

황기의 성분연구 (3) - Triterpenoids and Sterols

정혜실¹ · 이은주¹ · 이제현² · 김주선^{1,*} · 강삼식^{1,*}
¹서울대학교 약학대학 천연물과학연구소, ²동국대학교 한의과대학

Phytochemical Studies on *Astragalus* Root (3) - Triterpenoids and Sterols

Hye Sil Jung¹, Eun Ju Lee¹, Je-Hyun Lee², Ju Sun Kim^{1,*} and Sam Sik Kang^{1,*}

¹Natural Products Research Institute and College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

²Department of Korean Medicine, Dongguk University, Gyeongju-si, Gyeongbuk 780-714, Korea

Abstract – Astragali Radix, known as Huangqi, is the most important tonic in the traditional oriental medicine. It reinforces “qi” (vital energy), strengthens the superficial resistance and promotes the discharge of pus and the growth of new tissue. It has long been used as an anti-perspirant, anti-diuretic or a tonic. Eleven compounds were isolated from the hexane and EtOAc fractions from the roots of *Astragalus membranaceus* (Leguminosae) and their structures were identified as four triterpenoids [lupenone (1), friedelin (2), lupeol (3), soyasapogenol E (9)] and seven sterols [β -sitosterol (4), stigmastane-3,6-dione (5), 7α -hydroxysitosterol (6), $5\alpha,6\beta$ -dihydroxysitosterol (7), 7-oxo- β -sitosterol (8), β -sitosterol glucoside 6'-O-palmitate (10), β -sitosterol glucoside (11)]. The chemical structures of these compounds were identified on the basis of spectroscopic methods and comparison with literature values. Among these compounds, lupenone (1), friedelin (2), lupeol (3), stigmastane-3,6-dione (5), 7α -hydroxysitosterol (6), $5\alpha,6\beta$ -dihydroxysitosterol (7), 7-oxo- β -sitosterol (8), soyasapogenol E (9), and β -sitosterol glucoside 6'-O-palmitate (10) were isolated from this plant for the first time.

Keywords – *Astragalus membranaceus*, Leguminosae, triterpenoid, sterol, isolation and identification

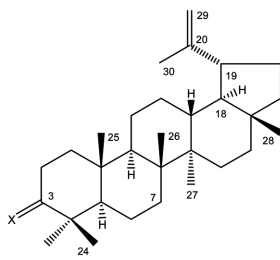
황기는 콩과 (Leguminosae) 식물에 속한 다년생 초본인 황기 (*Astragalus membranaceus* BUNGE) 및 동속 근연식물의 뿌리로써, 한방에서 매우 중요한 한약재 중의 하나이다. 가늘고 긴 원주형을 이루고 길이 30~100 cm, 지름 7~20 mm이며 드문드문 작은 가지뿌리가 붙어있으나 분지되는 일이 없고 근두부 가까이에서는 약간 꼬여지고 줄기의 잔기가 남아있다. 바깥면은 옅은 회황색~옅은 황갈색이며 회갈색의 코르크층이 때때로 군데군데 남아 있고 불규칙한 거칠은 세로의 주름과 가로로 피목 같은 모양이 보인다. 질은 치밀하고 꺾기 힘들며 꺾은 면은 섬유성이다. 이 약은 냄새가 거의 없고 맛은 조금 달다.¹⁾ 황기는 주로 양지의 산비탈이나 관목림 주변에서 자라는데, 강가의 사질 양토나 평지의 초원, 산과 바위틈에 자라기도 한다. 우리나라에는 강원도 정선, 삼척, 충북 제천이 주산지이며 일본, 만주, 중국 북동부, 시베리아 동부 등지 등 전 세계적으로 2000여종 이상 분포되어 있으며 콩아과 (Papilionoideae) 중 큰 속중의 하나

로 알려지고 있다.²⁾ 황기의 성분연구는 1983년 일본의 Kitagawa group³⁻⁶⁾의 연구로부터 시작되었고, 주성분은 saponin성분과 flavonoid성분⁷⁾으로 알려지고 있다. 저자 등은 황기로부터 2종의 새로운 saponin성분⁸⁾ 외에 13종의 saponin 성분들을 분리하여 보고한 바 있으며,⁹⁾ 이외에도 11종의 flavonoid성분들과 하나의 lignan성분을 분리하여 보고하였다.¹⁰⁾ 지금까지 분리 보고된 성분들은 대부분 황기의 추출물 중 극성분획에 속하는 물질들이며, 비극성 분획에 함유되어 있는 성분들에 대하여서는 체계적인 연구가 되어 있지 않으므로 이를 규명할 목적으로 hexane 분획에 대한 성분 연구를 시도하였으며, EtOAc 분획으로부터 분리한 성분들을 포함하여 총 4종의 triterpenoid성분 및 7종의 sterol성분들을 분리하여 이들의 화학구조를 분광학적 방법으로 결정하였으므로 보고하고자 한다.

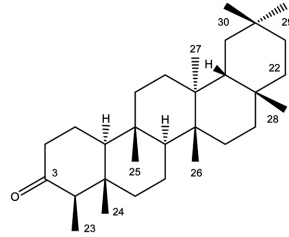
재료 및 실험

실험재료 – 본 실험에 사용한 황기는 2005년 7월, 강원도 정선에서 2004년 9월 채취하여 건조한 3년근 20kg을 구

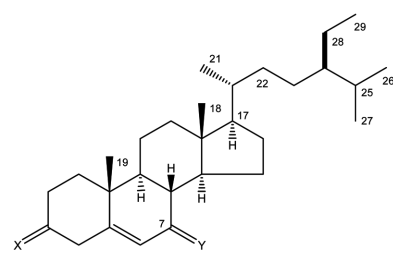
*교신저자 (E-mail): sskang@snu.ac.kr, jusunkim@snu.ac.kr
(FAX): 82-2-743-3323



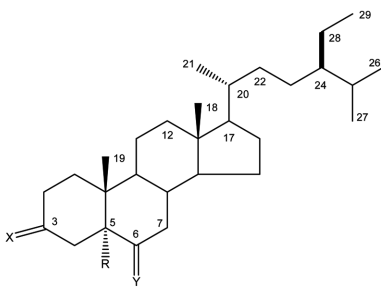
Lupenone (1) X= O
Lupeol (3) X= β -OH, H



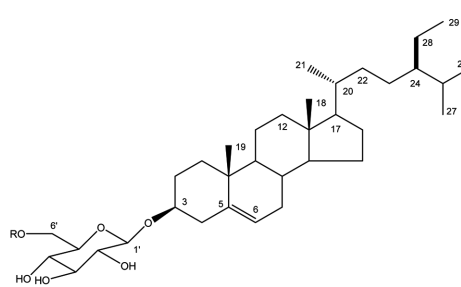
Friedelin (2)



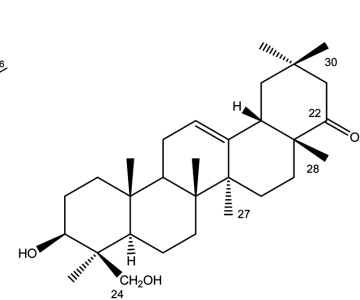
β -Sitosterol (4) X= β -OH, H Y= H, H
7 α -Hydroxysitosterol (6) X= β -OH, H Y= α -OH, H
7-Oxo- β -sitosterol (8) X= β -OH, H Y= O



Stigmastane 3,6-dione (5) X= Y= O R= H
5 α ,6 β -Dihydroxysitosterol (7) X= Y= β -OH, H R= OH



β -Sitosterol glucoside 6'-palmitate (10) R= $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CO}-$
 β -Sitosterol glucoside (11) R= H



Soyasapogenol E (9)

입하여, 저자중의 한명인 이체현 교수가 감정을 하였다.

기기 및 시약 - 선광도는 Jasco P-1020 polarimeter를 사용하여 측정하였다. UV는 Hitachi U-3010를 사용하였으며, IR은 Jasco FT/IR-5300을 사용하여 측정하였다. NMR은 Varian Gemini 2000 (300 MHz) spectrometer를 사용하여 측정하였으며, EIMS는 Hewlett-Packard 5989B GC/MS, 또는 Jeol JMS-700 mass spectrometer를 사용하였다. FAB-MS는 Jeol JMS-700 high resolution mass spectrometer를 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Merck의 Kieselgel 60 (no. 7734 또는 7729)을, 역상크로마토그래피는 Merck의 LiChroprep RP-18 (particle size 40-63 μm)를 사용하였다. Gel 여과는 Sephadex LH-20 (Pharmacia) 또는 MCI gel (Mitsubishi Chem. Corp., CHP20P, 75~150 μ)을 사용하였다. TLC plate는 Merck의 Kieselgel 60F₂₅₄ 또는 RP-18_{254S} precoated plate를 사용하였다.

추출 및 분리 - 구입한 황기 17.8 kg을 세절한 후 분쇄기로 분쇄하여 분말로 하여 70% EtOH엑스 (3.1 kg)를 얻었다. 이를 H₂O로 현탁시켜 동량의 hexane을 가하여 진탕 방치하여 hexane 분획 (110 g)을 얻고, 수층에 동량의 EtOAc를 가하여 진탕 방치하여 EtOAc 분획 (145 g)을 얻고, 수층에 다시 동량의 BuOH을 가하여 진탕 방치하여 BuOH 분획 (340 g)을 얻었으며, 수층을 농축하여 H₂O 분획 (2,471 g)을 얻었다.

Hexane 분획 (110 g)에 대하여 hexane/EtOAc (gradient)의 용출용매로 silica gel (Merck no. 7734) column chromatography를 실시하여 12개의 소분획들을 얻었다. 소분획 H-71, H-83, H-172, H-251로부터 hexane, CH₂Cl₂, MeOH로 재결정을 반복하여 화합물 1 (17 mg), 2 (13 mg), 3 (10 mg), 4 (65 mg)를 각각 분리하였다. 소분획 H-314 (1.38 g)에 대하여 CH₂Cl₂/MeOH (10:0.1→10:0.5)의 혼합용매로 silica gel (Merck no. 7734) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 H-314-66 (304 mg)을 다시 silica gel (Merck no. 7729) column에 걸고 hexane/EtOAc 혼합용매 (10:1→10:3)로 용출시켜 화합물 5 (25 mg)를 얻었다. 소분획 H-714 (1.38 g)에 대하여 CH₂Cl₂/MeOH (10:0.1→10:0.3)의 혼합용매로 silica gel (Merck no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 H-714-35 (149 mg)를 다시 silica gel (Merck no. 7729) column에 걸고 hexane/EtOAc (5:1→5:2)로 용출시켜 화합물 6 (8 mg)을 분리하였으며, 소분획 H-864 (1.23 g)에 대하여 CH₂Cl₂/MeOH (10:0.1→10:0.3)의 혼합용매로 silica gel (Merck no. 7729) column chromatography를 실시하여 화합물 7 (8 mg)을 분리하였다.

EtOAc 분획 (143.8 g)에 대하여 CH₂Cl₂/MeOH (gradient)의 용출용매로 silica gel (Merck no. 7734) column chromatography를 실시하여 51개의 소분획들을 얻었다. 소분획 E-23 (1.0 g)에 대하여 hexane/EtOAc (gradient)의 혼합용매

로 silica gel (Merck no. 7729) column chromatography를 실시하여 화합물 **8** (7 mg)을 분리하였다. 소분획 E-24 (2.62 g)에 대하여 hexane/EtOAc (gradient)의 혼합용매로 silica gel (Merck no. 7729) column chromatography를 실시하여 얻어진 소분획 E-24-23 (105 mg)을 다시 MeOH/H₂O (10:1)의 혼합용매로 RP-18 column chromatography를 실시하여 화합물 **9** (3 mg)를 분리하였다. 소분획 E-33으로부터 MeOH로 재결정을 반복하여 화합물 **10** (634 mg)을 분리하였다. 소분획 E-40 (17.6 g)에 대하여 hexane/EtOAc (gradient)의 혼합용매로 silica gel (Merck no. 7734) column chromatography를 실시하여 화합물 **11** (468 mg)을 분리하였다.

Lupenone (1) – 백색 침상결정. $[\alpha]_D^{26} +47.4^\circ$ (c, 0.3 in CHCl₃); IR ν_{\max} (KBr) 2941 (CH), 1707 (C=O), 1639 (C=C), 1456 (CH₂), 1381 (CH₃), 879 (terminal methylene) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.79, 0.93, 0.95, 1.02 (3H each, s, CH₃), 1.07 (6H, s, 2×CH₃), 1.68 (3H, brs, CH₃-30), 4.57 (1H, dd, $J=1.5, 2.4$ Hz, H-29a), 4.69 (1H, brd, $J=2.4$ Hz, H-29b); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 218.2 (C-3), 150.9 (C-20), 109.4 (C-29), 54.8 (C-5), 49.7 (C-9), 48.2 (C-18), 47.9 (C-19), 47.3 (C-4), 43.0 (C-17), 42.8 (C-14), 40.7 (C-8), 39.9 (C-22), 39.6 (C-1), 38.1 (C-13), 36.8 (C-10), 35.5 (C-16), 34.1 (C-7), 33.5 (C-2), 29.8 (C-21), 27.4 (C-15), 26.6 (C-23), 25.1 (C-12), 21.4 (C-11), 21.0 (C-24), 19.6 (C-6), 19.3 (C-30), 18.0 (C-28), 15.9 (C-25), 15.7 (C-26), 14.4 (C-27); EIMS (rel. int., %) m/z 424 [M]⁺ (79), 409 [M - CH₃]⁺ (38), 381 [M - CH₃ - CO]⁺ (9), 368 [M - CH₃ - C₃H₅]⁺ (10), 313 (35), 245 (32), 205 [ring A/B]⁺ (100), 189 [ring D/E]⁺ (38), 177 [ring A/B - CO]⁺ (18), 148 [ring D/E - C₃H₅]⁺ (26).

Friedelin (2) – 백색 침상결정. $[\alpha]_D^{26} -34.8^\circ$ (c, 0.2 in CHCl₃); IR ν_{\max} (KBr) 2930, 2868 (CH), 1716 (C=O), 1458 (CH₂), 1388 (CH₃) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.72 (3H, s, CH₃-24), 0.86 (3H, s, CH₃-25), 0.87 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-23), 0.95 (3H, s, CH₃-30), 1.00 (6H, s, CH₃-26, 29), 1.04 (3H, s, CH₃-27), 1.18 (3H, s, CH₃-28), 2.24 (1H, q, $J=6.3$ Hz, H-4 α), 2.31 (1H, brdd, $J=7.2, 12.6$ Hz, H-2 α), 2.39 (1H, ddd, $J=1.8, 7.2, 12.6$ Hz, H-2 β); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 213.4 (C-3), 59.4 (C-10), 58.2 (C-4), 53.0 (C-8), 42.7 (C-18), 42.1 (C-5), 41.5 (C-2), 41.2 (C-6), 39.6 (C-13), 39.2 (C-22), 38.2 (C-14), 37.4 (C-9), 35.9 (C-16), 35.6 (C-11), 35.3 (C-19), 35.0 (C-30), 32.7 (C-15), 32.3 (C-21), 32.0 (C-28), 31.7 (C-29), 30.5 (C-12), 29.9 (C-17), 28.1 (C-20), 22.3 (C-1), 20.2 (C-26), 18.6 (C-27), 18.2 (C-7), 17.9 (C-25), 14.6 (C-24), 6.8 (C-23); EIMS (rel. int., %) m/z 426 [M]⁺ (73), 411 [M - CH₃]⁺ (38), 341 (13), 302 (42), 273 (69), 205 (65), 177 (46).

Lupeol (3) – 백색 무정형 분말. $[\alpha]_D^{26} +33.9^\circ$ (c, 0.4 in CHCl₃); IR ν_{\max} (KBr) 3358 (OH), 2941 (CH), 1639 (C=C), 1456 (CH₂), 1381 (CH₃), 1033 (C-O), 881 (terminal methylene) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.76 (3H, s, CH₃-28), 0.79 (3H, s, CH₃-23), 0.83 (3H, s, CH₃-25), 0.94 (3H, s, CH₃-24), 0.97 (3H, s, CH₃-27), 1.03 (3H, s, CH₃-26), 1.68 (3H, brs, 30-CH₃), 2.37 (1H, m, H-19), 3.19 (1H, dd, $J=5.1, 10.6$ Hz, H-3), 4.57 (1H, dd, $J=1.2, 2.4$ Hz, H-29a), 4.69 (1H, brd, $J=2.4$ Hz, H-29b); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 150.9 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 48.3 (C-19), 48.0 (C-18), 43.0 (C-17), 42.8 (C-14), 40.8 (C-8), 40.0 (C-22), 38.8 (C-4), 38.7 (C-1), 38.0 (C-13), 37.1 (C-10), 35.6 (C-16), 34.2 (C-7), 29.8 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 27.3 (C-15), 25.1 (C-12), 20.9 (C-11), 19.3 (C-30), 18.3 (C-6), 18.0 (C-28), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 15.4 (C-24), 14.5 (C-27); EIMS (rel. int., %) m/z 426 [M]⁺ (85), 411 [M - CH₃]⁺ (28), 393 [M - CH₃ - H₂O]⁺ (7), 370 [M - CH₃ - C₃H₅]⁺ (5), 218 (64), 207 [ring A/B]⁺ (100), 189 [ring D/E]⁺ (100), 148 [ring D/E - C₃H₅]⁺ (28).

β -Sitosterol (4) – 백색 침상결정. $[\alpha]_D^{26} -56.0^\circ$ (c, 0.2 in CHCl₃); IR ν_{\max} (KBr) 3362 (OH), 2937, 2862 (CH), 1653 (C=C), 1466 (CH₂), 1379 (CH₃), 1057 (C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.68 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH₃-26), 0.83 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-27), 0.84 (3H, t, $J=7.2$ Hz, CH₃-29), 0.92 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-21), 1.01 (3H, s, CH₃-19), 3.52 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : Table 1; EIMS (rel. int., %) m/z 414 [M]⁺ (100), 399 [M - CH₃]⁺ (38), 396 [M - H₂O]⁺ (44), 381 [M - H₂O - CH₃]⁺ (31), 329 (33), 303 (53), 273 [M - SC (side chain)]⁺ (22).

Stigmastane-3,6-dione (5) – 백색 무정형 분말. $[\alpha]_D^{26} +7.4^\circ$ (c, 0.4 in CHCl₃); IR ν_{\max} (KBr) 2961, 2870 (CH), 1711 (C=O), 1458 (CH₂), 1386 (CH₃) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.68 (3H, s, CH₃-18), 0.80 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH₃-27), 0.82 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH₃-26), 0.83 (3H, t, $J=6.8$ Hz, CH₃-29), 0.91 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH₃-21), 0.94 (3H, s, CH₃-19); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : Table 1; EIMS (rel. int., %) m/z 428 [M]⁺ (100), 413 [M - CH₃]⁺ (9), 400 [M - CO]⁺ (11), 385 [M - CH₃ - CO]⁺ (5.3), 357 [M - CH₃ - 2CO]⁺ (3.3), 287 [M - SC]⁺ (27), 259 [M - SC - CO]⁺ (8), 245 [M - SC - 42 (ring D)]⁺ (67), 231 [M - SC - 2CO]⁺ (15).

7 α -Hydroxysitosterol (6) – 백색 무정형 분말. $[\alpha]_D^{26} -91.6^\circ$ (c, 0.3 in CHCl₃); IR ν_{\max} (KBr) 3404 (OH), 2934,

2862 (CH), 1655 (C=C), 1464 (CH₂), 1379 (CH₃), 1057 (C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.68 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-27), 0.83 (3H, d, *J*=6.6 Hz, CH₃-26), 0.86 (3H, t, *J*=7.1 Hz, CH₃-29), 0.93 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-21), 0.99 (3H, s, CH₃-19), 3.60 (1H, m, H-3), 3.85 (1H, m, *W*₂=10.8 Hz, H-7β), 5.60 (1H, d, *J*=5.4 Hz, H-6); EIMS (rel. int., %) *m/z* 430 [M]⁺ (4), 412 [M - H₂O]⁺ (100), 394 [M - 2H₂O]⁺ (20), 379 [M - 2H₂O - CH₃]⁺ (5), 303 (2), 289 [M - SC]⁺ (2), 271 [M - H₂O - SC]⁺ (3), 253 [M - 2H₂O - SC]⁺ (11).

Acetylation of 6 - 화합물 6 (5 mg)에 무수초산 및 pyridine 각 0.5 ml을 가한 후 실온에서 하룻밤 방치한 후 질 소카스로 건조시켰다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.67 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (3H, d, *J*=6.6 Hz, CH₃-27), 0.83 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-26), 0.85 (3H, t, *J*=6.6 Hz, CH₃-29), 0.93 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-21), 1.01 (3H, s, CH₃-19), 2.04, 2.10 (each 3H, s, 2×OAc), 4.66 (1H, m, H-3), 4.96 (1H, t, *J*=4.5 Hz, H-7), 5.58 (1H, d, *J*=4.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: Table 1.

5α,6β-Dihydroxysitosterol (7) - 백색 무정형 분말. [α]_D²⁶ +5.5° (c, 0.5 in CHCl₃); IR ν_{max} (KBr) 3422 (OH), 2938, 2868 (CH), 1460 (CH₂), 1383 (CH₃), 1033 (C-O) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.68 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (3H, d, *J*=6.6 Hz, CH₃-27), 0.83 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-26), 0.84 (3H, t, *J*=6.9 Hz, CH₃-29), 0.91 (3H, d, *J*=6.9 Hz, CH₃-21), 1.18 (3H, s, CH₃-19), 3.54 (1H, brs, H-6), 4.10 (1H, m, H-3); ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.73 (3H, s, CH₃-18), 0.85 (3H, t, *J*=6.9 Hz, CH₃-29), 0.86 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-26), 0.88 (3H, d, *J*=7.2 Hz, CH₃-27), 0.98 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-21), 1.65 (3H, s, CH₃-19), 2.33 (1H, dd, *J*=4.8, 12.9 Hz, H-4α), 2.96 (1H, dd, *J*=11.4, 12.9 Hz, H-4β), 4.16 (1H, brs, H-6), 4.86 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (75 MHz, pyridine-d₅) δ: Table 1; EIMS (rel. int., %) *m/z* 448 [M]⁺ (5), 433 [M - CH₃]⁺ (33), 430 [M - H₂O]⁺ (100), 412 [M - 2H₂O]⁺ (66), 397 [M - 2H₂O - CH₃]⁺ (22), 394 [M - 3H₂O]⁺ (4), 379 [M - 3H₂O - CH₃]⁺ (6).

7-Oxo-β-sitosterol (8) - 백색 무정형 분말. [α]_D²⁷ -115.0° (c, 0.1 in CHCl₃); UV λ_{max} (EtOH) nm (log ε) 238 (3.74), 277 (3.04); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.68 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-27), 0.83 (3H, d, *J*=6.6 Hz, CH₃-26), 0.84 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH₃-29), 0.93 (3H, d, *J*=6.3 Hz, CH₃-21), 1.20 (3H, s, CH₃-19), 3.67 (1H, m, H-3), 5.69 (1H, d, *J*=1.2 Hz, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: Table 1; EIMS (rel. int., %) *m/z* 428 [M]⁺ (100), 410 [M - H₂O]⁺ (18), 395 [M - H₂O - CH₃]⁺ (24), 314 (7), 287 [M - SC]⁺ (28), 269 [M -

Table 1. ¹³C-NMR data for 4, 5, 6 acetate, 7, and 8 in CDCl₃

Carbon No.	4	5	6-Ac	7*	8
1	37.2	38.1	37.8	32.5	36.3
2	31.6	37.3	27.5	33.3	31.2
3	71.8	211.3	73.2	67.4	70.5
4	42.3	37.0	35.7	42.9	41.8
5	140.7	57.5	146.5	75.9	165.1
6	121.7	209.1	120.8	76.3	126.1
7	31.9	46.6	68.3	35.7	202.4
8	31.9	38.0	36.5	31.2	45.4
9	50.1	53.4	42.2	45.9	49.9
10	36.5	41.2	37.3	39.1	38.3
11	21.1	21.6	20.7	21.8	21.2
12	39.8	39.3	39.0	40.7	38.7
13	42.3	43.0	43.0	43.1	43.1
14	56.8	56.6	49.2	56.6	49.9
15	24.3	24.0	24.1	24.6	26.3
16	28.2	28.0	28.1	28.7	28.5
17	56.0	56.0	55.9	56.5	54.7
18	11.9	11.9	11.4	12.4	12.0
19	19.4	12.5	18.1	17.3	17.3
20	36.1	36.0	36.2	36.5	36.1
21	18.8	18.7	18.8	19.0	18.9
22	33.9	33.8	34.0	34.2	33.9
23	26.1	26.0	26.2	26.4	26.1
24	45.8	45.8	45.8	46.0	45.8
25	29.1	29.1	29.2	29.4	29.1
26	19.6	19.0	19.0	19.2	19.0
27	19.8	19.8	19.8	20.0	19.8
28	23.1	23.0	23.1	23.4	23.0
29	12.0	12.0	12.0	12.1	12.0
			21.4		
			170.5		

*pyridine-d₅.

SC - H₂O]⁺ (12), 247 (20), 205 (22), 192 (52), 55 (76).

Soyasapogenol E (9) - 백색 무정형 분말. [α]_D²⁶ +29.4° (c, 0.5 in CHCl₃); ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.84, 0.92, 1.18, 1.24, 1.57 (3H each, s, 5×CH₃), 0.94 (6H, s, 2×CH₃), 3.66 (1H, dd, *J*=5.4, 11.0 Hz, H-3), 3.74 (1H, d, *J*=10.2 Hz, H-24a), 4.53 (1H, d, *J*=10.2 Hz, H-24b), 5.28 (1H, t-like, H-12); ¹³C-NMR (75 MHz, pyridine-d₅) δ: 38.9 (C-1), 28.4 (C-2), 80.1 (C-3), 43.2 (C-4), 56.3 (C-5), 19.1 (C-6), 33.3 (C-7), 39.9 (C-8), 47.8 (C-9), 37.0

(C-10), 24.0 (C-11), 141.8 (C-12), 123.2 (C-13), 42.0 (C-14), 25.4 (C-15), 27.3 (C-16), 48.0 (C-17), 47.9 (C-18), 46.7 (C-19), 34.1 (C-20), 50.9 (C-21), 215.6 (C-22), 23.6 (C-23), 64.6 (C-24), 16.2 (C-25), 16.8 (C-26), 25.5 (C-27), 21.0 (C-28), 31.8 (C-29), 25.2 (C-30); EIMS (rel. int., %) m/z 456 $[M]^+$ (2), 438 $[M - H_2O]^+$ (1), 423 $[M - H_2O - CH_3]^+$ (1), 408 $[M - H_2O - 2CH_3]^+$ (1), 232 $[D/E \text{ ring}]^+$ (100), 224 $[A/B \text{ ring}]^+$ (21), 217 $[D/E \text{ ring} - CH_3]^+$ (22), 206 $[A/B \text{ ring} - H_2O]^+$ (22), 189 $[D/E \text{ ring} - (CO + CH_3)]^+$ (18), 175 $[A/B \text{ ring} - (CH_2OH + H_2O)]^+$ (49).

β -Sitosterol glucoside 6'-O-palmitate (10) - 백색 무정형 분말. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.67 (3H, s, CH_3 -18), 0.81 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3 -26), 0.83 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -27), 0.84 (3H, t, $J=7.2$ Hz, CH_3 -29), 0.87 [3H, t, $J=6.9$ Hz, $CH_3(CH_2)_n$], 0.92 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3 -21), 0.99 (3H, s, CH_3 -19), 1.25 [brs, $(CH_2)_n$], 2.31 (2H, brt, $J=7.5$ Hz, $-CH_2CH_2CO-$), 3.31-3.59 (5H, m, H-3, 2'-5'), 4.34 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.40 (2H, m, H-6'), 5.34 (1H, m, H-6); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.29 (C-1), 29.70 (C-2), 79.79 (C-3), 38.93 (C-4), 140.35 (C-5), 122.02 (C-6), 31.93 (C-7), 31.85 (C-8), 50.13 (C-9), 36.66 (C-10), 21.06 (C-11), 39.77 (C-12), 42.31 (C-13), 56.76 (C-14), 24.30 (C-15), 28.24 (C-16), 56.19 (C-17), 11.83 (C-18), 19.36 (C-19), 36.17 (C-20), 18.76 (C-21), 33.92 (C-22), 26.19 (C-23), 45.77 (C-24), 29.11 (C-25), 19.00 (C-26), 19.79 (C-27), 23.04 (C-28), 11.93 (C-29), 101.29 (glucose C-1), 73.30 (glucose C-2), 76.23 (glucose C-3), 70.44 (glucose C-4), 73.67 (glucose C-5), 63.67 (glucose C-6), 174.13 (pal C-1), 34.27 (pal C-2), 24.99 (pal C-3), 29.39 (pal C-4), 29.52, 29.76, 29.80 (pal CH_2), 31.93 (pal C-14), 22.68 (pal C-15), 14.10 (pal C-16); FABMS m/z 837 $[M + Na]^+$.

β -Sitosterol 3-O- β -D-glucoside (11) - 백색 무정형 분말. 1H -NMR (300 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.65 (3H, s, CH_3 -18), 0.85 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3 -26), 0.87 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -27), 0.88 (3H, t, $J=7.8$ Hz, CH_3 -29), 0.98 (3H, d, $J=6.3$ Hz, CH_3 -21), 0.93 (3H, s, CH_3 -19), 3.96 (1H, m, H-5'), 3.98 (1H, m, H-3), 4.05 (1H, t, $J=8.7$ Hz, H-2'), 4.27 (1H, t, $J=8.7$ Hz, H-3'), 4.30 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-4'), 4.41 (1H, dd, $J=5.1, 11.7$ Hz, H-6'a), 4.56 (1H, dd, $J=2.1, 11.7$ Hz, H-6'b), 5.05 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 5.34 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-6); FABMS m/z 599 $[M + Na]^+$.

결과 및 고찰

화합물 1은 백색의 침상결정으로 IR spectrum을 보면

2941 cm^{-1} 에서 C-H의 stretching에 기인하는 강한 흡수 band 외에 1707 cm^{-1} 에서 강한 carbonyl group에 기인하는 band가 나타나며, 1456 cm^{-1} 에서 CH_2 , 1381 cm^{-1} 에서 CH_3 (germinal dimethyl), 1040 cm^{-1} 에서 C-O에 기인하는 약한 흡수 band들이 나타나고 있다. 이 외에도 말단 methylene의 C-H에 의한 강한 흡수 band가 879 cm^{-1} 에서 나타나며 C=C에 기인하는 약한 흡수 band도 1639 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 triterpenoid 계열의 화합물로 추정되었다. 1H -NMR spectrum을 보면 δ 0.79 (3H), 0.93 (3H), 0.95 (3H), 1.02 (3H), 1.07 (6H) 및 1.68 (3H)에서 7개의 methyl singlet signal들이 나타나며 이중 저자장 (δ 1.68)에서 나타나는 CH_3 signal은 vinylic CH_3 로 isopropenyl group의 존재를 암시하고 있다. 이와 같은 추정은 terminal methylene group의 vinylic proton들이 δ 4.57 과 4.69에서 나타나고 있는 것으로 확인하였다.¹¹⁾ 따라서 이 화합물은 triterpenoid 계열 중 전형적인 lupane계 화합물임을 추정할 수 있으며, 이는 ^{13}C -NMR data로도 증명되었다. 즉 30개의 carbon signal들이 나타나고 있으며, δ 19.3 (30- CH_3), 150.9 (C-20) 및 109.4 (C-29)에서 lupane계의 C-20, 29에 이중결합이 존재하는 isopropenyl group의 존재를 확인할 수 있었으며 δ 218.2 에서 carbonyl carbon의 존재를 확인하였다. EIMS spectrum을 보면 분자이온이 m/z 424에서 나타나며 이로부터 각각 CH_3 , CO 및 C_3H_5 가 탈리되어 각각 m/z 409, 381 과 368에서 fragment ion들이 나타나고 있다. 이외에도 lupane계 화합물의 ring A/B에 해당하는 이온이 m/z 205에서, ring D/E에 해당하는 이온이 m/z 189에서 나타나고 있으며 각각으로부터 CO 및 isopropenyl이 탈리되어 생성된 이온들이 각각 m/z 177 과 148에서 나타나는 것으로 보아 CO group은 ring A/B에, isopropenyl기는 ring D/E에 존재함을 확인할 수 있었다.¹²⁾ 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존의 문헌치와 비교하여 lupenone 으로 동정하였다.¹³⁾

화합물 2는 백색의 침상결정 화합물로서 IR에서 2930, 2868 (CH), 1716 (C=O), 1458 (CH_2), 1388 (CH_3) cm^{-1} 존재를 각각 추정할 수 있었으며, 1H -NMR data를 보면 δ 0.72 (3H), 0.86 (3H), 0.95 (3H), 1.00 (6H), 1.04 (3H), 1.18 (3H)에서 7개의 angular methyl기가 singlet로, δ 0.87 (3H)에서 1개의 secondary methyl기가 doublet ($J=6.3$ Hz)로 나타나고 있다. 또한 ^{13}C -NMR에서 30개의 carbon signal이 나타나고 있는 것으로 보아 triterpenoid 계열의 화합물임을 예상할 수 있었으며, 특히 δ 213.4에서 carbonyl group의 존재를 확인하였다. EIMS에서는 분자이온이 m/z 426에서 나타나며, 이로부터 CH_3 가 탈리되어 m/z 411에서 fragment ion이 나타나고 있다. 이 외에도 friedelane계의 전형적인 fragment ion들이 m/z 341, 302, 273 및 205 등에서 나타남을 확인할 수 있었다.¹²⁾ 이와 같은 모든 data를 종합하여 기존에 보고된 문헌치¹⁴⁾와 비교하여 friedelin으로 동정하였다.

화합물 3은 백색의 무정형 화합물로서 IR 및 $^1\text{H-NMR}$ data가 화합물 1과 매우 유사한 것으로 보아 1과 같이 lupane 계 화합물임을 예상할 수 있었다. 그러나 δ 3.19에서 전형적인 H-3 axial proton (dd, $J=5.1, 10.6$ Hz) signal이 나타나는 것으로 보아 lupeol로 추정되었다. 이상의 결과는 $^{13}\text{C-NMR}$ [δ 19.3 (C-30), 150.9 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3)] 과 EIMS data로도 확인할 수 있었다.¹²⁾ 따라서 화합물 3을 lupeol로 동정하였다.¹⁵⁾ Lupeol은 지금까지 다양한 식물로부터 보고된 바 있으나, 황기로부터는 처음 분리된 화합물이다.

화합물 4는 phytosterol의 일종인 β -sitosterol로 쉽게 확인할 수 있었으며, 11은 이의 glucose 배당체인 β -sitosterol glucoside (daucosterol)로 동정하였다. 또한 화합물 10은 최근 작약에서 분리된 바 있는 β -sitosterol glucoside 6-*O*-palmitate^{16,17)}임을 추정하였다. 따라서 이를 알카리 분해시켜 얻은 지방산을 GC/MS로 확인하여 확정할 수 있었다.

화합물 5는 무색의 분말로 IR spectrum에서 carbonyl [1711 (C=O) cm^{-1}]에 기인하는 흡수band가 나타나, $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서, δ 0.68과 0.94에서 2개의 angular methyl group을, δ 0.80, 0.82 및 0.91에서 3개의 secondary methyl group을, δ 0.83에서 triplet로 하나의 methyl기를 확인할 수 있으므로 화합물 4와 같이 sterol계통의 화합물로 추정할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum에서도 6개의 methyl signal 외에 δ 209.1 및 211.3에서 나타나는 2개의 ketone (CO)에 기인하는 signal을 확인할 수 있었다. EIMS spectrum을 보면 m/z 428 에서 $[\text{M}]^+$ 를 확인하였고, m/z 400에서 $[\text{M}-\text{CO}]^+$, $[\text{M}-\text{side chain (SC)}]^+$ 이 m/z 287에서, $[\text{M}-\text{SC}-\text{CO}]^+$ 이 m/z 259에서, m/z 245에서 $[\text{M}-\text{SC}-42$ (ring D)]⁺와 m/z 231에서 $[\text{M}-\text{SC}-2\text{CO}]^+$ 이 각각 나타나는 것으로 보아, 이 화합물은 탄소 29개로 구성된 stigmastane계로 ring A/B/C에 2개의 carbonyl기를 갖는 화합물로 추정되었다. 이상의 data를 기존의 문헌과 비교하여 이 화합물을 stigmastane-3,6-dione으로 동정하였고, 황기에서는 처음 분리 보고되는 물질임을 알았다.¹⁸⁻²⁰⁾

화합물 6은 백색의 무정형 분말이며, IR spectrum에서 3404 (OH), 2934, 2862 (CH), 1655 (C=C), 1464 (CH_2), 1379 (CH_3) 및 1057 (C-O) cm^{-1} 에서 흡수band들이 나타나 화합물 4와 매우 유사하므로 sterol로 추정하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 보면 δ 0.68 (CH_3 -18) 과 0.99 (CH_3 -19)에서 2개의 angular methyl group이 singlet로, δ 0.81 (CH_3 -27), 0.83 (CH_3 -26) 및 0.93 (CH_3 -21)에서 3개의 secondary methyl group이 각각 doublet로 나타남을 알았다. 또한 δ 5.60에서 하나의 olefinic proton이 doublet ($J=5.4$ Hz)로 나타나고 있고, δ 3.60 과 3.85 ($W_2=10.8$ Hz)에서 각각 multiplet로 나타나는 2개의 oxygenated methine proton의 존재를 확인할 수 있었으므로 β -sitosterol (4)에 또 하나의 OH

기가 이중결합 주위에 존재함을 추정할 수 있었다. 이상의 결과는 EIMS에서도 확인할 수 있었다. 즉 m/z 430 에서 $[\text{M}]^+$ 이 나타나며, m/z 412와 394에서 각각 1분자 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 및 2분자 $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ 의 물이 떨어져서 생성된 이온들이 나타나고 있는 것으로 확인할 수 있었으며, 이 화합물을 acetylation시키면 diacetate가 되는 것으로도 이를 증명할 수 있었다. 따라서 하나의 OH는 β -sitosterol의 C-7에 위치하고 있는 것으로 추정되었으며, H-7의 W_2 값이 10.8 Hz로 12 Hz보다 작으므로 H-7은 equatorial (β)로 결합되어 있을 것으로 추정되었다.²¹⁾ 이상의 결과는 diacetate인 경우 H-7의 J 값이 4.5 Hz의 triplet로 나타나고 있으므로 H-7은 equatorial로 결합하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ data에서 C-7에 α -OH가 결합하고 있으면 γ 위치에 있는 C-9 및 C-14와는 각각 gauche 관계에 있으므로 이 두 carbon의 chemical shift 값들이 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 β -sitosterol 보다 각각 7.9, 7.6 ppm 고자장 이동하여 나타나고 있는 것으로도 증명할 수 있었다.²²⁻²⁴⁾ 이상의 결과를 종합하여 화합물 6을 7α -hydroxysitosterol로 결정하였다. 이 물질은 *Typha latifolia*,²⁰⁾ *Urtica dioica*,²⁵⁾ *Salvia glutinosa*²⁶⁾ 등으로부터 분리 보고된 바 있으며, 황기에서는 처음 분리 보고된 화합물임을 알았다.

화합물 7은 백색의 침상 결정이며, IR spectrum이 β -sitosterol (4)과 매우 유사한 것으로 보아 sterol 계통임을 추정 수 있었으나 이중결합에 기인하는 흡수band는 확인할 수 없었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 δ 0.68과 1.18에서 2개의 angular methyl group을, δ 0.81, 0.83 및 0.91에서 3개의 secondary methyl group을, δ 0.84에서 CH_2 에 인접한 하나의 CH_3 가 나타남을 확인하였다. 이 외에도 δ 3.54와 4.10에서 2개의 oxygenated methine proton이 존재함을 알 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서도 δ 67.4, 75.9 및 δ 76.3에서 3개의 oxygenated carbon signal들이 나타나며, EIMS에서도 m/z 430, 412 및 m/z 394에서 각각 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{M}-3\text{H}_2\text{O}]^+$ 의 fragment ion들이 나타나고 있는 것으로도 증명할 수 있었다. 이상의 NMR data로부터 2개의 OH는 secondary OH이고 하나는 3급알코올임을 알았다. 또한 2개의 OH는 secondary OH중 하나는 C-3에 결합되어 있는 것으로 생합성적으로 추정할 수 있다. 이 화합물의 $^{13}\text{C-NMR}$ data를 문헌상의 3β -cholestanol²⁷⁾과 비교하면 C-1, 3 및 C-9의 chemical shift 값이 각각 4.5, 4.0 및 8.5 ppm 고자장으로 이동한 것으로 보아 C-5에 하나의 OH기가 결합되어 있고²⁷⁾ 남은 하나의 2급 OH기는 C-6에 β -결합 (axial) 하고 있음을 추정할 수 있었다. 즉 3β -cholestanol의 분자model을 보면 C-5에 결합하고 있는 OH는 C-1, 3 및 C-9와 서로 γ -gauche 관계에 있으므로 이들 탄소들의 chemical shift 값이 고자장이동하며, C₅-OH와 19-CH₃은 서로 γ -trans 관계가 되어 고자장 이동되어야 하나 7의 경우에는 오히려 5 ppm 저

자장 이동되어 나타나고 있으므로 C-6에 결합한 OH와 19-CH₃과는 *syn-axial* 관계인 β 위치에 결합되어 있음을 확인할 수 있었다.^{22-24,27} 이상의 각종 spectral data를 검토하고 기존의 문헌^{28,29}과 비교하여 화합물 7을 5 α ,6 β -dihydroxysterol로 동정하였다. 이 화합물도 향기에서는 처음 분리된 물질이다.

화합물 8은 UV 극대파장이 238 nm에서 나타나고 있는 것으로 보아 α,β -unsaturated carbonyl group이 존재하는 것으로 추정할 수 있었다. ¹³C-NMR에서는 δ 202.4에서 C=O, trisubstituted double bond에 기인한 signal들이 δ 165.1와 126.1에서 나타나고 있는 것으로 보아 β -sitosterol의 C-7에 carbonyl group이 존재하는 것으로 추정되었으므로 이 화합물의 분광학적인 data를 문헌치^{20,28,30}와 비교하여 이를 확정하였다. 따라서 화합물 8은 7-oxo- β -sitosterol로 결정하였다.

화합물 9의 ¹H-NMR spectrum을 보면 δ 0.84, 0.92, 1.18, 1.24, 1.57 및 0.94 (6H, s, 2 \times CH₃)에서 7개의 angular CH₃기에 기인한 singlet signal들이 나타나며, δ 3.74 (1H, d, $J=10.2$ Hz)와 4.53 (1H, d, $J=10.2$ Hz)에서 oxygenated methylene에 기인하는 doublet들이 나타나고, δ 5.28 (1H, t-like)에서 olefinic proton에 기인하는 특징적인 signal들이 나타나고 있는 것으로 보아 olean-12-ene계의 triterpenoid로 추정되었다. 이 외에도 δ 3.66 (1H, dd, $J=5.4, 11.0$ Hz)에서 H-3가 나타나고 있으며 이는 ¹³C-NMR data에서도 확인할 수 있었다. 즉 δ 80.1에서 C-3, δ 141.8과 123.2에서 C-12 및 C-13에 기인하는 signal들이 나타나며, 이외에도 δ 215.6에서 6-membered ring C=O에 기인하는 특징적인 signal이 나타남을 확인하였다. 따라서 화합물 9는 콩과식물에서 흔히 나타나는 soyasapogenol E로 추정되었으며 이는 EIMS로도 확인할 수 있었다. 즉 [M]⁺이 m/z 456에서 나타나며 *retro* Diels-Alder 분해에 의한 특징적인 이온들이 각각 m/z 232 [D/E ring]⁺와 224 [A/B ring]⁺에서 나타나는 것으로 확인할 수 있었으며,¹² 표준품과 직접적으로 비교하여³¹ soyasapogenol E로 확정하였다. 김 등³²은 향기로부터 β -sitosterol galactoside 와 stigmast-4-en-6 β -ol-3-one을 단리하여 보고한 바 있으나 금번 실험에서는 분리하지 못하였다.

결 론

향기로부터 4종의 triterpenoid성분 및 7종의 sterol성분들을 단리하여 각각 lupenone (1), friedelin (2), lupeol (3), soyasapogenol E (9)와 β -sitosterol (4), stigmastane-3,6-dione (5), 7 α -hydroxysterol (6), 5 α ,6 β -dihydroxysterol (7), 7-oxo- β -sitosterol (8), β -sitosterol glucoside 6'-O-palmitate (10) 및 β -sitosterol glucoside (11)로 결정하였다. 이중 lupenone (1), friedelin (2), lupeol (3), stigmastane-3,6-dione (5), 7 α -hydroxysterol (6), 5 α ,6 β -dihydroxysterol

(7), 7-oxo- β -sitosterol (8), soyasapogenol E (9) 및 β -sitosterol glucoside 6'-O-palmitate (10) 등 9종은 모두 향기로부터 최초로 분리된 화합물들이다.

사 사

본 연구는 식품의약품안전청 과제인 한약재 평가기술과 학화연구사업중 “한약재 생리활성성분 분리 및 효능유전자 확인연구: 작약, 향기” 과제의 일환으로 수행되었다. 또한 BK21사업에 의해 일부 지원되었으며 이에 감사드린다.

인용문헌

1. Lee, T. B. (1989) Illustrated flora of Korea. Hyangmoonsa, Seoul.
2. Evans, W. C. (2002) Trease and Evans Pharmacognosy. 15th ed., W. B. Saunders, Edinburgh.
3. Kitagawa, I., Wang, H. K., Tagaki, A., Fuchida, M., Miura, I. and Yoshigawa, M. (1983) Saponin and sapogenol. XXXIV. Chemical constituents of Astragali Radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge. (1). Cycloastragenol, the 9,19-cyclolanostane-type aglycone of Astragalosides, and the artifact aglycone astragenol. *Chem. Pharm. Bull.* **31**: 689-697.
4. Kitagawa, I., Wang, H. K., Saito, M., Tagaki, A. and Yoshigawa, M. (1983) Saponin and sapogenol. XXXV. Chemical constituents of Astragali Radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge. (2). Astragalosides I, II, and IV, Acetyl-astragaloside I and Isoastragalosides I and II. *Chem. Pharm. Bull.* **31**: 698-708.
5. Kitagawa, I., Wang, H. K., Saito, M. and Yoshigawa, M. (1983) Saponin and sapogenol. XXXVI. Chemical constituents of Astragali Radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge. (3). Astragalosides III, V and VI. *Chem. Pharm. Bull.* **31**: 709-715.
6. Kitagawa, I., Wang, H. K. and Yoshigawa, M. (1983) Saponin and sapogenol. XXXVII. Chemical constituents of Astragali Radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge. (4). Astragalosides VII and VIII. *Chem. Pharm. Bull.* **31**: 716-722.
7. Pistelli, L. (2002) Secondary metabolites of genus *Astragalus*: Structure and biological activity. In Atta-ur-Rahman (ed.), Studies in Natural Products Chemistry, Vol. 27, 443-545, Elsevier, Amsterdam.
8. Kim, J. S., Yean, M. H., Lee, E. J., Jung, H. S., Lee, J. Y., Kim, Y. J. and Kang, S. S. (2008) Two new cycloartane saponins from the roots of *Astragalus membranaceus*. *Chem. Pharm. Bull.* **56**: 105-108.
9. Kim, J. S., Yean, M. H., Lee, E. J. and Kang, S. S. (2008) Phytochemical studies on *Astragalus* root (1) - Saponins. *Nat. Prod. Sci.* **14**: 37-46.

10. Lee, E. J., Yean, M. H., Jung, H. S., Kim, J. S. and Kang, S. S. (2008) Phytochemical Studies on *Astragalus* root (2) - Flavonoids and a lignan. *Nat. Prod. Sci.* **14**: 131-137.
11. Kim, J. S., Kim, Y. J., Lee, S. Y. and Kang, S. S. (2008) Phytochemical studies on Paeoniae Radix (3) - Triterpenoids. *Kor. J. Pharmacogn.* **39**: 37-42.
12. Budzikiewicz, H., Wilson, J. M. and Djerassi, C. (1963) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *J. Am. Chem. Soc.* **85**: 3688-3699.
13. Kim, J. S., Han, S. J., Byun, J. H., Xu, Y. N., Yoo, S. W., Kang, S. S., Son, K. H., Chang, H. W. and Kim, H. P. (2001) Minor constituents from the roots of *Sophora flavescens*. *Nat. Prod. Sci.* **7**: 5-8.
14. Kim, J. S., Kang, S. S., Son, K. H., Chang, H. W., Kim, H. P. and Bae, K.-H. (2002) Constituents from the roots of *Hemerocallis fulva*. *Kor. J. Pharmacogn.* **33**: 105-109.
15. Fotie, J., Bohle, D. S., Leimanis, M. L., Georges, E., Rukungu, G. and Nkengfack, A. E. (2006) Lupeol long-chain fatty acid esters with antimalarial activity from *Holarrhena floribunda*. *J. Nat. Prod.* **69**: 62-67.
16. Cho, Y.-K., Lee, M. W., Kang, H. M., Lee, H. K. and Kang, S. S. (1992) Acylglucosyl sterols from the roots of *Caragana chamlagu*. *Kor. J. Pharmacogn.* **23**: 14-19.
17. Lee, S. H., Son, K. H., Bae, K. H., Lee, J. J., Park, Y. I., Choi, J. S., Kim, Y. C., Kang, S. S., Shin, S. W. and Kim, J. W. (2006) Spectroscopic data of natural products. Woolim Press, Seoul.
18. Lim, J.-C., Park, J. H., Budesinsky, M., Kasal, A., Han, Y.-H., Koo, B.-S., Lee, S.-I. and Lee, D.-U. (2005) Antimutagenic constituents from the thorns of *Gleditsia sinensis*. *Chem. Pharm. Bull.* **53**: 561-564.
19. Wei, K., Li, W., Koike, K., Pei, Y., Chen, Y. and Nikaido, T. (2004) Spectral assignments and reference data. *Magn. Reson. Chem.* **42**: 355-359.
20. Greca, M. D., Monaco, P. and Previtera, L. (1990) Stigmasterols from *Typha latifolia*. *J. Nat. Prod.* **53**: 1430-1435.
21. Jackman, L. M. and Sternhell, S. (1969) Applications of magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry (2nd ed.), 288. Pergamon, Oxford.
22. Grover, S. H., Guthrie, J. P., Stothers, J. B. and Tan, C. T. (1973) The stereochemical dependence of δ -substituent effects in ^{13}C NMR spectra. Deshielding *syn*-axial interactions. *J. Magn. Reson.* **10**: 227-230.
23. Grover, S. H. and Stothers, J. B. (1974) ^{13}C Nuclear magnetic resonance studies. 38. Examination of the long-range shielding effects of the hydroxyl group in alicyclic systems. *Can. J. Chem.* **52**: 870-878.
24. Crews, P. and Kho-Wiseman, E. (1978) Stereochemical assignments in marine natural products by ^{13}C NMR γ effects. *Tetrahedron Lett.* **19**: 2483-2486.
25. Chaurasia, N. and Wichtl, M. (1987) Sterols and steryl glycosides from *Urtica dioica*. *J. Nat. Prod.* **50**: 881-885.
26. Topcu, G., Tan, N., Kkdil, G. and Ulubelen, A. (1997) Terpenoids from *Salvia glutinosa*. *Phytochemistry* **45**: 1293-1294.
27. Eggert, H., VanAntwerp, C. L., Bhacca, N. S., Djerassi, C. (1976) Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of hydroxy steroids. *J. Org. Chem.* **41**: 71-78.
28. Notaro, G., Piccialli, V. and Sica, D. (1991) $3\beta,5\alpha,6\beta$ -Trihydroxylated sterols with a saturated nucleus from two populations of the marine sponge *Cliona copiosa*. *J. Nat. Prod.* **54**: 1570-1575.
29. Zhang, X., Geoffroy, P., Miesch, M., Julien-David, D., Raul, F., Aoudé-Werner, D. and Marchioni, E. (2005) Gram-scale chromatographic purification of β -sitosterol. Synthesis and characterization of β -sitosterol oxides. *Steroids* **70**: 886-895.
30. Pettit, G. R., Numata, A., Cragg, G. M., Herald, D. L., Takada, T., Iwamoto, C., Riesen, R., Schmidt, J. M., Doubek, D. L. and Goswami, A. (2000) Isolation and structures of schleicherastatins 1-7 and schleicheols 1 and 2 from the teak forest medicinal tree *Schleichera oleosa*. *J. Nat. Prod.* **63**: 72-78.
31. Kang, S. S., Lim, C.-H. and Lee, S. Y. (1987) Soyasapogenol B and E from *Melilotus officinalis*. *Arch. Pharm. Res.* **10**: 9-13.
32. Kim, J. S., Kim, Y. T. and Kim, C.-S. (1996) A study on the constituents from the roots of *Astragalus membranaceus* (I). *Kor. J. Pharmacogn.* **27**: 336-341.

(2008년 6월 7일 접수)