

큰수리취의 식물화학적 성분연구

남정환 · 최상진 · 이강노*

성균관대학교 약학대학

Phytochemical Constituents of *Synurus excelsus*

Jung Hwan Nam, Sang Zin Choi, and Kang Ro Lee*

College of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract – Seven compounds, euscaphic acid (1), nepehinol (2), ursolic acid (3), phytol (4), β -amyryn (5), scopoletin (6), and rutin (7) were isolated from the aerial parts of *Synurus excelsus* which has been used as Korean traditional medicine to treat rheumatic arthritis and dysmenorrhea. Their structures were established by chemical and spectroscopic methods. All compounds were isolated for the first time from this plant.

Key words – *Synurus excelsus*, terpenoid, coumarin, flavonoid

큰수리취 (*Synurus excelsus* Kitamura)는 우리나라의 고산 시대에 분포하는 국화과 (Compositae)의 다년초이며, 민간에서는 어린잎을 사용하여 떡을 해먹기도 하였는데 이를 수리떡이라 하였고, 한방에서는 방광염, 토혈, 부종의 치료제 및 이뇨, 안태의 목적으로 사용되어졌다.¹⁾ *Synurus deltooides* 추출물에 대하여 돌연변이원성 억제작용 등이 연구 보고²⁾ 된 바 있으나, 국내에 자생되는 *Synurus*속 식물에 대한 식물 화학적 성분연구는 아직 수행된 바가 없다. 저자 등은 국내에 자생하는 국화과 식물에 대한 체계적인 연구를 수행 하던 중에^{3,4)} 큰수리취에 대한 식물화학적 연구의 필요성을 인식하여, 큰수리취의 성분연구를 수행하였다. 즉, 건조된 큰수리취의 메탄올 추출물로부터 용매 분획과 반복적인 칼럼 크로마토그래피를 통하여 7종의 화합물을 분리, 정제하여 이화학적 성상 및 기기분석 자료를 통해 그 구조를 규명 하였다.

재료 및 방법

실험재료 – 큰수리취 (*Synurus excelsus* Kitamura, Compositae)는 2001년 8월에 강원도 오대산에서 자생하는 지상부를 채집하여 정확히 감정 후 사용하였다. 표본은 성균관대학교 약학대학 표본실에 보관되어 있다(SKKU-01-

016).

기기 및 시약 – 용점은 Gallenkamp melting point apparatus를 사용하여 측정하였으며 온도는 보정하지 않았다. NMR은 Bruker AMX 500과 Varian UNITY INOVA-500 spectrophotometer을 사용하였다. EI Mass spectrum은 VG70-VSEQ mass spectrometer (VG Analytical, UK)를 사용하여 측정하였다. LPLC용 column은 Lobar[®]-A Lichroprep Si 60 (Merck) column을 사용하였고 pump는 DURAMAT 80 pump (Germany)를 사용하였다. 분취용 HPLC는 Knauer preparative 모델로서 detector는 UV와 RI detector를 동시에 사용하였고 column은 Econosil[®] silica 10 μ (10 \times 205 mm)를 연결하여 사용하였다. Column packing용 silica gel은 Kiesel gel 60 (Merck)을 사용하였고, Sephadex는 lipophilic Sephadex LH-20 (Sigma)을 사용하였으며, TLC plate는 Kiesel gel 60F₂₅₄ (Merck)을 사용하였다. 발색 시약은 10% H₂SO₄ (in EtOH)를 사용하였으며 UV 254 nm, 365 nm detection을 병행하였다. 추출, 분획 및 column chromatography용 시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였고 나머지 시약은 1급 시약을 정제해서 사용하거나 특급 시약을 사용 하였다.

추출 및 분리 – 반건조 중량 약 7kg의 세절한 큰수리취 지상부를 7일간 methanol (MeOH) 용매로 상온 냉침하고 (3회), 50°C로 5시간씩 2회 온침하였다. 추출액을 감압 농축 하여 MeOH 엑스 395 g을 얻었으며, 이를 *n*-hexane,

*교신저자(E-mail) : krlee@skku.ac.kr
(FAX) : 031-292-8800

chloroform (CHCl₃) 및 *n*-butanol (BuOH)로 용매분획하여 *n*-hexane (88 g), chloroform (8 g) 및 *n*-butanol (62 g) 분획으로부터 화합물 7종을 분리하였다.

화합물의 분리 - *n*-Hexane 분획 (88 g)을 *n*-hexane:EtOAc (10:1~0:1)을 gradient 유출 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 7개의 분획 (H1~H7)으로 나누었으며, H2 (8 g) 분획을 *n*-hexane:EtOAc (5:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 총 3개의 소분획 (H21~H23)을 얻은 후, 소분획 H21 (500 mg)을 100% MeOH을 용매로 하여 RP Lobar[®]-A column chromatography, Lobar[®]-A column chromatography (*n*-hexane:EtOAc = 2:1) 및 Amine sep-pak (*n*-hexane:EtOAc = 10:1)으로 정제하여 백색 분말상의 화합물 **1** (5 mg)을 얻었다. H33 분획 (3 g)을 CH₂Cl₂:MeOH (1:1) 용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 두 개의 소분획 (H331 및 H332)을 얻은 후 소분획 H332 (1 g)를 다시 *n*-hexane:EtOAc (5:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 5개의 소분획 (H3321~H3325)으로 나누었다. 이 중 소분획 H3321 (300 mg)을 CHCl₃ (100%)를 용매로 하여 SiO₂ column chromatography로 정제하여 백색 분말상 화합물 **2** (85 mg)를 얻었다. H4 분획 (1.7 g)은 *n*-hexane:EtOAc (2:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 6개의 소분획 (H41~H46)으로 나누고, 이 중 소분획 H43 (500 mg)을 CH₂Cl₂:MeOH (1:1)을 용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여, 다시 두 개의 소분획 (H431~H432)을 얻었다. 이 중 소분획 H431 (300 mg)을 MeOH (90%)를 용매로 하여 RP Lobar[®]-A column chromatography로 정제하여 백색 분말상 화합물 **3** (35 mg)을 얻었다. 소분획 H41 (350 mg)은 CH₂Cl₂:MeOH (50:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 다시 세 개의 소분획 (H411~H413)으로 나누고, 이 중 소분획 H411 (96 mg)을 CH₂Cl₂ (100%)를 용매로 하여 Silica Lobar[®]-A 및 MeOH (100%)를 용매로 하여 RP Lobar[®]-A chromatography로 정제하여 무색 oil상 화합물 **4** (5 mg)를 얻었다. H6 분획 (5 g)을 *n*-hexane:EtOAc (2:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 여섯 개의 소분획 (H61~H66)으로 나누고, 이 중 소분획 H63 (220 mg)을 *n*-hexane:EtOAc (4:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography로 정제하여 백색 분말상 화합물 **5** (12 mg)를 얻었다. CHCl₃ 분획 (8 g)을 CHCl₃:MeOH (30:1~10:1)을 유출 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 5개의 분획 (C1~C5)으로 나누었으며, 그 중 C2 분획 (1.2 g)을 다시 CH₂Cl₂:MeOH (35:1)을 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 2

개의 소분획 (C21~C22)으로 나누었다. 이 중 소분획 C22 (500 mg)를 CH₂Cl₂:MeOH (1:1)을 용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography로 정제하여 황색 분말상 물질 **6** (15 mg)을 얻었다. BuOH (62 g) 분획은 CHCl₃:MeOH:H₂O (9:3:0.3)을 유출 용매로 하여 SiO₂ column chromatography를 실시하여 5개의 분획 (B1~B5)으로 나누었으며, B4 분획 (6 g)을 MeOH (100%)를 용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시하여 4개의 소분획 (B41~B44)으로 나누고 이 중 소분획 B42 (400 mg) 분획을 MeOH (40%)을 용매로 하여 RP Lobar[®]-A chromatography로 정제하여 황색 분말상 물질 **7** (270 mg)을 얻었다.

화합물 1 - White powder, mp 266-269°; FAB-MS *m/z*: 489 [M+H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 5.31 (1H, s, H-12), 4.70 (1H, ddd, *J*=10.5, 4.0, 3.0 Hz, H-2β), 3.97 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-3β), 3.68 (1H, dt, *J*=13.0, 4.5 Hz, H-16α), 3.50 (1H, s, H-18), 2.36 (1H, dt, *J*=13.5, 5.0 Hz, H-15β), 1.88 (1H, dd, *J*=12.0, 5.0 Hz, H-1β), 1.74 (1H, t, *J*=12.0 Hz, H-1α), 1.64, 1.39, 1.25 (each 3H, s, H-27, 29, 24), 1.08 (3H, d, *J*=6.5 Hz, H-30), 1.07, 1.05, 0.89 (each 3H, s, H-26, 25, 23); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 199.0 (C-28), 142.2 (C-13), 123.3 (C-12), 77.4 (C-3), 77.2 (C-19), 76.9 (C-2), 52.1 (C-18), 44.1 (C-5), 42.3 (C-17), 41.7 (C-9), 41.6 (C-14), 39.6 (C-1), 37.7 (C-20), 37.7 (C-8), 37.6 (C-4), 37.5 (C-10), 37.0 (C-22), 32.9 (C-7), 31.1 (C-23), 28.2 (C-15), 25.9 (C-21), 25.6 (C-16), 24.4 (C-27), 23.3 (C-11), 22.5 (C-24), 19.8 (C-6), 13.6 (C-26), 13.2 (C-30).

화합물 2 - White powder, mp 186°; EI-MS *m/z* (rel. int.): 426 (M⁺, 48), 411 (5), 296 (9), 218 (40), 207 (28), 189 (27), 71 (100); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 4.58 (1H, br. s, H-29), 3.20 (1H, dd, *J*=11.0, 5.5 Hz, H-3), 2.42 (1H, ddd, *J*=9.5, 9.5, 5.0 Hz, H-19), 1.68 (3H, br. s, H-30), 1.05, 0.96 (each 3H, s, H-26, 27), 0.89 (6H, s, H-23, 28), 0.85, 0.75 (each 3H, s, H-25, 24); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 151.1 (C-20), 109.5 (C-29), 79.2 (C-3), 55.5 (C-5), 50.7 (C-9, 18), 44.9 (C-19), 43.0 (C-17), 41.7 (C-14), 41.3 (C-22), 40.2 (C-8), 38.3 (C-4), 37.1 (C-10), 36.9 (C-1), 34.8 (C-13), 34.0 (C-7), 30.1 (C-16), 28.9 (C-21), 27.8 (C-23), 27.5 (C-2), 27.2 (C-15), 25.4 (C-12, 28), 21.6 (C-11), 21.1 (C-30), 18.5 (C-6), 16.3 (C-25), 15.8 (C-26), 15.6 (C-24), 14.3 (C-27).

화합물 3 - White powder, mp 279°; EI-MS *m/z* (rel. int.): 456 (M⁺, 2), 248 (100), 207 (30), 204 (12), 203 (48), 189 (19); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 5.51 (1H,

t, $J=3.5$ Hz, H-12), 3.47 (1H, dd, $J=10.5, 4.0$ Hz, H-3), 2.64 (1H, d, $J=3.5$ Hz, H-18), 1.28, 1.26, 1.11, 1.07 (each 3H, s, H-23, 27, 26, 24), 1.01 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-30), 0.97 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-29) 0.89 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 180.2 (C-28), 139.6 (C-13), 126.0 (C-12), 78.5 (C-3), 56.1 (C-18), 53.9 (C-5), 47.0 (C-17), 42.3 (C-14), 39.7 (C-4), 39.3 (C-1), 37.6 (C-22), 34.5 (C-10), 33.5 (C-7), 29.1 (C-19), 29.1 (C-20), 29.0 (C-15), 26.5 (C-21), 24.2 (C-27), 24.1 (C-11), 24.1 (C-2), 24.0 (C-23, 30), 23.9 (C-16), 21.7 (C-29), 19.1 (C-6), 16.9 (C-24, 25) and 15.9 (C-26).

화합물 4 – Colorless oil; EI-MS m/z (rel. int.): 296 (M^+ , 7), 278 (5), 123 (32), 81 (37), 71 (100), 57 (60); ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.41 (1H, dq, $J=7.0, 1.5$ Hz, H-2), 4.11 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-1), 1.99 (2H, t, $J=7.0$ Hz, H-4), 1.66 (3H, br. s, H-20), 1.00–1.66 (CH & CH_2), 0.87 (6H, d, $J=6.0$ Hz, H-16, 17), 0.85 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-18), 0.83 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-19); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : 140.5 (C-3), 123.3 (C-2), 59.6 (C-1), 40.1 (C-4), 39.6 (C-5), 37.6 (C-9), 37.6 (C-6), 37.5 (C-8), 36.9 (C-10), 32.9 (C-11), 31.1 (C-7), 28.2 (C-15), 25.3 (C-12), 25.0 (C-13), 24.7 (C-14), 22.9 (C-19), 22.8 (C-20), 19.9 (C-18), 19.9 (C-16), 16.4 (C-17).

화합물 5 – White powder, mp 193 $^\circ$; EI-MS m/z (rel. int.): 426 (M^+ , 7), 411 (2), 218 (100), 203 (25), 189 (5), 175 (5), 135 (8), 123 (16), 121 (19), 107 (8); ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.23 (1H, t, $J=4.0$ Hz H-12), 3.23 (1H, m), 1.12, 0.96 and 0.94 (each 3H, s, H-27, 26, 23, 25), 0.86 (6H, s, H-29, 30), 0.81 and 0.79 (each 3H, s, H-28, 24); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : 138.4 (C-13), 122.4 (C-12), 78.5 (C-3), 55.5 (C-5), 47.6 (C-9), 47.4 (C-18), 47.3 (C-19), 41.5 (C-14), 39.6 (C-4, 8), 38.8 (C-1), 38.6 (C-10), 36.9 (C-22), 33.17 (C-21), 30.6 (C-29), 30.4 (C-7), 28.0 (C-17), 27.5 (C-20), 26.7 (C-28), 25.2 (C-23), 24.1 (C-2), 23.1 (C-16), 22.9 (C-15), 22.8 (C-27), 20.3 (C-30), 18.3 (C-11), 16.6 (C-6), 16.4 (C-26), 15.1 (C-25), 14.8 (C-24).

화합물 6 – Yellow powder, mp 202 ; EI-MS m/z : 192 [M^+]; ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 6.29 (1H, d, $J=9.5$ Hz H-3), 7.62 (1H, d, $J=9.5$ Hz H-4), 6.86 (1H, s, H-5), 6.27 (1H, s, H-8), 3.82 (3H, s, OMe); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : 161.6 (C-2), 113.7 (C-3), 143.4 (C-4), 111.7 (C-4a), 113.7 (C-5), 149.9 (C-6), 144.2 (C-7), 103.4 (C-8), 150.5 (C-8a), 56.6 (C-9, OMe).

화합물 7 – Yellow powder, mp 211 $^\circ$; FAB-MS m/z : 611 [$\text{M}+\text{H}^+$]; ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 1.13 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6"), 4.35 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-1"), 5.31 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1"), 6.22 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.89 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.65 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 156.7 (C-2), 133.5 (C-3), 177.6 (C-4), 161.5 (C-5), 100.1 (C-6), 164.8 (C-7), 93.8 (C-8), 156.8 (C-9), 103.8 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.3 (C-6'), 101.4 (Glc-1), 74.2 (Glc-2), 76.6 (Glc-3), 70.1 (Glc-4), 76.1 (Glc-5), 67.1 (Glc-6), 101.0 (Rha-1), 70.5 (Rha-2), 70.7 (Rha-3), 72.0 (Rha-4), 68.4 (Rha-5), 17.8 (Rha-6).

결과 및 고찰

화합물 1은 백색 분말상으로 mp 266–268 $^\circ$ 이고 10% H_2SO_4 에 갈색으로 발색되었다. Pseudomolecular ion ($[\text{M}+\text{H}]^+$) peak가 489에서 나타난 FAB-MS 와 ^1H - 및 ^{13}C -NMR spectral data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 로 추정하였다. 이로부터 불포화도는 7로 생각할 수 있으며, IR spectrum에서 3429 (OH), 1714 cm^{-1} (CO)를 확인할 수 있었고, ^1H -NMR spectrum으로부터 δ 0.89, 1.05, 1.07 (each 3H, s, H-23, 25, 26), 1.08 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-30), 1.25, 1.64 (each 2H, s, H-24, 27)에서 6개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, 두 개의 oxygenated proton의 signal을 δ 3.97 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-3), 4.70 (1H, ddd, $J=10.5, 4.0, 3.0$ Hz, H-2)에서 관찰할 수 있었으며, δ 5.31 (1H, s, H-12)에서는 olefinic proton을 확인할 수 있었다. ^{13}C -NMR spectrum에서 나타난 총 30개의 carbon peak 중, 6개의 methyl peak (δ 13.2, 13.6, 22.5, 24.4, 25.9, 31.1), 3개의 oxygenated carbon인 δ 76.9 (C-2), 77.4 (C-3) 및 199.0 (C-28)을 관찰할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 1은 2,3,19-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (euscaphic acid)로 구조를 추정하였고, 기존의 문헌⁵⁾을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

화합물 2는 백색 분말상으로서 mp는 186 $^\circ$ 이고 10% H_2SO_4 에 갈색으로 발색되었다. 분자이온 (M^+) peak가 426에서 나타난 EI-MS와 ^1H - 및 ^{13}C -NMR spectral data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$ 로 추정하였다. 이로부터 불포화도는 6으로 생각할 수 있으며, IR spectrum에서 3344 cm^{-1} (OH)을 확인할 수 있었다. ^1H -NMR spectrum으로부터 δ 0.75, 0.85 (each 3H, s, H-24, 25), 0.89 (6H, s,

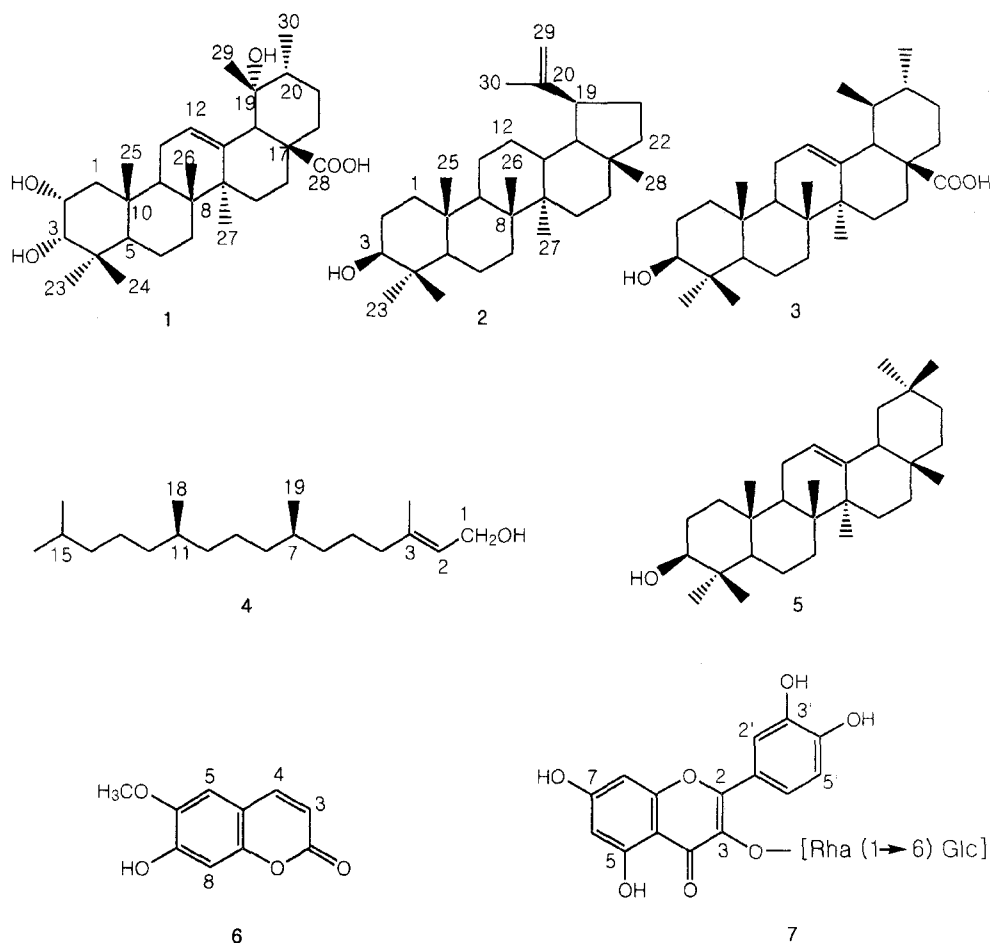


Fig. 1. Structures of compounds 1-7.

H-23, 28), 0.96, 1.05 (each 3H, s, H-27, 26), 1.68 (3H, br. s, H-30)에서 7개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 2.42 (1H, ddd, $J=9.5, 9.5, 5.0$ Hz)에서는 H-19의 proton을 관찰할 수 있었으며, δ 3.20 (1H, dd, $J=11.0, 5.5$ Hz, H-3)에서는 oxygenated proton을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 총 30개의 carbon peak가 보였고, 7개의 methyl peak (δ 14.3, 15.6, 15.8, 16.3, 21.1, 25.4, 27.8)가 관찰되었으며, δ 79.2 (C-3)에서는 1개의 oxygenated carbon을 관찰할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 2는 3-hydroxylup-20(29)-ene (nephehinol)으로 구조를 추정하였고, 기존의 문헌⁶⁾을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

화합물 3은 백색 분말상으로서 mp는 279^o이고 10% H_2SO_4 에 갈색으로 발색되었다. 분자이온 (M^+) peak가 456에서 나타난 EI-MS와 ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 으로 추정하였다. 이로부터 불포화도는 7로 생각할 수 있으며, IR spectrum에서 2932 cm^{-1} (C-H)를 확인할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로부터 δ 0.89 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-29),

1.01 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-30), 1.07, 1.11, 1.26, 1.28 (each 3H, s, H-24, 26, 27, 23)에서 7개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 3.47 (1H, dd, $J=10.5, 4.0$ Hz, H-3)에서는 oxygenated proton의 signal을 관찰할 수 있었으며, δ 5.51 (1H, t, $J=3.5$ Hz, H-12)에서는 olefinic proton을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 총 30개의 carbon peak가 보였고, 7개의 methyl peak (δ 16.9, 16.9, 21.7, 24.0, 24.0, 24.2, 26.5)가 관찰되었다. δ 78.5 (C-3)에서는 1개의 oxygenated carbon을 관찰할 수 있었고, δ 180.2 (C-28)에서는 carboxyl carbon을 확인할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 3은 3-hydroxyurs-12-en-28-oic acid (ursolic acid)로 구조를 추정하였고 기존의 문헌⁷⁾을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

화합물 4는 무색 오일상으로서 10% H_2SO_4 에 갈색으로 발색되었다. 분자이온 (M^+) peak가 296에서 나타난 EI-MS와 ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ 로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 olefinic methine은 δ 5.41 (1H, dq, $J=7.0, 1.5$ Hz, H-2)에서,

oxygenated methylene은 δ 4.11 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-1)에서 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 총 20개의 carbon peak가 보였고, 그 중에서 olefinic carbon은 δ 123.3 (C-2) 및 140.5 (C-3), oxygenated methylene은 δ 59.6 (C-1), 5개의 methyl peak는 δ 16.4 (C-17), 19.9 (C-16), 19.9 (C-18), 22.8 (C-20), 22.9 (C-19)에서 관찰되었다. 이상의 자료로부터 화합물 4는 *trans*-phytol로 구조를 추정하였고 기존의 문헌⁸⁾을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

화합물 5는 백색 분말상으로서 mp는 193° 이고 10% H_2SO_4 에 갈색으로 발색되었다. 분자이온 (M^+) peak가 426에서 나타난 EI-MS와 ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로부터 δ 0.79, 0.81 (each 3H, s, H-24, 28), 0.86, 0.89 (6H, s, H-30, 29), 0.92, 0.94, 0.96, 1.12 (each 3H, s, H-25, 23, 26, 27)에서 8개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 5.23 (1H, t, $J=4.0$ Hz H-12)에서는 olefinic proton을 관찰할 수 있었으며, δ 3.23 (1H, m)에서는 carbinol proton을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서는 8개의 methyl peak (δ 14.8, 15.1, 16.4, 20.3, 22.8, 25.2, 26.7, 30.6), 2개의 olefinic carbon (δ 122.4, 138.4) 및 1개의 oxygenated carbon (δ 78.5, C-3)등 총 30개의 carbon peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 자료로부터 compound 5는 3-hydroxyolean-12-ene (β -amyrin)으로 구조를 추정하였고 기존의 문헌⁹⁾을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

화합물 6은 황색 분말상으로서 mp는 202° 이고 10% H_2SO_4 에 연한 노란색으로 발색되었다. 분자이온 (M^+) peak가 192에서 나타난 EI-MS와 ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data를 통해 이 화합물의 분자식은 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5$ 로 추정하였다. IR spectrum에서 3329 (OH), 1711 (C=O), 1609, 1508 cm^{-1} (aromatic C=C)을 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 δ 6.29 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.62 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4)에서 coumarin의 H-3 및 4의 전형적인 peak를 관찰할 수 있었고, δ 3.82 (1H, s, OMe)에서 methoxyl group을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 총 10개의 carbon peak를 확인하였고, δ 144.2 (C-7)에서 1개의 oxygenated carbon 및 δ 56.6에서 methoxyl group의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 6은 7-hydroxy-6-methoxycoumarin (scopoletin)으로 구조를 추정하였고 기존의 문헌¹⁰⁾을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

화합물 7은 황색 분말상으로서 mp는 211° 이고 10% H_2SO_4 에 황색으로 발색되었다. IR spectrum에서는 3350 (OH), 1654 (C=O), 1605, 1507 cm^{-1} (aromatic C=C) 등에서 강한 흡수대를 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 δ 6.89 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J=2.0$,

8.5 Hz, H-6') 및 7.65 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2')에서 flavonoid의 B ring의 proton들과 δ 6.22 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6) 및 6.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)에서 A ring의 proton들을 관찰할 수 있었다. 또한, 당 부분의 δ 5.31 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'')은 glucose의 anomeric proton이 β 결합을 하고 있음을 알 수 있었고, δ 4.35의 singlet signal은 rhamnose의 anomeric proton으로 추정되었으며, δ 1.13 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'')은 rhamnose의 methyl기로 추정하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서 당으로부터 기인하는 총 12개의 carbon signal (δ 101.4 (Glc-1), 74.2 (Glc-2), 76.6 (Glc-3), 70.1 (Glc-4), 76.1 (Glc-5), 67.1 (Glc-6), 101.0 (Rha-1), 70.5 (Rha-2), 70.7 (Rha-3), 72.0 (Rha-4), 68.4 (Rha-5), 17.8 (Rha-6))을 통해 2개의 당이 결합하고 있음을 확인할 수 있었고, 특히 glucose의 C-6이 δ 67.1로 downfield shift되어 있는 것으로 보아 glucose의 C-6 위치에 당이 결합되어 있음을 추측할 수 있었다. 또한, 총 27개의 carbon signal 중 당의 signal을 제외하고 총 15개의 carbon signal이 관찰되었으며, 이는 flavonoid의 골격을 나타내는 signal로 추정하였으며, δ 177.6에서 C-4의 carbonyl기를 관찰할 수 있었다. 이상의 자료로부터 화합물 7은 quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside 즉, quercetin-3-O-rutinoside (rutin)로 구조를 추정하였고 기존의 문헌^{11,12)}을 비교하여 구조를 확인 동정하였다.

인용문헌

1. 이창복(1982) 대한식물도감, 778. 향문사, 서울.
2. Ham, S. S., Han, H. S., Choi, K. P., and Oh, D. H. (1997) Inhibitory effect of *Synurus deltoides* extracts on the mutagenesis induced by various mutagens. *Korean J. Soc. Food* 26: 528-533.
3. Choi, S. Z., Kwon, H. C., Choi, S. U., and Lee, K. R. (2002) Five new labdane diterpenes from *Aster oharai*. *J. Nat. Prod.* 65: 1102-1106.
4. Jung, C. M., Kwon, H. C., Seo, J. J., Ohizumi, Y., Matsunaga, K., Saito, S., and Lee, K. R. (2001) Two new monoterpene peroxide glycosides from *Aster scaber*. *Chem. Pharm. Bull.* 49: 912-914.
5. Kunang, H. X., Kasai, R., Ohtani, Z. S., and Liu, C. S. (1989) Chemical constituent of pericarps of *Rosa dahurica* P_{ALL}, a traditional Chinese medicine. *Chem. Pharm. Bull.* 37: 2232-2233.
6. Ahmad, V. U., Bano, S., and Mohammad, F. V. (1985) Nephehinol a new triterpene from *Nepeta hidostana*. *Planta Med.* 51: 521-523.
7. Furuya, T., Orihara, Y., and Hayashi, C. (1987) Triterpenoids from *Eucalyptus perriniana* cultured cells. *Phytochemistry*

- 26: 715-719.
8. Baek, N. I., Choi, S. Y., Park, J. K., Cho, S. W., Ahn, E. M., Jeon, S. G., Lee, B. R., Bhan, J. H., Kim, Y. K., and Shon, I. H. (1999) Isolation and identification of succinic semialdehyde dehydrogenase inhibitory compound from the rhizome of *Gastrodia elata* Blume. *Arch. Pharm. Res.* **22**: 219-224.
9. Heupej, R. C. (1985) Dammarane triterpenes from the stem bark of *Commiphora dalzielii*. *Phytochemistry* **24**: 2925-2928.
10. Kayser, O. and Kolodziej, H. (1995) Highly oxygenated coumarins from *Pelargonium sidoides*. *Phytochemistry* **39**: 1181-1185.
11. Hasan, A., Ahmed, L., Jay, M., and Voirin, V. (1995) Flavonoid glycosides and anthraquinone from *Rumex chulepensis*. *Phytochemistry* **39**: 1211-1213.
12. Markham, K. R. and Chari, V. M. (1982) *The Flavonoids: Advances in Research*, 319. Chapman and Hall, London.

(2004년 2월 23일 접수)