

## 붉은서나물 지상부의 성분

이재훈 · 권학철 · 최상진 · 이원빈 · 방은정\* · 이강노#

성균관대학교 약학대학 천연물약품화학연구소

\*기초과학지원연구소 서울분소

(Received May 22, 2001; Revised June 12, 2001)

## Constituents of Aerial Parts from *Erechtites hieracifolia*

Jae Hun Yi, Hak Cheol Kwon, Sang Zin Choi, Won Bin Lee,  
Eun Jung Bang\* and Kang Ro Lee#

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

\*Korea Basic Science Institute, Seoul, 136-701, Korea

**Abstract** — A new oxygenated monoterpene (4) was isolated from the methanol extract of the aerial part of *Erechtites hieracifolia* together with six known components, a dimethylheptane (1), three ionone derivatives (2, 3 and 7) and two phenylpropanoids (5 and 6). Their structures were identified by means of physico-chemical and spectral data to be (2*E*, 5*E*)-6-hydroxy-2,6-dimethylhepta-2,4-dienal (1), 3(*R*)-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone (2), 3(*R*)-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (3), (3*E*, 6*E*)-3,7-dimethylocta-3,5-dien-1,2,7-triol (4), 2-hydroxy-4-(2-propenyl)phenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (6) and (6*R*, 9*R*)-3-oxo- $\beta$ -ionol- $\alpha$ -D-glucopyranoside (7).

**Keywords** □ *Erechtites hieracifolia*, Compositae, (2*E*, 5*E*)-6-Hydroxy-2,6-dimethylhepta-2,4-dienal, 3(*R*)-Hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone, 3(*R*)-Hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol, (3*E*, 6*E*)-3,7-Dimethylocta-3,5-dien-1,2,7-triol, 2-Hydroxy-4-(2-propenyl)phenyl- $\beta$ -D-glucoside, 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenyl- $\beta$ -D-glucoside, (6*R*, 9*R*)-3-Oxo- $\alpha$ -ionol- $\beta$ -D-glucopyranoside

붉은서나물(*Erechtites hieracifolia* Raf.)은 국화과(Compositae)에 속하는 일년생 초본으로서 북아메리카 원산의 귀화식물이다. 주로 경기 중부에 분포하며 높이 0.2~2 m이고 줄기는 내부에 해면질을 가지며 종선과 함께 붉은빛이 있는 특징이 있다.<sup>1)</sup> 일본에서는 어린 순을 나물로 먹기도 하며, 북아메리카의 원주민들은 민간요법으로서 인후염, 치질, 이질 등에 사용하였다.<sup>2)</sup>

붉은서나물은 귀화식물이지만 국내에 널리 자생되고 있으며, 문헌조사결과 본 식물에 관한 연구는 pyrrolizidine alkaloids,<sup>3,4)</sup> syringyl alcohol 유도체<sup>5)</sup> 및 정유성분<sup>6)</sup> 등이 보고된 바가 있을 뿐이었다.

본 연구실에서는 수년간 국내 자생식물로부터 생리활성 성분을 연구하여 오고있으며, 특히 국화과 식물의 생리활성 성분을 관심있게 연구하여 오고 있다.<sup>7,8)</sup> 본 연구도 국내에 자생되는 국화과 식물에 대한 계속적인 활성성분 연구의 일환으로 수행되었다. 즉, 붉은서나물의 MeOH 추출물을 methylene chloride(MC), ethyl acetate(EtOAc) 및 *n*-butanol(BuOH)로 용매분획한후 MC 및 EtOAc 분획으로부터 7종의 화합물을 분리하여 이화학적 성상 및 기기분석적 방법으로 구조를 규명하였다.

### 실험방법

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

실험재료 - 본 실험에 사용된 붉은서나물(*Erechtites*

*hieracifolia*)은 1999년 8월에 성균관대학교 인근 야산에서 자생하는 것을 채집하여 정확히 감정한후 사용하였고, 표본은 성균관대학교 약학대학 표본실(표본번호 SKK-99-005)에 보관되어 있다.

기기 및 시약 - IR은 Bruker Vector<sup>®</sup> 20 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 UV는 Shimadzu UV 1601 spectrophotometer를 사용하였다. <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR은 Varian VXR-500 spectrometer로 측정하였다. EI-MS 스펙트럼은 VG70-VSEQ(VG Analytical, UK)를 사용하였고 ESI-MS는 Quattro II mass spectrometer(Micro Mass, UK)로 측정하였다. Open column chromatography는 silica gel 60(70~230 mesh, 230~400 mesh ASTM art. 7734 and 9385, Merck)와 Lichroprep Lobar<sup>®</sup>-A Si-60, Lichroprep RP-18 Lobar<sup>®</sup>-A (Merck, 40~63 μm)를 사용하였고, molecular sieve column chromatography 용 packing 물질은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였다. Preparative HPLC는 refractive index detector와 UV detector가 부착된 Gilson semiprep HPLC model에 Econosil<sup>®</sup> silica 10u(10×250 mm) column 및 Econosil<sup>®</sup> C<sub>18</sub> 10u(10×250 mm) column을 장착하여 사용하였다. TLC plate는 Silica gel 60 F<sub>254</sub> precoated plate(Art. 5554, Merck)를 사용하였고, 추출 및 컬럼 크로마토그래피용 용매는 1급시약을, 정제용 시약은 1급 또는 특급을 사용하였다.

**추출 및 분획** - 실온에서 음건한 붉은사나물의 지상부(건조중량 3.8 kg)를 세절한 후 실온에서 MeOH로 2회 추출한 후 감압 농축하여 MeOH 추출물(150 g)을 얻었다. MeOH 추출물을 증류수에 현탁시켜 methylene chloride(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 800 ml×2), ethyl acetate (EtOAc, 800 ml×2) 및 *n*-butanol(BuOH, 800 ml×2)로 용매 분획을 하여 각각 45 g, 10 g 및 35 g을 얻었다.

**화합물의 분리** - CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 분획(45 g)을 *n*-hexane : EtOAc(10:1~1:1)의 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 8개의 분획(M1~M8)으로 나누었다. M3분획(3.2 g)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH(30:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 3개의 소분획(M31-M33)을 얻었다. M33 분획을(130 mg) 30% MeOH를 용매로 하는 RP-18 Sep-Pak<sup>®</sup>을 실시한 후 다시 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(50:1)을 유출용매로 하는 prep-HPLC(Econosil<sup>®</sup> Silica 10u, 10×250 mm)를 실시하여 미황색 oil상 물질 1(6 mg)을 얻었다.

M5분획(2.8 g)을 *n*-hexane : EtOAc(1:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 3개의 소분획을(M51-M53) 얻었다. M52 분획을(700 mg) 다시 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(15:1)을 유출용매로 하는 prep-HPLC(Econosil<sup>®</sup> Silica 10u, 10×250 mm)를 실시하여 백색 가루상 물질 2(8 mg)을 얻었다. M6분획(3 g)을 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(15:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하고 4개 소분획(M61-M64)을 얻었다. M64 분획(80 mg)을 다시 *n*-hexane : EtOAc(1:1) 유출용매로 Lobar<sup>®</sup>-A 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 무색 oil상 물질 3(10 mg)을 얻었다. M7분획(4.5 g)을 CHCl<sub>3</sub> : MeOH(10:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 6개의 소분획(M71-M76)을 얻었다. M76 분획을(400 mg) 얻었고, 이를 다시 EtOAc를 유출용매로 하는 Lobar<sup>®</sup>-A 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 45% MeOH를 유출용매로 하여 prep-HPLC(Econosil<sup>®</sup> C<sub>18</sub> Silica 10u, 10×250 mm) 정제를 수행한 결과 무색 oil상 물질 4(5 mg)를 얻었다. EtOAc 분획(10 g)에 EtOAc : MeOH : H<sub>2</sub>O(10:1:0.1~9:3:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 7개의 분획(E1~E7)으로 나누었다. 이중 E3분획(1.4 g)에 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 3개의 소분획(E31-E33)을 얻었다. E32 분획을(110 mg) RP Lobar<sup>®</sup>-A 컬럼 크로마토그래피(45% MeOH)로 정제하여 무색 gum상 물질 5(40 mg)을 얻었다. E4분획(3.2 g)에 acetone을 가하여 생긴 침전(1.8 g)을 MeOH를 유출용매로 하는 Sephadex LH-20 컬럼 크로마토그래피를 실시하고 2개의 소분획을(E41 및 E42) 얻었다. E41 분획을(170 mg) RP-18 Lobar<sup>®</sup>-A 컬럼 크로마토그래피(50% MeOH)로 정제하여 무색 gum상 물질 6(15 mg)을 얻었다. E5 분획(0.8 g)에 대해 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH(5:1)을 유출용매로 하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 얻은 3개의 소분획을(E51-E53) 얻었다. E51 분획을(400 mg) MeOH를 유출용매로 하는 Sephadex LH-20 column chromatography를 실시한 후 RP-18 Lobar<sup>®</sup>-A 컬럼 크로마토그래피(37% MeOH)로 정제하여 무색 gum상 물질 7(10 mg)을 얻었다.

**화합물 1** - UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> : 276 nm, IR ν<sub>max</sub><sup>CHCl<sub>3</sub></sup> cm<sup>-1</sup> : 1633, 1671, 2973, 3425, ESI-MS m/z (rel. int.): 153 ([M-H]<sup>+</sup>, 100) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ :

1.39 (6H, s, H-7, H-9), 1.87(3H, br.s, H-8), 6.27 (1H, d,  $J=15.0$  Hz, H-5), 6.73 (1H, dd,  $J=15.0$ , 11.0 Hz, H-4), 6.85 (1H, dd,  $J=11.0$ , 0.5 Hz, H-3), 9.45 (s, CHO),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 10.2 (C-8), 30.4 (C-7, C-9), 71.9 (C-6), 122.5 (C-4), 138.5 (C-2), 148.9 (C-5), 151.5 (C-3), 195.8 (C-1)

**화합물 2** - UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 233 nm, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1366, 1676, 3434, EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 224 ( $\text{M}^+$ , 4), 206 (1), 123 (100), 109 (8), 95 (8)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 0.92 (3H, s, H-12), 1.11 (3H, s, H-13), 1.13 (3H, s, H-11), 1.26 (1H, dd,  $J=13.0$ , 10.0 Hz, H-2 $\alpha$ ), 1.63 (1H, dd,  $J=13.0$ , 3.6 Hz, H-2 $\beta$ ), 1.66 (1H, dd,  $J=14.5$ , 8.5 Hz, H-4 $\alpha$ ), 2.28 (3H, s, H-10), 2.38 (1H, dd,  $J=14.5$ , 5.0 Hz, H-4 $\beta$ ), 3.89 (1H, dddd,  $J=10.0$ , 8.5, 5.0, 3.6 Hz, H-3), 6.29 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-7), 7.00 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-8),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 20.6 (C-12), 25.7 (C-13), 28.9 (C-11), 30.0 (C-10), 35.1 (C-1), 41.3 (C-2), 47.4 (C-4), 64.0 (C-3), 70.2 (C-5), 77.7 (C-6), 133.2 (C-8), 143.1 (C-7), 198.1 (C-9)

**화합물 3** - UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 223 nm, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1273, 3387, EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 208 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 166 (16), 135 (15), 125 (100), 109 (52), 107 (62)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 0.97 (3H, s, H-12), 1.13 (3H, s, H-13), 1.16 (1H, dd,  $J=13.0$ , 10.0 Hz, H-2 $\alpha$ ), 1.20 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, H-10), 1.28 (3H, s, H-11), 1.60 (1H, dd,  $J=14.0$ , 8.5 Hz, H-4 $\alpha$ ), 1.61 (1H, dd,  $J=13.0$ , 3.5 Hz, H-2 $\beta$ ), 2.37 (1H, dd,  $J=14.0$ , 5.0 Hz, H-4 $\beta$ ), 3.88 (1H, dddd,  $J=10.0$ , 8.5, 5.0, 3.5 Hz, H-3), 4.37 (1H, m, H-9), 5.74 (1H, dd,  $J=15.5$ , 6.4 Hz, H-8), 5.88 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-7),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 20.5 (C-12), 25.4 (C-13), 30.2 (C-11), 35.6 (C-1), 35.7 (C-10), 41.5 (C-2), 47.7 (C-4), 64.8 (C-3), 68.9 (C-9), 70.0 (C-5), 77.9 (C-6), 125.6 (C-8), 138.5 (C-7)

**화합물 4** - UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 237, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3353, ESI-MS  $m/z$  (rel. int.): 185 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 65), 113 (100)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.30 (6H, s, H-8, H-10), 1.76 (3H, s, H-9), 3.55 (1H, dd,  $J=11.0$ , 5.0 Hz, H-1a), 3.48 (1H, dd,  $J=11.0$ , 7.0 Hz, H-1b), 4.06 (1H, dd,  $J=7.0$ , 5.0 Hz, H-2), 5.8

(1H, d,  $J=15.0$  Hz, H-6), 6.08 (1H, d,  $J=11.0$  Hz, H-4), 6.49 (1H, dd,  $J=15.0$ , 11.0 Hz, H-5),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 12.2 (C-9), 29.3 (C-8, C-10), 65.1 (C-1), 70.7 (C-7), 77.9 (C-2), 122.6 (C-6), 126.4 (C-5), 137.0 (C-3), 141.8 (C-4)

**화합물 5** - UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 205, 225sh, 279 nm, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1278, 1510, 3366, EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 312 ( $\text{M}^+$ , 0.2), 162 (4), 150 (100), 132 (10), 104 (10), 85 (10)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 3.26 (2H, d,  $J=6.4$  Hz, H-7), 3.72 (1H, dd,  $J=12.0$ , 4.9 Hz, H-6'a), 3.88 (1H, d,  $J=12.0$  Hz, H-6'b), 4.71 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'), 5.00 (1H, dd,  $J=10.0$ , 1.5 Hz, H-9a), 5.05 (1H, dd,  $J=17.0$ , 1.5 Hz, H-9b), 5.92 (1H, ddt,  $J=17.0$ , 10.0, 6.4 Hz, H-8), 6.59 (1H, dd,  $J=8.2$ , 2.0 Hz, H-5), 6.68 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-3), 7.19 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-6),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 39.9 (C-7), 61.7 (C-6'), 70.9 (C-4'), 76.9 (C-2', C-5'), 77.6 (C-3'), 103.9 (C-1'), 115.0 (C-6), 116.6 (C-9), 118.4 (C-3), 120.3 (C-5), 136.5 (C-8), 138.4 (C-4), 144.4 (C-2), 147.7 (C-1)

**화합물 6** - UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 206, 226sh, 278, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1077, 1223, 1512, 3452, EI-MS: 326 ( $\text{M}^+$ , 0.1), 164 (100), 149 (19), 133 (9), 121 (7), 105 (6), 85 (6)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 3.32 (2H, d,  $J=6.4$  Hz, H-7), 3.69 (1H, dd,  $J=12.0$ , 5.0 Hz, H-6'a), 3.85 (1H, dd,  $J=12.0$ , 2.0 Hz, H-6'b), 3.8 (3H, s, H-10), 4.85 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1', overlap with solvent peak), 5.01 (1H, dd,  $J=10.0$ , 1.5 Hz, H-9a), 5.07 (1H, dd,  $J=17.0$ , 1.5 Hz, H-9b), 5.99 (1H, ddt,  $J=17.0$ , 10.0, 6.4 Hz, H-8), 6.72 (1H, dd,  $J=8.2$ , 2.0 Hz, H-5), 6.82 (1H, dd,  $J=2.0$  Hz, H-3), 7.08 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-6),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 40.1 (C-7), 56.0 (C-10), 61.8 (C-6'), 70.7 (C-4'), 74.2 (C-2'), 77.1 (C-5'), 77.5 (C-3'), 102.4 (C-1), 113.4 (C-3), 115.1 (C-6), 117.6 (C-9), 121.4 (C-5), 135.7 (C-4) 138.3 (C-8), 145.6 (C-1), 150.1 (C-2)

**화합물 7** - UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 202, 235 nm, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1036, 1653, 3390, EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 370 ( $\text{M}^+$ , 0.2), 208 (5), 192 (57), 177 (42), 163 (8), 149 (26), 135 (100), 108 (56), 91 (97)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,

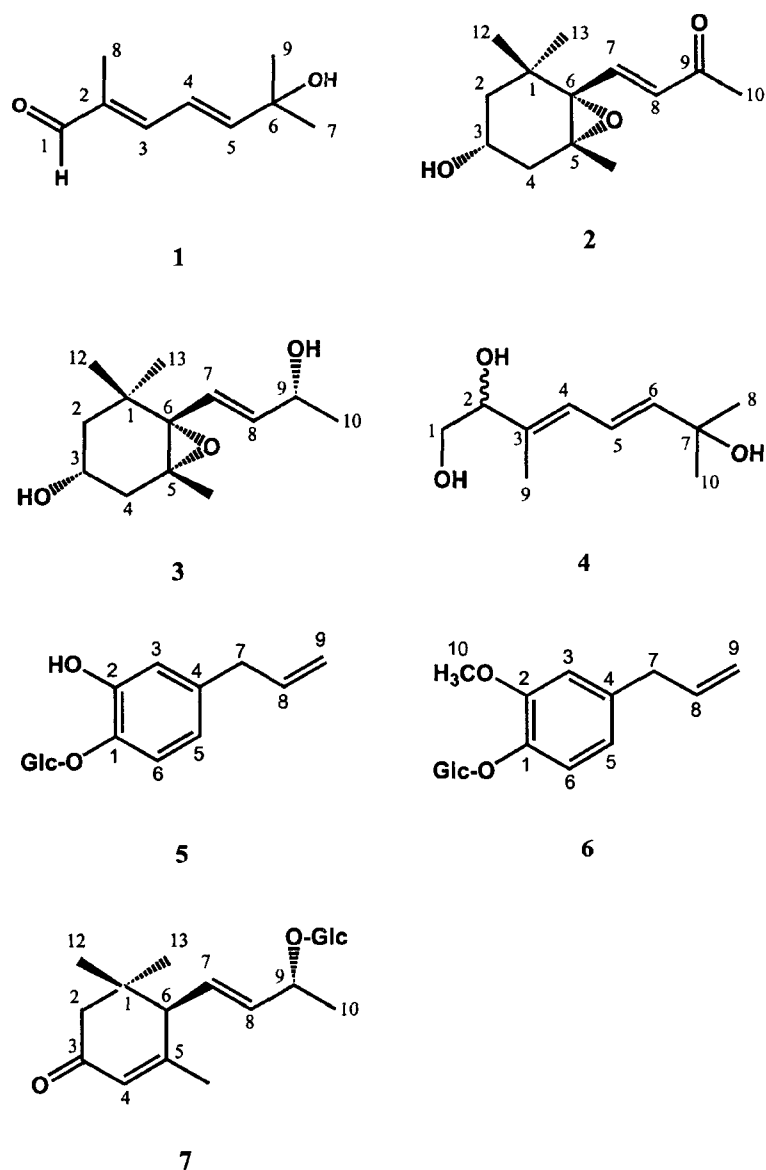


Fig. 1 – Structures of Compounds 1~7 from *E. hieracifolia*.

500 MHz, ppm)  $\delta$ : 1.01 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-11), 1.29 (3H, d,  $J=9.5$  Hz, H-10), 1.94 (3H, s, H-13), 2.05 (1H, d,  $J=16.8$  Hz, H-2'), 2.37 (1H, d,  $J=16.8$  Hz, H-2), 2.68 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 3.21 (1H, br.gd,  $J=9.5, 7.0$  Hz, H-9), 4.35 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'), 5.65 (1H, dd,  $J=15.0, 9.0$  Hz, H-7), 5.78 (1H, dd,  $J=15.0, 7.0$  Hz, H-8), 5.88 (1H, br.s, H-4),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 20.3 (C-10), 23.0 (C-13), 26.9 (C-11), 27.3 (C-12), 36.4

(C-1), 47.6 (C-2), 56.1 (C-6), 62.0 (C-6'), 70.8 (C-4'), 74.6 (C-2'), 77.3 (C-5), 77.4 (C-3'), 101.7 (C-1'), 125.4 (C-4), 128.1 (C-7), 137.5 (C-8), 165.1 (C-5), 201.3 (C-3)

#### 실험결과 및 고찰

화합물 1은 미황색 오일상으로서 UV 스펙트럼에서  $\lambda_{\text{max}}$ 가 276 nm에서 나타났으며, 10% 황산에 갈색으로

발색되었다. IR 스펙트럼에서 3425 cm<sup>-1</sup>의 OH, 1671 cm<sup>-1</sup>과 1633 cm<sup>-1</sup>에서 각각 C=O와 C=C의 존재를 추정할 수 있었다. Negative ESI-MS 스펙트럼에서 [M-H]<sup>+</sup>가 m/z 153에서 관찰되었으며, <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR 자료와 함께 분자식을 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>로 추정하였고 불포화도가 3임을 알 수 있었다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 δ 9.45의 singlet peak와 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 δ 195.8의 peak에서 aldehyde기의 존재를 추정할 수 있었다. 그리고 <sup>1</sup>H-NMR의 이중결합지역의 δ 6.27(1H, d, J=15.0 Hz), 6.74(1H, dd, J=15.0, 11.0 Hz) 및 6.85(1H, dd, J=11.0, 0.5 Hz)의 peak들과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 δ 122.5, 138.5, 148.9 및 151.5에서의 signal들과 UV(λ<sub>max</sub> 276 nm) 자료로부터 2개의 이중결합이 conjugation 되어 있을 것으로 추정하였다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 δ 1.41의 dimethyl singlet peak와 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 δ 30.4 peak를 통해 말단에 두개의 methyl group이 hydroxyl group과 함께 존재함을 추정할 수 있었다.<sup>9)</sup> 또한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 한 개의 methyl peak가 비교적 저자장인 δ 1.87에서 나타나는 것으로 보아 aldehyde 기 옆의 이중결합에 methyl기가 치환된 것으로 추정할 수 있었다. 이상의 기기분석결과 및 문헌과의<sup>10)</sup> 비교로 이 물질의 구조를 (2E, 5E)-6-hydroxy-2,6-dimethyl-hepta-2,4-dienal로 동정하였다.

화합물 2는 백색의 분말상 물질로 10% 황산에 회색으로 발색되었다. UV 스펙트럼에서의 233 nm의 최대흡수대와 IR 스펙트럼에서 관찰된 3434 cm<sup>-1</sup> 및 1676 cm<sup>-1</sup>의 흡수대로부터 hydroxyl기 및 α,β-unsaturated ketone의 존재를 추정할 수 있었다.<sup>11)</sup> EIMS 스펙트럼에서 분자이온피크 [M]<sup>+</sup>가 m/z 224로 측정되었으며, EIMS 자료 및 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR 자료와의 비교로 분자식을 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>로 추정하게 되었다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 δ 3.89(1H, dddd, J=10.0, 8.5, 5.0, 3.6 Hz)과 <sup>13</sup>C-NMR에서 δ 64.0에서의 peak가 존재하는 것을 확인하였고, 이는 IR 스펙트럼의 3434 cm<sup>-1</sup>의 peak와 더불어 oxygenated 된 한 개의 proton이 인접한 2개의 methylene과 결합하는 것임을 시사하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 상기한 2개의 methylene들은 δ 1.26(1H, dd, J=13.0, 10.0 Hz)과 δ 1.63(1H, dd, J=13.0, 3.6 Hz), δ 1.66(1H, dd, J=14.5, 8.5 Hz)과 δ 2.38(1H, dd, J=14.5, 5.0)에서 관찰할 수 있었다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR에서 δ 0.92(3H,

s), 1.13(3H, s) 및 1.11(3H, s)의 singlet peak, <sup>13</sup>C-NMR에서 δ 20.6, 28.9, 30.0의 peak에서 3개의 methyl기가 존재함을 확인할 수 있었다. 상기의 자료로부터 이 화합물은 norsesquiterpene의 일종인 ionane 유도체로 추정할 수 있다.<sup>12)</sup> 그리고 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 이중결합지역에서 나타나는 δ 6.29(1H, d, J=15.5 Hz, H-7), δ 7.00(1H, d, J=15.5 Hz, H-8)의 coupling constant로서 ionane type의 ring에 치환된 side chain이 trans 형태로 존재함을 알 수 있다.<sup>12,13)</sup> 또한 <sup>13</sup>C-NMR에서 나타나는 δ 70.2 및 δ 77.7 peak로 2개의 4급의 산소결합탄소(quaternary oxygenated carbon)의 존재를 추정할 수 있었고, 이는 epoxide환의 구조로 추정되었다. 이상의 기기분석결과 및 문헌과의<sup>14)</sup> 비교를 통하여 화합물 2을 3-hydroxy-5,6-epoxy-β-ionone으로 동정하였다.

화합물 3은 무색 오일상 물질로서 UV λ<sub>max</sub>가 223 nm에서 나타났고, 10% 황산에서 갈색으로 발색되었다. IR 스펙트럼에서 3387 cm<sup>-1</sup>의 hydroxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 EIMS 스펙트럼에서 base peak가 m/z 208에서 관찰되었다. 화합물 3의 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 화합물 2의 스펙트럼과 매우 유사하였으며, 단지 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 화합물 2에서는 나타나지 않는 δ 4.37의 multiplet peak가 관찰되었고 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 화합물 2에서 볼 수 있는 δ 198.1의 ketone peak 대신 δ 68.9의 oxygenated된 carbon peak가 관찰되었다. 이상의 결과로 이 물질을 화합물 2의 9번 위치에 ketone 대신 hydroxyl기가 치환된 구조로 추정하였다. 이상의 기기분석결과 및 문헌과의<sup>15,16)</sup> 비교를 통하여 화합물 3의 구조를 3(R)-hydroxy-5,6-epoxy-β-ionol로 동정하였다.

화합물 4는 무색 oil상 물질로서 10% 황산에 갈색으로 발색되었다. UV λ<sub>max</sub>는 237 nm에서 관찰되었으며 IR 스펙트럼에서 3353 cm<sup>-1</sup>의 hydroxyl기의 존재를 확인할 수 있었다. Negative ESI-MS 스펙트럼에서 m/z 185에서 나타난 [M-H]<sup>+</sup> peak와 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 data를 통하여 이 물질의 분자식을 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>로 추정하였고, 불포화도가 2임을 알 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 2개의 methyl peak가 각각 δ 1.30(3H, s)과 δ 29.3에 나타났고, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 δ 70.7의 산소결합탄소(oxygenated carbon)의 peak가 존재하는 것

으로 미루어 화합물 1과 유사하게 dimethyl group이 OH와 같이 존재하는 구조로 추정하였다.<sup>9)</sup> 또 UV 스펙트럼 자료( $\lambda_{\max}$  237 nm)와 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의  $\delta$  5.80(1H, d,  $J=15.0$  Hz), 6.08 (1H, d,  $J=11.0$  Hz) 및 6.49(1H, dd,  $J=15.0, 11.0$  Hz)의 peak들과 <sup>13</sup>C-NMR에서의  $\delta$  122.6, 126.4, 137.0 및 141.8의 peak에서 화합물 4는 두 개의 이중결합이 conjugation 되어 있는 형태임을 알 수 있었다. 그리고 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서  $\delta$  3.55(1H, dd,  $J=11.0, 5.0$  Hz), 3.48 (1H, dd,  $J=11.0, 7.0$  Hz) 및  $\delta$  4.06(1H, dd,  $J=7.0, 5.0$  Hz) 사이의 ABM type의 coupling과,  $\delta$  65.1, 77.9의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 자료로부터 이 물질이 diol 형태의 구조를 가짐을 알게 되었다.<sup>17)</sup> 이러한 결과로 이 물질의 구조를 3,7-dimethyl-octa-3,5-dien-1,2,7-triol로 추정하였고, 이 구조는 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 스펙트럼에서 각 proton 간의 correlation과 일치하였다. 또한 3번과 6번 위치의 geometric conformation을 결정하기 위하여 1D-NOE 스펙트럼을 측정한 결과 H-2와( $\delta$  4.06) H-4( $\delta$  6.08) 및 H-4( $\delta$  6.08)와 H-6( $\delta$  5.80) 사이에 NOE가 관찰되었고 그 결과로 3번 위치의 geometry는 trans로 결정하였다. 또한 15.0 Hz의  $J_{5,6}$  값과 H-5( $\delta$  6.49)와 H-8, H-10 사이에 NOE를 통하여 7번 위치의 geometry를 trans로 결정하였다. 이상의 기기분석 결과로 화합물 4의 구조를 (3E, 6E)-3,7-dimethyl-octa-3,5-dien-1,2,7-triol로 결정하였으나 2번 위치의 OH의 입체구조는 이물질의 불안정성에 의하여 결정하지 못하였다.

문헌검색 결과 5번 위치에 이중결합이 존재하지 않고, 6번 위치에 OH가 치환되어 있는 3,7-dimethyl-3-octene-1,2,6,7-tetraol이 최근에 새로운 물질로서 분리 보고된 바가 있다.<sup>18)</sup> 화합물 4는 3,7-dimethyl-3-octene-1,2,6,7-tetraol에서 6-OH기의 탈수반응에 의하여 생성되었을 가능성을 완전히 배제할 수는 없으나, 문헌조사결과 아직까지 보고되어있지 않은 새로운 물질로 사료된다.

화합물 5는 무색 gum상 물질로서 10% 황산에 회색으로 발색되며 UV스펙트럼에서  $\lambda_{\max}$ 는 225, 279 nm에서 측정되었다. IR 스펙트럼에서 3369  $\text{cm}^{-1}$ 에서 hydroxyl 기 및 1510  $\text{cm}^{-1}$ 의 이중결합의 존재를 추정할 수 있었다. 또한 EIMS 스펙트럼에서 분자이온 peak가  $m/z$  312에서 관찰되었다. <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 당에 의한 signal들을 관찰할 수

있었고, <sup>1</sup>H-NMR에서 관찰되는  $\delta$  4.71(1H, d,  $J=7.6$  Hz)의 anomeric peak 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 chemical shift( $\delta$  56.9, 61.7, 70.9, 76.9, 77.6 및 103.5)로서 당을 glucose로 추정하였다.<sup>19)</sup> 또한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 이중결합 지역에 나타나는  $\delta$  6.59(1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz), 6.68(1H, d,  $J=2.0$  Hz), 7.19(1H, d,  $J=8.2$  Hz)의 signal들 및 UV 자료( $\lambda_{\max}$  279 nm)로 aromatic ring의 존재를 추정할 수 있었고,  $\delta$  5.92 (1H, ddt,  $J=17.0, 10.0, 6.4$  Hz),  $\delta$  5.05(1H, dd,  $J=10.0, 1.5$  Hz) 및  $\delta$  5.05(1H, dd,  $J=17.0, 1.5$  Hz)의 signal들의 ABM type coupling을 통해 allylic methyl group의 존재를 추정할 수 있었다. 그리고 <sup>13</sup>C-NMR에서 aromatic carbon중  $\delta$ 147.7, 144.4의 두 signal이 비교적 downfield shift 되어 나타나는 것으로 미루어 보아 aromatic ring에 2개의 OH가 치환되어 있으며 이중 한 개의 OH에는 당이 치환되어 있음을 추정할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과 및 문헌과의<sup>20)</sup> 비교를 통하여 화합물 5의 구조를 2-hydroxy-4-(2-propenyl)phenyl- $\beta$ -D-glucoside로 동정하였다.

화합물 6은 무색 gum상 물질로 10% 황산에서 갈색으로 발색되며, UV 스펙트럼에서  $\lambda_{\max}$ 가 226 및 278 nm에서 관찰되었다. IR 스펙트럼에서 3452  $\text{cm}^{-1}$ 의 hydroxyl기 및 1512  $\text{cm}^{-1}$ 의 이중결합의 존재를 확인할 수 있었으며, EIMS 스펙트럼에서 분자이온 peak가  $m/z$  326으로 나타났다. 화합물 6의 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 화합물 5의 스펙트럼과 매우 유사하게 나타났다. 다만 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 화합물 5의 스펙트럼에서는 볼 수 없는 methoxyl group의 peak( $\delta$  3.85,  $\delta$  56.0)를 관찰할 수 있었다. 이상의 결과로 화합물 6의 구조를 화합물 5의 2번 위치에 hydroxy group 대신 methoxy group 이 치환된 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl- $\beta$ -D-glucoside로 추정하였으며 문헌과의<sup>21)</sup> 비교하여 동정하였다.

화합물 7은 무색 gum상 물질로 10% 황산에서 회색으로 발색되었으며, UV  $\lambda_{\max}$ 가 235 nm에서 관찰되었다. 또 IR 스펙트럼에서 3390  $\text{cm}^{-1}$ 의 hydroxyl group, 1653  $\text{cm}^{-1}$ 에서 ketone group의 존재를 추정할 수 있었다. EIMS 스펙트럼에서 분자이온peak [ $M$ ]<sup>+</sup>를  $m/z$  370에서 관찰할 수 있었다. <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 당에 의한 signal들을 관찰할 수 있었고,

$\delta$  4.35(1H, d,  $J=7.6$  Hz) 및  $\delta$  101.7에서 나타나는 당의 anomeric signal과  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼에서의 chemical shift( $\delta$  61.9, 70.8, 76.2, 77.3, 77.4, 101.7) 및 anomeric signal의 coupling constants로서 이 당을  $\beta$ -D-glucose로 추정하였다.<sup>19)</sup> 또한  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 이중결합지역에  $\delta$  5.65(1H, dd,  $J=15.0, 9.0$  Hz), 5.78(1H, dd,  $J=15.0, 7.0$  Hz), 5.88 (1H, br.s) 3개의 signal을 관찰할 수 있었으며, 이중  $\delta$  5.65과 5.78의 두 개의 signal은 *trans* 이중결합의 peak로 추정되었다.<sup>22)</sup> 또한  $\delta$  3.21(1H, br.gd,  $J=9.5, 7.0$  Hz)에서 나타나는 carbinol proton signal과  $\delta$  1.29(3H, d,  $J=9.5$  Hz)의 methyl signal을 관찰할 수 있었고, 이는 화합물 3의 side chain에 의해 나타나는 signal양상과 매우 유사하였다. 화합물 3과 달리  $\delta$  5.88 (1H, br.s)에서 한 개의 이중결합 proton signal을 관찰할 수 있었다. 따라서 화합물 7의 구조를 화합물 3과 유사한 ionol type의 구조이지만 epoxide환 대신 한 개의 이중결합을 더 갖는 구조로 추정하였다.<sup>16,23)</sup> 그리고  $^{13}\text{C-NMR}$ 의  $\delta$  201.3 signal 및 IR 스펙트럼에서의  $1653\text{ cm}^{-1}$  흡수대에서 ketone의 존재를 확인할 수 있었고, 이를 통해 화합물 3의 3번 위치의 OH 대신 ketone이 치환된 것으로 추정하였다. 또한 UV  $\lambda_{\text{max}}$ 가 235 nm에서 나타난 것과  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 peak들의 correlation으로 미루어 ring의 이중결합이 ketone과 conjugation 되어있는 구조로 추정하였다.<sup>11)</sup> 이상의 기기분석결과와 화합물간의 비교 그리고 문헌과의<sup>23)</sup> 비교를 통하여 화합물 7의 구조를 (6*R*, 9*R*)-3-oxo- $\alpha$ -ionol- $\beta$ -D-glucopyranoside로 확인동정하였다.

분리된 7종의 성분들은 붉은서나물에서는 최초로 분리 보고된 화합물들이며, 화합물 4는 천연에서 최초로 분리 보고되는 성분이다.

## 문 헌

- 1) 이영노, 원색한국식물도감, 교학사, p. 804 (1998).
- 2) 이창복, 대한식물도감, 향문사, p. 743 (1989).
- 3) Culvenor, C., J. and Smith, L., W. : The separation of senecio alkaloids and the nature of hieracifoline and pterophine, *Chemistry and Industry*, 1368 (1954).
- 4) Adams, R. and Guianurco, M. : Senecio alkaloids. The composition of hieracifoline and i-jacobine, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 398 (1956).
- 5) Bohlmann, F. and Abraham, W., R. : A new syringyl alcohol derivatives from *Erechtites hieracifolia*, *Phytochemistry*, **19**, 469 (1980).
- 6) Lemos, T., G., Machado, M., L., Parente, L., L. and Campos, T., A. : Essential oils of *Erechtites hieracifolia*, *Essent. Oil. Res.*, **10**, 217 (1998).
- 7) Kwak, J., H., Jang, W., Y., Zee, O., P. and Lee, K., R. : Artekeiskeanin A: A New Coumarin-Monoterpene Ether from *Artemisia keiskeana*, *Planta Med.*, **63**, 389 (1997).
- 8) Kwon, H., C., Jung, C., M., Shin, C., G., Lee, J., K., Choi, S., U. and Lee, K., R. : A New Caffeoyle Quinic Acid from *Aster scaber* and Its Inhibitory Activity against Human Immunodeficiency Virus-1 (HIV-1) Integrase, *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 1796 (2000).
- 9) Cuesto, M. and Darias, J. : Pantonurotriols : Probable biogenetics precursors of oxygenated monoterpenes from antarctic *Pantoneura plocamioides*, *Tetrahedron*, **54**, 3575 (1998).
- 10) Askani, R. and Keller, U. : Halogenlactonisierung zur stereokontrollierten Synthese von *rac*-Isoleucatin, *Liebigs Ann. Chem.*, 61 (1988).
- 11) Pavia, D. L., Lampman G. M. and Kriz, G.S., Second Edition, Saunders College Publishing, USA, p. 286 (1996).
- 12) Macías, F. A., Oliva, R. M., Varela, R. M., Torres, A. and Molinillo, J. M. : Alleochemicals from sunflower leaves cv. Peredovick, *Phytochemistry*, **52**, 613 (1999).
- 13) Machida, K. and Kikuchi, M. : Norisoprenoids from *Viburnum dilatatum*, *Phytochemistry*, **41**, 1333 (1996).
- 14) Grecia, M. D., Monaco, P. and Previtiera, L. : Carotenoid-like compounds from *Typha latifolia*, *J. Nat. Prod.*, **53**, 972 (1990).
- 15) Hernández, R. L., Riscalá, E. C., Catalán, C. A. N., Díaz, J. G. and Herz, W. : Sesquiterpene lactones and other constituents of *Stevia maimarensis* and *Synedrellopsis grisebachii*, *Phytochemistry*, **42**, 681 (1996).
- 16) Macías, F. A., Varela, R. M., Torres, A., Oliva, R. M. and Molinillo, J. M. : Bioactive norsesquiterpene from *Helianthus annuus* with alleopathic activities, *Phytochemistry*, **48**, 631 (1998).
- 17) Osorio, C., Duque, C., Koami, T. and Fujimoto, Y. : Stereochemistry of (3*E*)-3,7-dimethyl-3-octene-1,2,6,7-

- tetraol from *Passiflora quadrangularis*, *Tetrahedron Asymmetry*, **10**, 4313 (1999).
- 18) Osorio, C., Duque, C. and Fujimoto, Y. : Oxygenated monoterpenoids from *Badea (Passiflora quadrangularis)* fruit pulp, *Phytochemistry*, **53**, 97 (2000).
- 19) Agrawal, P. K. : NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharide and glycosides, *Phytochemistry*, **31**, 3307 (1992).
- 20) Yamamura, S., Ozawa, K., Ohtani, K., Kasai, R. and Yamasaki, K. : Antihistaminic flavones and aliphatic glycosides from *Mentha spicata*, *Phytochemistry*, **48**, 131 (1998).
- 21) Mulkens, A. and Kapetanidis, I. : Eugenylglucoside, a new natural phenylpropanoid heteroside from *Melissa officinalis*, *J. Nat. Prod.*, **51**, 496 (1988).
- 22) Miyase, T., Ueno, A., Takazawa, N., Kobayashi, H. and Oguchi, H. : Studies on the glycosides of *Epimedium grandifolium* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. III, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2485 (1988).
- 23) Pabst, A., Barron, D., Sémon E. and Scherier, P. : Two diastereomeric 3-oxo- $\alpha$ -ionol- $\beta$ -D-glucoside from Raspberry fruit : *Phytochemistry*, **31**, 1649 (1992).