

## 방풍의 화학 성분

김소준<sup>1</sup> · 진영원<sup>1</sup> · 윤기동<sup>1</sup> · 류민열<sup>1</sup> · 양민혜<sup>1</sup> · 이제현<sup>2</sup> · 김진웅<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 약학대학, <sup>2</sup>동국대학교 한의과대학

### Chemical Constituents of *Saposhnikovia divaricata*

So Jun Kim<sup>1</sup>, Young-Won Chin<sup>1</sup>, Kee Dong Yoon<sup>1</sup>, Min Youl Ryu<sup>1</sup>, Min Hye Yang<sup>1</sup>,  
Je-Hyun Lee<sup>2</sup> and Jinwoong Kim<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

<sup>2</sup>College of Oriental Medicine, Dongguk University, Gyeongju 780-714, Korea

**Abstract** – The roots of *Saposhnikovia divaricata* Schischk. (Umbelliferae) have been known to possess analgesic, anti-inflammatory, anti-parasitic and anti-bacterial activities, and used for curing headaches, fever and arthralgia. In this study, we aimed to isolate active constituents to provide phytochemical data for the quality control of this plant. Nine coumarins, eight chromones, three sterols and a coumarolignan were isolated from EtOAc-soluble fraction of the roots of *S. divaricata* through repetitive column chromatography method using silica gel, ODS gel, Sephadex-LH 20, MPLC and HPLC. By analyses of spectroscopic data and comparison of their data with those of published values, the compounds were identified as 3'-O-angeloyl-hamaudol (1),  $\beta$ -sitosterol (2), marmesin (3), phellopterin (4), anomalin (5), imperatorin (6), xanthotoxin (7), deltoin (8), bergapten (9), stigmaterol (10), ledebouriellol (11), hamaudol (12), 8'-epicleomiscosin A (13), xanthoamol (14), cimifugin (15), 5-O-methylvisamminol (16), daucosterol (17), 4'-O- $\beta$ -D-glucosyl-5-O-methylvisamminol (18), nodakenin (19), *sec*-O-glucosylhamaudol (20), *prim*-O-glucosylcimifugin (21). Among them, 8'-epicleomiscosin (13) was firstly reported from Umbelliferae family and xanthoamol (14) and nodakenin (19) were isolated from this plant for the first time.

**Keywords** – Umbellifera, *Saposhnikovia divaricata*, coumarins, chromones, sterols, coumarolignan

방풍(*Saposhnikovia divaricata* Schischk.)은 미나리과(Umbelliferae)에 속하며, 진방풍, 산방풍, 병풍나물, 산방풍나무, 방풍나무뿌리 등으로 불리는 약용식물이다. 높이는 1 m 가량으로 7~8월에 백색 꽃이 원줄기 끝과 가지 끝에 피는 여러해살이 풀로 건조한 초원이나 산기슭에서 자라며, 만주 중국 몽고, 시베리아에 분포한다. 한방에서 방풍은 발표, 거풍, 승습, 지통의 목적으로, 외감풍한, 두통, 수근경직, 풍한습비, 골절산통, 사지급통련급, 파상풍의 치료에 이용되어 왔다.<sup>1)</sup>

앞에는 쿠마린, 플라보노이드, 탄닌질과 에틀린 이 있고, 뿌리에 정유성분, 쿠마린 계열의 성분, 크로몬 계열의 성분이 있다고 보고 되었으며,<sup>2,4)</sup> 방풍의 알코올 추출물의 항진통 작용과, deltoin, imperatorin 등 쿠마린 계열의 항염증 작용,<sup>5)</sup> 3'-O-angeloylhamaudol, cimifugin 등 크로몬 계열의 항진통 작용이<sup>4)</sup> 보고 되었다. 또한 polyacetylene 계열 화합물

인 panaxynol은 다양한 암세포에서 G1 phase와 S phase 사이의 cell cycle을 억제함으로써 암세포의 증식을 억제시킨다고 알려졌고,<sup>6)</sup> 산성다당류인 saposhnikovan A는 내피계에 작용해서 면역작용 증강에 기여함이 보고 되었다.<sup>2)</sup>

방풍은 국내 재배가 최근에 일부 시험재배가 이루어지는 정도의 생산에 불과하여 수입에 의존하고 있으며, 대용품으로 해방풍과 식방풍이 우리나라에서 재배 생산 및 유통되고 있다.<sup>7)</sup> 식방풍과 해방풍의 기원식물은 각각 갯기름나물 *Peucedanum japonicum* Thunb.과 갯방풍 *Glehnia littoralis* Fr. Schmidt ex Miq.로 방풍과 차이가 있다. 그러나 국내 시장 유통품의 다수가 해방풍과 식방풍이 차지하고 있어 정확한 약제사용을 위한 기원 식물의 성분연구가 요구되고 있다. 이에 본 연구에서는 방풍의 품질평가를 위하여 기초적인 성분 자료를 제공하고자 방풍의 식물화학 성분을 분리하고자 하였다.

\*교신저자 (E-mail): jwkim@snu.ac.kr  
(Tel): 82-2-880-7853

## 재료 및 방법

**실험재료** - 방풍(건조중량 10.5 kg)은 영천시 소재의 옴니히브(주)에서 중국 내몽고산을 2007년 2월에 수입한 것을 사용하였으며, 동국대학교 이재현교수가 감정한 것을 사용하였다.

**기기 및 시약** - 자외선 흡광은 Shimadzu UV-2101 Spectrophotometer을 이용하여 측정하였으며, 적외선 분광기는 Perkin Elmer 1710 spectrophotometer을 사용하였다. 선광도는 JASCO, DIP-100를, 분자량 측정을 위한 질량분석기로는 Finnigan LCQ ion-trap mass (ESI-MS) 와 JEOL JMS AX 505 WA Spectrometer (FAB-MS)를 사용하였고 핵자기공명 분광기로는 JEOL LA 300 Spectrometer (300 MHz), Bruker GPX 400 Spectrometer (400 MHz), Bruker AMX 500 Spectrometer (500 MHz)를 사용하였다. 성분 분리에 사용된 컬럼 크로마토그래피용 고정상은 Kieselgel 60 (40-63  $\mu$ m, 230-400 mesh, Merck), Sephadex LH-20 (bead size 25-100  $\mu$ m, Pharmacia) 및 HP-20 (bead size 250-600  $\mu$ m, Mitsubishi Chemical Co.)를 사용하였으며, 박층크로마토그래피 측정은 Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck)를 사용하였으며 발색은 아니스알데히드 황산 용액을 사용하였다. 고속액체크로마토그래피는 Gilson system을 사용하였으며 이는 한 개의 자동 주입기 (234 Autoinjector), 두 개의 펌프 (321 Pump), 한 개의 UV 검출기 (151 UV/VIS) 및 한 개의 분획 수집기 (FC 204 Fraction Collector)로 구성되어 있다. 고속액체크로마토그래피용 컬럼은 J'sphere ODS H80 (250 $\times$ 10 mm ID, 4  $\mu$ m, YMC) 및 YMC-Pack Pro C18 RS (250 $\times$ 20 mm ID, 4  $\mu$ m, YMC)을 사용하였다. 추출에 사용된 유기용매는 모두 일급시약으로 대정화학에서 구입하여 사용하였으며, HPLC 용 용매로 사용된 아세트니트릴과 물은 Fisher에서 구입하여 사용하였다.

**추출** - 건조한 방풍 10 kg을 세절하여 메탄올로 90분씩 3회 초음파 추출하였으며 이를 감압 건조하여 1.4 kg의 추출물을 얻었다. 이를 증류수에 현탁하여 극성순서에 따라 EtOAc와 *n*-BuOH로 분획하고, 이들 분획물들을 각각 감압 농축하여 EtOAc 분획 (401 g), *n*-BuOH (162 g)의 분획물을 얻었다.

**화합물 1-6의 분리** - EtOAc 추출물 200 g을 소분하여 *n*-hexane과 EtOAc의 혼합액을 사용하여 극성에 따른 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 실시하였으며 박층크로마토그래피를 통하여 비슷한 양상을 보이는 분획을 모아 7개의 분획 (E1-1 - E1-7) 으로 나누었다. E1-2 분획에서 생긴 결정을 모아 *n*-hexane 과 EtOAc 혼합액 (20:1)의 조건에서 재결정하여 화합물 1 (1.2 g)을 분리하였으며, 재결정 과정 중 생긴 여액을 모아 농축한 후 MeOH을 용매로 사용하여 재결정하여 화합물 2 (200 mg)를 분리하였다. 소분획 E1-3을

RP-MPLC를 실시하여 14개의 소분획 (E1-3-1 - E1-3-14)으로 나누었으며 이중 E1-3-1에 소분획을 MeOH을 용출용매로 하여 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피를 사용하여 화합물 3 (3 mg)을 분리하였으며, E1-3-2을 RP-HPLC (Water:MeCN=1:1)를 수행하여 화합물 4 (40 mg)를 분리하였다. 소분획 E1-3-4는 EtOH로 재결정해 화합물 5 (220 mg)를 분리하였으며, E1-3-8을 EtOH로 재결정하여 화합물 6 (150 mg)를 분리하였다.

**3'-O-Angeloylhamaudol (1)** - C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>; colorless crystal; UV  $\lambda_{\max}$ (nm): 230, 250, 257, 294; IR  $\nu_{\max}$ (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1714, 1654; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 359 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  12.98 (1H, s, 5-OH), 6.30 (1H, s, H-8), 5.97 (1H, s, H-3), 5.15 (1H, t, *J* = 5.1 Hz, H-3), 3.00 (1H, dd, *J* = 17.6, 5.1 Hz, H-4), 2.77 (1H, dd, *J* = 17.6, 5.1 Hz, H-4), 2.30 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.35 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.34 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), angeloyl moiety : 6.06 (1H, q, *J* = 6.2 Hz,  $\beta$ -H), 1.89 (3H, dq, *J* = 7.4, 1.3 Hz,  $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 1.82 (3H, s,  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  182.5 (C-4), 166.8 (angeloyl C=O), 166.7 (C-2), 159.5 (C-5), 158.8 (C-7), 156.2 (C-9), 139.0 (angeloyl C=C), 127.4 (angeloyl C=C), 108.3 (C-3), 104.3 (C-10), 102.6 (C-6), 94.7 (C-8), 76.9 (C-3'), 69.5 (C-2'), 24.9 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 23.0 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 22.7 (C-4'), 20.5 (angeloyl CH<sub>3</sub>), 15.7 (angeloyl CH<sub>3</sub>)

**$\beta$ -Sitosterol (2)** - C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O; white amorphous powder; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 415 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.33 (1H, dd, *J* = 5.3 Hz, H-6), 3.54 (1H, m, H-3), 2.30 (2H, m, 4-H), 2.00 (2H, m, 12-H), 0.99 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.89 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.66 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.7 (C-5), 121.7 (C-6) 71.8 (C-3), 56.7 (C-14), 56.0 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-13), 42.3 (C-4), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 31.9 (C-8), 31.9 (C-7), 31.7 (C-2), 29.7 (C-25), 28.2 (C-16), 26.1 (C-23), 24.3 (C-15), 23.0 (C-28), 21.1 (C-11), 19.8 (C-27), 19.4 (C-19), 19.0 (C-26), 18.8 (C-21), 12.0 (C-29), 11.8 (C-18)

**Marmesin (3)** - C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; white amorphous powder; UV  $\lambda_{\max}$ (nm): 244; IR  $\nu_{\max}$ (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2923, 1715, 1627, 1457; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 247 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.58 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.20 (1H, s, H-5), 6.73 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 4.71 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-2'), 3.20 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3'), 1.53 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  163.1 (C-7), 161.4 (C-2), 155.0 (C-9), 143.6 (C-4), 125.0 (C-6), 123.4

(C-5), 112.8 (C-10), 112.4 (C-3), 98.8 (C-8), 91.1 (C-2'), 71.3 (C-4'), 28.1 (C-3') 25.7 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 24.8 (*gem*-CH<sub>3</sub>)

**Phellopterin (4)** – C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>; yellowish powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 230, 250, 257, 294; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1729 (C=O), 1604, 1477; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 301 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.09 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-4) 7.59 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 6.25 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-3), 5.58 (1H, t, *J* = 7.1 Hz, H-2"), 4.82 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1"), 4.15 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 1.72 (3H, s, H-4"), 1.68 (3H, s, H-5"); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.5 (C-2), 150.8 (C-7), 145.1 (C-2'), 144.4 (C-5), 144.4 (C-9), 139.7 (C-3"), 139.4 (C-4), 126.9 (C-8), 119.9 (C-2"), 114.6 (C-6), 112.8 (C-3), 107.6 (C-10), 105.0 (C-3'), 70.4 (C-1"), 60.8 (5-OCH<sub>3</sub>), 25.8 (C-4"), 18.1 (C-5")

**Anomalin (5)** – C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>; white powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 280, 254; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2933, 1727, 1606, 1488; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 449 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.33 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5), 6.78 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-6), 6.67 (H, d, *J* = 4.7 Hz, H-4'), 6.18 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 5.42 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-3'), 1.46 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.43 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), angeloyl moiety: 6.00 (1H, m, β-H), 5.98 (1H, m, β-H), 1.93 (6H, m, CH<sub>3</sub>), 1.80 (6H, brd, *J* = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.4 (angeloyl C=O), 166.2 (angeloyl C=O), 159.7 (C-2), 156.6 (C-7), 154.0 (C-9), 143.1 (C-4), 140.0 (angeloyl C=C), 138.4 (angeloyl C=C), 129.2 (C-5), 127.3 (angeloyl C=C), 137.0 (angeloyl C=C), 114.3 (C-6), 113.2 (C-3), 112.4 (C-10), 107.5 (C-8), 77.4 (C-2'), 70.1 (C-3'), 60.1 (C-4'), 25.4 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 22.4 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 20.4 (angeloyl-CH<sub>3</sub>), 20.3 (angeloyl-CH<sub>3</sub>)

**Imperatorin (6)** – C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; colorless powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 223, 241, 269, 313; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1720, 1587, 1448; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 271 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4) 7.66 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.33 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3'), 6.34 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 5.58 (1H, t, *J* = 7.1 Hz, H-2"), 4.98 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1"), 1.72 (3H, s, H-4"), 1.56 (3H, s, H-5"); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.5 (C-2), 148.6 (C-7), 146.6 (C-2'), 144.3 (C-4), 143.8 (C-9), 139.7 (C-3"), 131.7 (C-8), 125.8 (C-6), 119.8 (C-2"), 116.5 (C-10), 114.6 (C-3), 113.1 (C-5), 106.7 (C-3'), 70.2 (C-1"), 25.8(C-4"), 18.1 (C-5")

**화합물 7-21의 분리** – EtOAc 추출물 201 g을 소분하여 *n*-hexane과 EtOAc의 혼합액을 사용하여 극성에 따른 실리

카겔 컬럼크로마토그래피를 실시하였으며 박층크로마토그래피를 통하여 비슷한 형광을 보인 분획을 따로 모아 7개의 대분획 (E2-100, E2-50, E2-20, E-10, E2-5, E2-2, E2-M)으로 나누었다. 대분획 E2-100을 다시 *n*-hexane과 EtOAc의 혼합액을 사용한 컬럼크로마토그래피를 통하여 11개의 소분획 (E2-100-H, E2-100-100, E2-100-50, E2-40, E2-100-30, E2-100-20, E2-100-10, E2-100-5, E2-100-2, E2-100-1, E2-100-M)을 얻었다. E2-100-100에 대하여 다시 *n*-hexane과 EtOAc의 혼합액을 사용한 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 통하여 8개 소분획으로 나눈 후, 이의 첫번째 소분획을 ODS 겔 그리고 Sphadex LH-20을 사용한 연속적인 컬럼크로마토그래피를 사용하여 화합물 7 (5 mg)을 분리하였으며, 4번째 소분획을 EtOH를 사용하여 재결정하여 화합물 8 (30 mg)을 분리하였다. E2-100-5에 대하여 실리카겔, Sephadex LH-20을 이용한 컬럼크로마토그래피와 MeOH를 사용한 재결정을 통하여 화합물 9 (6 mg)을 분리하였다. 대분획 E2-50을 다시 *n*-hexane과 EtOAc의 혼합액을 사용한 컬럼크로마토그래피를 사용하여 11개의 소분획 (E2-50-1 - E2-50-11)으로 나누었으며, E2-50-2을 MeOH로 재결정해 화합물 10 (30 mg)을 분리하였다. E2-50-6을 순상 MPLC (Hexane : EtOAc = 50:1→1:1→EtOAc→MeOH)을 수행하여 8개의 소분획 (E2-50-6-1~E2-50-6-8)으로 나누었고, 이 중 E2-50-6-4를 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피 (MeOH)를 수행 해 화합물 11 (150 mg)을 분리 하였으며, 소분획 E2-50-8을 EtOH로 재결정해 화합물 12 (220 mg)을 분리 하였다. 소분획 E2-50-10-5를 RP-MPLC (Water : MeOH = 80:20→MeOH)을 수행하여 10개의 소분획 (E2-50-10-5-1~E2-50-10-5-10)을 얻었다. 이 중 E2-50-10-5-1를 EtOH로 재결정 하여 화합물 13 (8 mg)을 얻었다. 소분획 E2-50-10-5은 RP-MPLC (Water : MeOH = 80:20→MeOH)를 수행하여 10개의 분획 (E2-50-10-5-1~E2-50-10-5-10)으로 나누었고, 이 중 E2-50-10-5-5을 RP HPLC (Water : MeOH = 60:40)를 실시해 화합물 14 (5 mg)를 분리하였다. E2-50-11은 RP-MPLC 컬럼크로마토그래피 (Water : MeOH = 20:80→MeOH)를 수행하여 11개의 소분획 (E2-50-11-1~E2-50-11-11)을 얻었으며, E2-50-11-2 를 EtOH로 재결정 하여 화합물 15 (30 mg)를 분리 하였으며, E2-50-11-4는 *n*-hexane 과EtOAc의 혼합액으로 재결정하여 화합물 16 (120 mg)을 분리하였다. 대분획 E2-20을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH = 30:1→MeOH)를 실시하여 박층크로마토그래피법에 따라 비슷한 형광을 보인 분획을 따로 모아 10개의 소분획 (E2-20-1~E2-20-6)을 얻었으며, 이 중 소분획 E2-20-4를 MeOH로 재결정 하여 화합물 17 (1.2 g)을 분리 하였다. 대분획 E2-10을 silica gel C.C. (EtOAc : MeOH = 10:1→MeOH)를 실시하여 박층크로마토그래피법에 따라 비슷한 형광을 보인 분획을 따로 모아 4개의 소분획 (E2-

10-1~E2-10-4)을 얻었다. 소분획 E2-10-3을 박층크로마토그래피법에 따라 2개의 소분획 (E2-10-3-1, E2-10-3-2)으로 나누었다. 소분획 E2-10-3-1를 RP-MPLC (Water : MeOH = 60:40→10:90)를 수행하여 6개의 소분획 (E2-10-3-1-1~E2-10-3-1-6)을 얻었고, 이 중 E2-10-3-1-5를 EtOH로 재결정하여 화합물 **18** (55 mg)을 분리하였으며, 소분획 E2-10-3-2-2를 EtOH로 재결정하여 화합물 **19** (30 mg)를 분리했다. 소분획 E2-10-4를 RP ODS-MPLC C.C. (Water : MeOH = 80:20→Water : MeOH = 10:90)를 수행하여 8 개의 소분획 (E2-10-4-1~E2-10-4-8)을 얻었고, 이 중 E2-10-4-5 를 EtOH로 재결정하여 화합물 **20** (1.2 g)을 분리했다. 대분획 E2-5을 RP-MPLC 와 Sephadex LH-20 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 **21** (100 mg)을 분리하였다.

**Xanthotoxin (7)** – C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; white solid; UV λ<sub>max</sub> (nm): 299, 248, 218; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2928, 1723, 1588, 1466; EI MS (positive ion mode) *m/z* 216 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>N): δ 7.91 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2), 7.78 (1H, d, *J*=9.6 Hz, H-4), 7.37 (1H, s, H-5), 6.87 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3), 6.41 (1H, d, *J*=9.4 Hz, H-3), 4.15 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>N): δ 160.4 (C-2), 147.8 (C-7), 147.8 (C-4), 147.5 (C-2'), 143.9 (C-9), 132.8 (C-8), 126.5 (C-6), 116.4 (C-10), 114.9 (C-3), 113.0 (C-5), 107.2 (C-3'), 60.1 (8-OCH<sub>3</sub>)

**Deltoin (8)** – C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>; colorless plate; UV λ<sub>max</sub>(nm): 334, 248; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3133, 1717, 1624, 1586; EI MS (positive ion mode) *m/z* 328 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 (1H, d, *J*=9.5, H-4), 7.19 (1H, s, H-8), 6.72 (1H, s, H-5), 6.19 (1H, d, *J*=9.5 Hz, H-3), 5.95 (1H, q, *J*=8 Hz, β-H), 5.03 (1H, t, *J*=9.1 Hz, H-2'), 3.26 (2H, brd, *J*=9.1 Hz, H-3'), 1.60 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.59 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>) angeloyl moiety: 6.06 (1H, q, *J*=6.2 Hz, β-H), 1.82 (3H, dq, *J*=7.3, 1.2 Hz CH<sub>3</sub>), 1.89 (3H, p, *J*=1.5 Hz, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 167.1 (angeloyl C=O), 163.7 (C-7), 161.4 (C-2), 155.8 (C-9), 143.6 (C-4), 137.6 (angeloyl C=C), 128.7 (angeloyl C=C), 124.5 (C-6), 123.2 (C-5), 112.3 (C-3), 97.9 (C-8), 89.1 (C-2'), 82.0 (C-4'), 29.6 (C-3'), 22.3 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 21.4 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 20.5 (angeloyl CH<sub>3</sub>), 15.6 (angeloyl CH<sub>3</sub>)

**Bergapten (9)** – C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; white solid; UV λ<sub>max</sub>(nm): 248; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3127, 1729, 1623, 1472; EI MS (positive ion mode) *m/z* 216 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.13 (1H, d, *J*=9.8 Hz, H-4), 7.57 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-2), 7.11 (1H, s, H-8), 6.99 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-3), 6.26 (1H, d, *J*=9.8 Hz, H-3), 4.25 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 161.2 (C-2), 158.4 (C-7), 152.7 (C-9), 149.6 (C-5), 144.8 (C-2'), 139.3

(C-4), 112.9 (C-6), 112.6 (C-3), 106.4 (C-10), 105.0 (C-3'), 93.9 (C-8), 60.1 (5-OCH<sub>3</sub>)

**Stigmasterol (10)** – C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O; white crystal; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 413 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.33 (1H, m, H-6), 5.12 (1H, dd, *J*=15.0, 8.5 Hz, H-23), 4.99 (1H, dd, *J*=15.0, 8.5 Hz, H-22), 3.50 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-21), 0.66 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.7 (C-5), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.9 (C-14), 55.9 (C-17), 51.2 (C-24), 50.1 (C-9), 42.3 (C-4), 42.2 (C-13), 40.5 (C-20), 39.8 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 31.9 (C-25), 31.9 (C-8), 31.9 (C-7), 31.6 (C-2), 29.1 (C-16), 25.4 (C-28), 24.3 (C-15), 22.2 (C-21), 21.2 (C-27), 21.1 (C-11), 19.4 (C-19), 19.0 (C-26), 12.8 (C-29), 12.0 (C-18)

**Ledebouriellol (11)** – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>; white powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 295, 250; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3360, 1716, 1659, 1452; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 375 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>N): δ 13.7 (1H, s, 5-OH), 6.74 (1H, s, H-8), 6.52 (1H, s, H-3), 5.37 (1H, t, *J*=5.1 Hz, H-3), 4.66 (2H, s, 2-CH<sub>2</sub>), 3.18 (1H, dd, *J*=17.5, 5.1 Hz, H-4), 3.01 (1H, dd, *J*=17.5, 5.0 Hz, H-4), 1.40 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.33 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), angeloyl moiety: 5.94 (1H, q, *J*=7.2 Hz, β-H), 1.91 (3H, d, *J*=7.2 Hz, angeloyl CH<sub>3</sub>), 1.83 (3H, s, angeloyl CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>N): δ 183.1 (C-4), 171.6 (angeloyl C=O), 166.9 (C-2), 160.1 (C-5), 159.4 (C-7), 156.3 (C-9), 139.1 (angeloyl C=C), 127.8 (angeloyl C=C), 106.0 (C-3), 105.2 (C-10), 102.9 (C-6), 95.1 (C-8), 77.4 (C-2'), 69.9 (C-3'), 60.7 (2-CH<sub>2</sub>), 24.6 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 23.1 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 23.1 (C-4'), 20.6 (angeloyl CH<sub>3</sub>), 15.8 (angeloyl CH<sub>3</sub>)

**Hamadol (12)** – C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>; yellowish powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 297, 251; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3397, 1658, 1628, 1579; EI MS (positive ion mode) *m/z* 276 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.02 (1H, s, 5-OH), 6.27 (1H, s, H-8), 5.93 (1H, s, H-3), 3.86 (1H, t, *J*=5.0 Hz, H-3'), 2.93 (1H, dd, *J*=17.4, 5.0 Hz, H-4'), 2.62 (1H, dd, *J*=17.4, 5.0 Hz, H-4'), 1.38 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.33 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 182.5 (C-4), 166.8 (C-2), 159.7 (C-5), 159.1 (C-7), 156.2 (C-9), 108.3 (C-3), 104.4 (C-10), 102.8 (C-6), 94.8 (C-8), 78.4 (C-2'), 68.7 (C-3'), 25.4 (C-4'), 24.8 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 22.1 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 20.6 (2-CH<sub>3</sub>)

**8'-Epicleomiscosin A (13)** – C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>; colorless crystal; UV λ<sub>max</sub>(nm): 325, 217, 214; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3446, 1699 (C=O), 1612, 1445; EI MS (positive ion mode) *m/z*

386 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ 7.71 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.39 (1H, s, H-2'), 7.32 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 7.26 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.70 (1H, s, H-5), 6.41 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 5.55 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-7'), 4.44 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-8'), 4.28 (2H, brd, *J* = 13.0 Hz, H-9'), 3.77 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ 160.8 (C-2), 149.2 (C-3'), 148.9 (C-4'), 146.5 (C-6), 144.5 (C-4), 139.5 (C-9), 138.5 (C-7), 133.1 (C-8), 127.7 (C-1'), 121.8 (C-6'), 116.7 (C-5'), 114.0 (C-3), 112.4 (C-2'), 112.0 (C-10), 101.2 (C-5), 80.0 (C-8'), 77.6 (C-7'), 60.8 (C-9'), 56.1 (6-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (3'-OCH<sub>3</sub>)

**Xanthoarnol (14)** – C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>; colorless crystal; UV λ<sub>max</sub>(nm): 330; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3397, 2924, 1716, 1625; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 263 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4), 7.45 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 5.41 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-3'), 4.40 (1H, d, *J* = 4.5, H-2'), 1.32 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.30 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 163.0 (C-7), 161.1 (C-2), 155.9 (C-9), 143.6 (C-4), 129.7 (C-6), 124.7 (C-5), 113.4 (C-10), 112.9 (C-3), 98.7 (C-8), 98.4 (C-2'), 72.3 (C-3'), 71.2 (C-4'), 25.7 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 24.9 (*gem*-CH<sub>3</sub>)

**Cimifugin (15)** – C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>; yellowish powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 289; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1728, 1472, 1431; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 307 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.42 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-3), 4.69 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-2'), 4.45 (2H, brs, CH<sub>2</sub>OH), 3.90 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.23 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3') 1.35 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 175.5 (C-4), 166.4 (C-2), 164.6 (C-5), 158.9 (C-7), 155.1 (C-9), 117.4 (C-6), 111.4 (C-10), 108.4 (C-3), 93.3 (C-8), 91.1 (C-2'), 70.0 (C-4'), 60.3 (5-OCH<sub>3</sub>), 59.4 (2-CH<sub>2</sub>), 27.0 (C-3'), 25.8 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 24.9 (*gem*-CH<sub>3</sub>)

**5-O-Methylvisamminol (16)** – C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>; white powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 289; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3397, 1654, 1610; FAB (positive ion mode) *m/z* 291 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.50 (1H, s, H-8), 5.96 (1H, s, H-3), 4.70 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-2'), 3.92 (3H, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.23 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3'), 2.25 (3H, brs, 2-CH<sub>3</sub>), 1.34 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 177.0 (C-4), 164.2 (C-5), 163.2 (C-2), 159.6 (C-7), 155.7 (C-9), 117.0 (C-6), 111.7 (C-3), 112.2 (C-10), 93.6 (C-8), 91.3 (C-2'), 71.3 (C-4'), 60.8 (5-OCH<sub>3</sub>), 27.6 (C-3'), 25.5 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 24.4 (*gem*-CH<sub>3</sub>)

**Daucosterol (17)** – C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 599 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ 5.32 (1H, brs, H-6), 5.05 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 4.56 (1H, dd, *J* = 11.7, 2.1 Hz, H-6'), 4.41 (1H, dd, *J* = 11.7, 5.1 Hz, H-6'), 4.30 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-4'), 4.27 (1H, t, *J* = 8.7 Hz, H-3'), 4.05 (1H, m, H-2'), 0.96 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.91 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, d, *J* = 7.5 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.84 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.63 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (75 Hz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ 141.0 (C-5), 122.3 (C-6), 102.7 (C-1), 78.7 (C-3), 78.7 (C-3), 78.5 (C-5), 76.4 (C-2), 71.8 (C-4), 62.9 (C-6), 56.9 (C-14), 56.3 (C-17), 50.4 (C-9), 46.1 (C-24), 42.5 (C-13), 40.1 (C-4), 39.4 (C-12), 36.4 (C-20), 37.5 (C-1), 36.9 (C-10), 32.2 (C-8), 32.1 (C-22), 32.1 (C-7), 30.3 (C-2), 29.6 (C-25), 28.2 (C-16), 28.6 (C-23), 26.6 (C-15), 23.0 (C-28), 21.1 (C-11), 21.0 (C-27), 19.4 (C-19), 19.3 (C-26), 19.1 (C-21), 12.2 (C-29), 12.1 (C-18)

**4'-O-β-D-glucosyl-5-O-methylvisamminol (18)** – C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>; white powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 244, 258; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2921, 1653, 1606; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 453 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 6.65 (1H, s, H-8), δ 5.96 (1H, brs, H-3), 4.84 (1H, dd, *J* = 9.0, 8.5 Hz, H-2), 4.40 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1), 3.81 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.32 (2H, m, H-3, overlapped), 3.02~3.40 (6H, m, sugar protons), 2.26 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.26 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.24 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 177.9 (C-4), 165.0 (C-5), 164.7 (C-2), 159.7 (C-7), 155.7 (C-9), 117.5 (C-6), 111.2 (C-10), 111.1 (C-3), 97.7 (C-1"), 93.6 (C-8), 90.7 (C-2'), 77.6 (C-4'), 77.2 (C-5"), 76.8 (C-3"), 74.0 (C-2"), 70.5 (C-4"), 61.3 (C-6"), 60.7 (5-OCH<sub>3</sub>), 27.9 (C-3'), 23.4 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 22.5 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 19.8 (2-CH<sub>3</sub>)

**Nodakenin (19)** – C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>; white powder; UV λ<sub>max</sub>(nm): 226, 255; FAB MS (positive ion mode) *m/z* 409 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.94 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-4), 7.50 (1H, s, H-5), 6.83 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-3), 4.91 (1H, m, H-3'), 4.41 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1"), 3.26-2.89 (4H, m, sugar proton), 1.31 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.13 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 163.0 (C-7), 160.4 (C-2), 155.5 (C-9), 144.7 (C-4), 125.6 (C-6), 124.0 (C-5), 112.2 (C-3), 111.3 (C-10), 97.2 (C-8), 96.9 (C-1"), 90.0 (C-2'), 77.0 (C-5"), 76.9 (C-3"), 76.8 (C-4'), 73.5 (C-2"), 70.0 (C-4"), 61.2 (C-6"), 29.1 (C-3'), 23.2 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 21.8 (*gem*-CH<sub>3</sub>)

**sec-O-Glucosylhamaudol (20)** – C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>; white solid; UV λ<sub>max</sub>(nm): 297, 258, 247; IR ν<sub>max</sub>(KBr) cm<sup>-1</sup>:

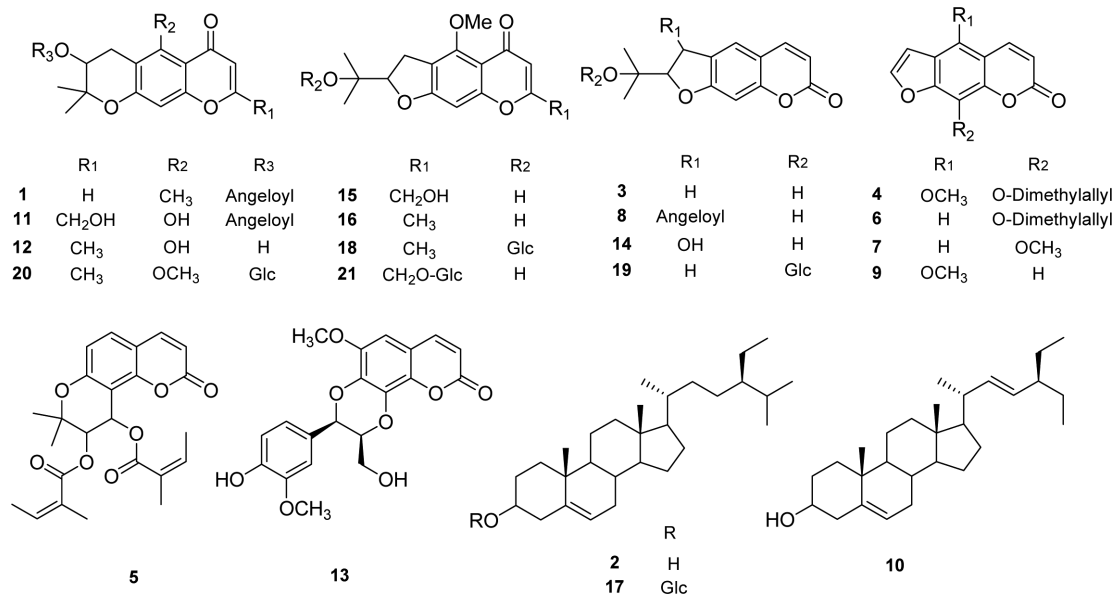


Fig. 1. Chemical structures of compounds 1-21 from *Saposhnikovia divaricata*

3389, 1665, 1581; FAB (positive ion mode)  $m/z$  439  $[M+H]^+$ ;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  13.74 (1H, s, 5-OH), 6.46 (1H, s, H-8), 6.07 (1H, s, H-3), 5.02 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-1'') 3.98-3.15 (4H, m, sugar protons) 3.15 (2H, qd,  $J=17.1$ , 5.8 Hz, H-4'), 2.03 (3H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.51 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>), 1.38 (3H, s, *gem*-CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  182.7 (C-4), 167.3 (C-2), 160.1 (C-5), 159.6 (C-7), 156.3 (C-9), 104.5 (C-10), 104.0 (C-6) 102.6 (C-1'') 108.4 (C-3), 94.9 (C-8), 78.4 (C-2''), 78.4 (C-3', C-3''), 78.4 (C-2', C-5''), 71.8 (C-4''), 63.0 (C-6''), 60.4 (-OCH<sub>3</sub>), 25.6 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 22.5 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 22.4 (C-4'), 20.0 (2-CH<sub>3</sub>)

*prim*-O-Glucosylcimifugin (**21**) –  $C_{22}H_{28}O_{11}$ ; colorless solid; UV  $\lambda_{max}$ (nm) : 293, 215; IR  $\nu_{max}$ (KBr)  $cm^{-1}$ : 3388, 2922, 1658, 1470; FAB MS (positive ion mode)  $m/z$  469  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  6.65 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, s, H-3), 4.52 (2H, brs, 2-CH<sub>2</sub>), 4.28 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1''), 4.70 (1H, m, H-2'), 3.82 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.32 (2H, m, H-3', overlapped), 3.02~3.66 (4H, m, sugar proton), 1.13 (6H, d,  $J=3.3$  Hz, *gem*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  175.6 (C-4), 166.4 (C-2), 162.5 (C-5), 159.0 (C-7), 155.2 (C-9), 117.6 (C-6), 110.1 (C-3), 111.5 (C-10), 102.4 (C-1'') 93.4 (C-8), 91.1 (C-2'), 77.1 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.5 (C-2''), 70.1 (C-4''), 70.1 (C-4'), 65.2 (2-CH<sub>2</sub>), 61.2 (C-6''), 60.4 (5-OCH<sub>3</sub>), 27.1 (C-3'), 25.9 (*gem*-CH<sub>3</sub>), 25.0 (*gem*-CH<sub>3</sub>)

## 결과 및 고찰

방풍의 메탄올 추출물로부터 유기용매 분획법, 각종 컬럼 크로마토그래피법 및 재결정 방법을 이용하여 총 21종의 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물의 계열은 9 종의 coumarin (**3-9**, **14**, **19**), 8 종의 chromone (**1**, **11**, **12**, **15**, **16**, **18**, **20**, **21**), 3 종의 sterol (**2**, **10**, **17**), 1 종의 coumarolignan (**13**)이며 이 중 화합물 **13**은 미나리과에서 처음 분리 보고되는 것이며, 화합물 **14** 및 **19**는 방풍에서 처음 분리 보고되는 것이다. 이 3종의 화합물을 제외하고 나머지 화합물들은 방풍의 성분으로 기존 문헌에 보고된 물질이어서 화합물 **13**, **14** 및 **19**의 구조 동정에 대하여 기재하기로 한다.

화합물 **13**은 무색의 고체 화합물로 EI MS 에서  $m/z$  386  $[M]^+$  피크를 통해 화합물의 분자식을  $C_{20}H_{18}O_8$  예상할 수 있었다.  $^1H$  NMR spectrum에서  $\delta$  7.71 (1H, d,  $J=9.4$  Hz), 6.41 (1H, d,  $J=9.4$  Hz)의 특징적인 피크를 통해 coumarin 입을 예상할 수 있었고,  $\delta$  7.39 (1H, s), 7.32 (1H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.26 (1H, d,  $J=8.0$  Hz) 피크를 통해 benzene ring이 있음을 알 수 있었다.  $\delta$  4.28 (2H, br d,  $J=13.0$  Hz) 피크를 통해 O-CH<sub>2</sub> 구조가 있음을 추정했고,  $\delta$  3.77, 3.70 (3H, s) 피크를 통해 2개의 methoxy기를 예상했다.  $^{13}C$  NMR spectrum에서 12개의 벤젠 고리를 구성하는 탄소들을 확인했고, 1개의 carbonyl기를  $\delta$  160.8에서,  $\delta$  56.1, 56 피크를 통해 methoxyl기가 2개 있음을 확인할 수 있었다. HMBC spectrum으로부터  $\delta$  3.77 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>) 피크와  $\delta$  146.5 (C-6) 피크의 correlation을 확인해 6번 위치에 결합한

methoxy기를 확인했고,  $\delta$  3.70 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>) 피크와  $\delta$  149.2 (C-3) 피크의 correlation을 통해 C-3' 위치에 결합한 methoxy기를 확인했다. 이상의 결과를 문헌치와 비교하여 화합물 13의 구조를 8'-epicleomioscin A로 동정하였다.<sup>8)</sup>

화합물 14는 무색의 고체 화합물로 FAB MS에서  $m/z$  263 [M+H]<sup>+</sup> 피크를 통해 화합물의 분자식을 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>로 추정할 수 있었고, <sup>1</sup>H NMR spectrum에서  $\delta$  7.61 (1H, d,  $J$ =9.5 Hz, H-4), 6.20 (1H, d,  $J$ =9.5 Hz, H-3)의 특징적인 수소를 통해 이 화합물의 모핵이 coumarin임을 예상할 수 있었다. 또한  $\delta$  5.41 (1H, d  $J$ =4.5 Hz, H-3'), 4.40 (H, d,  $J$ =4.5, H-2')의 수소 피크를 통해 furan ring을,  $\delta$  1.32, 1.30 (3H, s) 피크를 통해 *gem*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 예상하였다. <sup>13</sup>C NMR spectrum에서 6개의 벤젠고리에 있는 탄소를 확인했고 1개의 carbonyl기를  $\delta$  161.1 (C-2)에서 확인하였으며,  $\delta$  25.7, 24.9 피크를 통해 *gem*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>기를 확인했다. HMBC spectrum에서  $\delta$  5.41 (1H, d  $J$ =4.5 Hz, H-2')의 수소 피크와  $\delta$  25.7, 24.9 [*gem*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]의 탄소 피크가 서로 correlation 함을 확인하고,  $\delta$  5.41 (1H, d  $J$ =4.5 Hz, H-2') 피크와  $\delta$  71.2 (C-4') 피크의 correlation을 확인하여 C-2에 결합된 isopropanol기를 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하여 문헌치와 비교하여 화합물 14의 구조를 xanthoarnol로 동정하였다.<sup>9,10)</sup>

화합물 19는 하얀색 분말의 화합물로 FAB MS에서  $m/z$  409 [M+H]<sup>+</sup> 피크를 보여 화합물의 분자식을 C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>으로 추정할 수 있었다. <sup>1</sup>H NMR spectrum에서 두 개의 특징적인 수소 [ $\delta$  7.94 (1H, d,  $J$ =9.7 Hz, H-4), 6.22 (1H, d,  $J$ =9.7 Hz, H-3)]를 통하여 이 화합물의 모핵이 coumarin임을 예상할 수 있었고,  $\delta$  1.31 (3H, s), 1.13 (3H, s)로 *gem*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을,  $\delta$  4.41 (1H, d,  $J$ =7.8 Hz, H-1') 피크를 통해 당이 결합했음을 추정하였다. <sup>13</sup>C NMR spectrum에서 6개의 벤젠고리 탄소들을 확인했고, 1개의 carbonyl기를 확인했으며,  $\delta$  77.0 (C-5'), 76.9 (C-3'), 73.5 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.2 (C-6')에 위치한 탄소 및 <sup>1</sup>H-NMR의 H-1' (1H, d,  $J$ =7.8 Hz)을 통하여 결합한 당이 glucopyranose임을 확인할 수 있었다. HMBC spectrum에서  $\delta$  4.41 (1H, d,  $J$ =7.8 Hz, H-1') 피크와  $\delta$  76.8 (C-4') 피크가 서로 correlation 하여 C-4' 위치에 당이 결합했음을 추정하였고,  $\delta$  1.31 (3H, s), 1.13 (3H, s) 피크와  $\delta$  76.8 (C-4') 피크의 correlation을 C-4'와 결합한 *gem*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>기를 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 문헌치와 비교하여 화합물 19의 구조를 nodakenin으로 동정하였다.<sup>11)</sup>

그 외 18종의 화합물들은 UV, IR, MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 등의 분광분석 자료와 문헌을 참고하여 그 구조를 각각 3'-*O*-angeloylhamaudol (1),<sup>3)</sup>  $\beta$ -sitosterol (2),<sup>12)</sup> marmesin (3),<sup>13)</sup> phellopterin (4),<sup>14)</sup> anomalin (5),<sup>15)</sup> imperatorin (6),<sup>14)</sup> xanthotoxin (7),<sup>16)</sup> deltoin (8),<sup>3)</sup> bergapten (9),<sup>16)</sup> stigmasterol

(10),<sup>12,17)</sup> ledebouriellol (11),<sup>3)</sup> hamaudol (12),<sup>3)</sup> cimifugin (15),<sup>3)</sup> 5-*O*-methylvisamminol (16),<sup>3)</sup> daucosterol (17),<sup>18)</sup> 4'-*O*- $\beta$ -D-glucosyl-5-*O*-methylvisamminol (18),<sup>3,19)</sup> *sec*-*O*-glucosylhamaudol (20),<sup>3)</sup> *prim*-*O*-glucosylcimifugin (21)<sup>3,19)</sup>으로 동정하였다.

## 결 론

방풍의 메탄올 추출물로부터 유기용매 분획법, 각종 컬럼 크로마토그래피법 및 재결정 방법을 이용하여 총 21종의 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물은 UV, IR, MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 등의 분광학적 분석을 통하여 3'-*O*-angeloylhamaudol (1),  $\beta$ -sitosterol (2), marmesin (3), phellopterin (4), anomalin (5), imperatorin (6), xanthotoxin (7), deltoin (8), bergapten (9), stigmasterol (10), ledebouriellol (11), hamaudol (12), 8'-epicleomioscin A (13), xanthoarnol (14), cimifugin (15), 5-*O*-methylvisamminol (16), daucosterol (17), 4'-*O*- $\beta$ -D-glucosyl-5-*O*-methylvisamminol (18), nodakenin (19), *sec*-*O*-glucosylhamaudol (20), *prim*-*O*-glucosylcimifugin (21)으로 동정하였으며, 이중 8'-epicleomioscin A (13)은 미나리과에서 처음 분리 보고되는 화합물이며 xanthoarnol (14) 및 nodakenin (19)은 이 식물에서 처음 분리 보고되는 화합물이다.

## 사 사

본 연구는 식품의약품안전청 과제인 한약재 평가기술과 과학화연구-시호, 방풍(과제번호 08182KFDA255) 과제의 일환으로 수행되었다. 또한 BK21사업에 의해 일부 지원되었으며 이에 감사드린다.

## 인용문헌

1. 배기환, 한국의 약용식물, 교학사, 1999, p 380.
2. Shimizu, N., Tomoda, M., Gonda, R., Kanari, M., Takanash, N. and Takanash, N. (1989) The major arabinogalactan having activity on the reticuloendothelial system from the roots and rhizomes of *Saposhnikovia divaricata*. *Chem. Pharm. Bull.*, **27**: 1329-1332.
3. Sasaki, D., Taguchi, H., Endo, T. and Itiro, I. (1982) The constituents of *Ledebouriella seseloides* WOLFF. I. structures of three new chromones. *Chem. Pharm. Bull.*, **30**: 3555-3562.
4. Okuyana, E., Hsegawa, T., Matsushita, T., Fujimoto, H., Ishibashi, M. and Yamazaki, M. (2001) Analgesic Components of *Saposhnikovia* Root (*Saposhnikovia divaricata*). *Chem. Pharm. Bull.*, **49**: 3555-3562.
5. Wang, C., Ghen, L. and Yang, L. (1999) Inducible nitric oxide synthase inhibitor of the Chinese herb I. *Saposhnikovia divar-*

- icata* (Turcz.) Schischk, *Cancer Lett.*, **145**: 151-157.
6. Kuo, Y., Lin, Y., Huang, C., Shu, J. and Tsai, W. (2002) A Tumor Cell Growth Inhibitor from *Saposhnikovia divaricata*. *Cancer Invest.* **20**: 955-964.
  7. 권동렬, 김진주, 이계현, 전훈, 한약 유통 및 저장학, 정담, 2007, p205.
  8. Ahmad, V., Ullah, F., Hussain, J., Farooq, U., Zubair, M., Khan, M. and Choudhary, M. (2004) Tyrosinase Inhibitors from *Rhododendron collettianum* and their structure-activity relationship (SAR) studies. *Chem. Pharm. Bull.*, **52**: 1458-1461.
  9. Zou, Y., Lobera, M. and Snider, B. (2004) Synthesis of 2,3-dihydro-3-hydroxy-2-hydroxylalkylbenzofurans from epoxy aldehydes. One-step syntheses of brosimacutin G, vaginidiol, vaginol, smyrindiol, xanthoarnol, and avicenol A. biomimetic syntheses of angelicin and psoralen. *J. Org. Chem.*, **70**: 1761-1770.
  10. Ishii, H., Ishikawa, T., Sekiguchi, H. and Hosoya, K. (1973) Xanthoarnol: A new dihydrofuranocoumarin. *Chem. Pharm. Bull.*, **21**: 2346-2348.
  11. Li, Y., Luo, F., Peng, S., Liang, J. and Ding, L. (2006) A new dihydroisocoumarin from the rhizomes of *Notopterygium forbesii*. *Nat. Prod. Res.*, **20**: 860-865.
  12. Goad, L. and Akihisa, T. *Analysis of sterol*, Blackid Academic & Professional, London (1997)
  13. Hagemeyer, J., Batz, O., Schmidt, J., Wray, V., Hahlbrock, K. and Strack, D. (1999) Accumulation of phthalides in elicitor-treated cell suspension cultures of *Petroselinum crispum*. *Phytochemistry*, **51**: 629-635.
  14. Bergendorff, O., Kim, D., Nielsen, M., Shan, R., Witt, R., Ai, J. and Sterner, O. (1997) Furanocoumarins with affinity to brain benzodiazepine receptors *in vitro*. *Phytochemistry*, **44**: 1121- 1124.
  15. Tosun, A., Baba, M., Bahadir, O. and Okuyama, T. (2006) Coumarins isolated from the roots of *Seseli resinosum* in Turkey. *Pharm. Biol.*, **44**: 528-533.
  16. Muller, M., Byres, M., Jaspars, M., Kumarasamy, Y., Middletonlutfunnaha, M., Shoeb, M. and Sarker, S. (2004) 2D NMR spectroscopic analyses of archangelicin from the seeds of *Angelica archangelica*. *Acta Pharm.*, **54**: 154-160.
  17. Susidarti, R., Rahmani, M., Ali, A., Sukari, M., Ismail, H., Kulip, J. and Waterman, P. (2007) 8-Methoxycapnolactone and stigmasterol from *Micromelum minutum*. *Indonesian J. Pharm.*, **18**: 105-109.
  18. Chang, I.M., Yun, H.S. and Yamasaki, K. (1981) Revision of <sup>13</sup>C NMR assignment of β-sitosterol and β-sitosteryl-3-O-β-D-glucopyranoside isolated from *Plantago asiatica* seed. *Kor. J. Pharmacog.*, **12**: 12-24.
  19. Sun, A., Feng, L. and Liuv, R. (2006) Preparative isolation and purification of *prim-O*-glucosyl-cinnifugin and 4'-*O*-β-D-glucosyl-5-*O*-methylvisamminol from Radix *Saposhnikovia* by high speed countercurrent chromatography. *J. Liq. Chromatogra. Relat. Technol.*, **29**: 751-759.

(2008년 12월 3일 접수)