해 α, β -unsaturated- γ -lactone group 존재를 추정하였다.⁵⁾ 또한 lactone group의 oxygenated proton [δ 3.99 (1H, dd, $J=11.0, 8.7$ Hz)]과 결합하는 methine proton 피크 [δ 3.28 (1H, br.d, $J=11.0$ Hz)], δ 1.90 (3H, t, $J=1.4$ Hz)과 1.92 (3H, br.s)의 두 개의 methyl 피크, δ 5.44 (1H, br. s)과 5.63 (1H, br. dd, $J=3.5, 1.4$ Hz)의 두 개의 olefinic proton 피크, δ

2.17 (3H, s)의 acetyl 피크, δ 5.36 (1H, m)의 oxygenated proton 피크 및 δ 7.83 (1H, br. s)의 hydroperoxy proton 피크들을 관찰할 수 있었다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 17개의 탄소 피크들이 관찰되었고 δ 123.89, 124.25, 126.49, 137.24, 138.60 및 141.43에서 6개의 olefinic 탄소 피크, δ 73.22, 79.25 및 94.91에서 3개의 oxygenated 탄소 피크 및 δ 169.92 과 170.87에서 두 개의 carbonyl 피크를 관찰할 수 있었다. 이상의 자료를 통해 화합물 1은 3, 9, 11(13) 위치에 이중결합 및 8번위치에 acetyl기가 치환된 guaianolide hydroperoxide임을 추정할 수 있었고 문헌¹⁰⁾과 비교하여 구조를 1 α -hydroperoxy-rupicolin A acetate로 결정하였다.

화합물 2는 백색분말이고, m/z 304에서 분자이온피크가 나타난 EI-MS 자료와 17개의 탄소 피크가 관찰된 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통하여 분자식을 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 로 추정하였다. ^1H - 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 화합물 1과 유사하였으나 ^1H -NMR에서 1과는 다르게 2에서는 hydroperoxide기에 의한 피크가 존재하지 않으며 δ 5.10 (1H, br. s)와 5.34 (1H, br. s)의 exomethylene 피크가 관찰되었다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 1과 비교할 때 C-1 피크의 고자장으로 이동을 확인할 수 있었다(1에서 δ 94.91, 2에서 δ 85.07). 이상의 자료를 통하여 화합물 2는 1번 위치에 hydroxy기가 치환되었고, 10(14)위치의 exomethylene 기가 존재함을 추정할 수 있었고 문헌¹¹⁾과 비교하여 구조를 rupicolin B-acetate로 결정하였다.

화합물 3은 백색분말이고 m/z 304에서 분자이온피크가 나타난 EI-MS 자료와 17개의 탄소 피크가 관찰된 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통하여 분자식을 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 로 추정하였다. ^1H - 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 hydroperoxy기의 부재를 제외하고는 화합물 1의 자료와 매우 유사하여 화합물 3은 화합물 1의 hydroperoxy기가 hydroxy기로 치환된 구조임을 추정할 수 있었다. 따라서 화합물 3의 구조는 rupicolin A-acetate로 결정하였으며 3의 NMR 자료는 기존문헌¹⁰⁾의 자료와 정확히 일치하였다.

화합물 4는 백색분말로서 peroxide 발색시약⁹⁾에 청색으로 발색되었다. δ 4.17 (1H, dd, $J=11.0$, 8.5 Hz), 3.68 (1H, m), 5.87 (1H, d, $J=3.0$ Hz) 및 6.30 (1H, d, $J=3.0$ Hz)의 피크들을 통해 α , β -unsaturated- γ -lactone의 존재를 추정하였다.⁵⁾ 또한 lactone group의 oxygenated proton 피크 [δ 4.17 (1H, dd, $J=11.0$, 8.5 Hz)]와 coupling 하는 methine proton 피크 [δ 2.79 (1H, d, $J=11.0$ Hz)], δ 1.32 (3H, s)의 한 개의 methyl 피크, δ 4.92 (1H, br.s)과 5.18 (1H, br.dd, $J=3.5$, 1.4 Hz)의 exomethylene proton 피크, δ 5.75 (1H, d, $J=6.0$ Hz)와 6.10 (1H, d, $J=6.0$ Hz)의 cis double bond 피크, δ 2.16 (3H, s)의 acetyl 피크, δ 4.91 (1H, ddd, $J=10.5$, 10.5, 6.0 Hz)의 oxygenated proton 피크 및 δ 7.83 (1H, br. s)의 hydroperoxy proton 피크들을 관찰할 수 있었다. ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 총 17개의 탄소피크가 관찰되었고 δ 118.40, 125.83, 136.27 및 136.74에서 4개의 olefinic 탄소피크, δ 75.18, 78.10 및

94.22에서 3개의 oxygenated 탄소 피크 및 δ 170.21과 170.53에서 두 개의 carbonyl 피크를 관찰할 수 있었다. 이상의 자료를 통해 화합물 4는 2, 9, 11(13) 위치에 이중결합과 8번 위치에 acetyl기가 치환된 guaianolide hydroperoxide임을 추정할 수 있었으며 화합물 4의 구조는 기존 문헌¹²⁾의 자료와 비교하여 1 α -hydroxy-4 α -hydroperoxy-bishopsolicepolide로 결정하였다.

화합물 5는 백색분말이고 peroxide 발색시약⁹⁾에 청색으로 발색되었다. ^1H - 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 exomethylene기의 부재를 제외하고는 화합물 6의 자료와 매우 유사하여 화합물 5은 화합물 6와 다르게 9번 위치에 이중결합이 존재함을 추정할 수 있었다. 화합물 5의 자료를 기존문헌¹³⁾과 비교한 결과 4번 위치의 hydroxy기가 β -form인 1 α -hydroperoxy-4 β -hydroxy-8 α -acetoxy-guaia-2,9,11(13)-triene-6 α ,12-olide의 자료와 완전히 일치하였다.

화합물 6은 백색분말로서 peroxide 발색시약⁹⁾에 청색으로 발색되었다. 화합물 6은 화합물 4와 달리 1번 위치에 hydroperoxy기가 존재함을 기존문헌의¹²⁾ 자료를 통하여 알 수 있었다. 따라서 화합물 6의 구조는 1 α -hydroperoxy-4 α -hydroxybishopsolicepolide로 결정하였다.

화합물 7은 백색분말로서 m/z 320에서 분자이온피크가 나타난 EI-MS 자료와 17개의 탄소피크가 관찰된 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통하여 분자식을 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 로 추정하였다. NMR 자료는 hydroperoxy기의 부재를 제외하면 화합물 5와 매우 유사하였다. 따라서 화합물 7의 구조는 1번 위치에 OH기가 결합된 1 α , 4 β -dihydroxy-8 α -acetoxy-guaia-2,9,11(13)-triene-6 α ,12-olide로 결정하였고, 기존문헌¹³⁾의 자료와 완전히 일치하였다.

화합물 8은 백색분말로서 m/z 262에서 분자이온피크가 나타난 EI-MS 자료와 15개의 탄소피크가 관찰된 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통하여 분자식을 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 로 추정하였다. 화합물 8의 NMR 자료는 acetyl기의 부재를 제외하고는 화합물 3과 매우 유사하였다. 따라서 화합물 8의 구조는 rupicolin A로 추정하였고 기존 문헌¹⁴⁾과의 비교를 통하여 그 구조를 확정하였다.

화합물 9는 백색분말로서 m/z 320에서 분자이온피크가 나타난 EI-MS 자료와 17개의 탄소피크가 관찰된 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통하여 분자식을 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$

로 추정하였다. 화합물 9의 ^1H - 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 hydroperoxy기의 부재를 제외하면 화합물 6과 매우 유사하였다. 따라서 화합물 9의 구조는 1α , 4α -dihydroxybishopsolicepolide로 추정하였고 기존문헌¹²⁾과의 비교를 통하여 그 구조를 확정하였다.

이상의 9종의 화합물들은 본 식물에서는 처음 분리 보고되는 물질이다.

감사의 말씀

NMR 및 EIMS 측정에 도움을 주신 기초과학지원 연구소의 방은정씨 및 서정주 박사님께 감사드립니다.

문 헌

- 1) Marco, J. A. and Barbera, O. : Studies in Natural Products Chemistry; Natural Products from the Genus *Artemisia* L., Atta-ur-Rahman (Ed.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Vol 7, pp. 201 (1990).
- 2) Kelsey, R. G. and Shafizadeh, F. : Sesquiterpene lactones and systematics of the genus *Artemisia*. *Phytochemistry*, **18**, 1591 (1979).
- 3) Tan, R. X., Zheng, W. F. and Tang, H. Q. : Biologically active substances from the genus *Artemisia*. *Planta Med.*, **64**, 295 (1998).
- 4) Dhingra, V., Rao, K. V. and Narasu, M. L. : Current status of artemisinin and its derivatives as antimalarial drugs. *Life Sciences*, **66**, 279 (2000).
- 5) Lee, K. R. : Sesquiterpene Lactone. *Sungkyun Pharm. J.*, **4**, 1 (1992).
- 6) Lee, S. H., Kang, H. M., Song, H. C., Lee, H. S., Lee, U. C., Son, K. H., Kim, S. H. and Kwon, B. M. : Sesquiterpene lactones, inhibitors of farnesyl protein transferase, isolated from the flower of *Artemisia sylvatica*. *Tetrahedron*, **56**, 4711 (2000).
- 7) Lee, S. H., Kim, M. J., Bok, S. H., Lee, H. S. and Kwon, B. M. : Arteminolide, an inhibitor of farnesyl transferase from *Artemisia sylvatica*. *J. Org. Chem.*, **63**, 7111 (1998).
- 8) Moon, H. I., Kwon, H. C., Zee, O. P. and Lee, K. R. : Phytochemical constituents of *Artemisia sylvatica* Max. *Kor. J. Pharmacogn.* **30**, 87 (1999).
- 9) Lee, K. R. : Peroxide constituents in the natural product research. *Kor. J. Pharmacogn.*, **22**, 145 (1991).
- 10) Bohlmann, F., Knoll, K. H., Robinson, H. and King, R. M. : Neue Guaianolide aus *Cacosmia rugosa*. *Phytochemistry*, **19**, 599 (1980).
- 11) Greger, H., Zdero, C. and Bohlmann, F. : Eudesman-12,8 β -olides and other terpenes from *Artemisia* species. *Phytochemistry*, **25**, 891 (1986).
- 12) Singh, P., Jakupovic, J., Bohlmann, F., King, R. M. and Robinson, H. : Highly oxygenated guaianolides from *Bishopanthus soliceps*. *Phytochemistry*, **24**, 2110 (1985).
- 13) Jakupovic, J., Klemeyer, H., Bohlmann, F. and Graven, E. H. : Glaucolides and guaianolides from *Artemisia afra*. *Phytochemistry*, **27**, 1129 (1988).
- 14) Zitterl-Eglseer, K., Jurenitsch, J., Korhammer, S., Haslinger, E., Sosa, S., Della, L. R., Kubelka, W. and Franz, C. : Sesquiterpene lactones of *Achillea setacea* with antiphlogistic activity. *Planta Med.* **57**, 444 (1991).