

당분취의 식물화학적 성분연구

최상진 · 민용득 · 이성옥 · 양민철 · 남정환 · 이규하 · 장기욱 · 이종화 · 이강노*
성균관대학교 약학대학

Phytochemical Constituents of *Saussurea nutans* Nakai

Sang Zin Choi, Yong Deuk Min, Sung Ok Lee, Min Cheol Yang, Jung Hwan Nam,
Kyu Ha Lee, Ki Uk Jang, Jong Hwa Lee, and Kang Ro Lee*
College of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract – Seven terpenoids, *trans*-phytol (1), α -spinasterol (2), β -sitosterol (3), oleanolic acid (4), traxasterol (5), α -spinasterol 3-*O*- β -D-glucopyranoside (8), β -sitosterol 3-*O*- β -D-glucopyranoside (9), and three glycerides, 3-*O*-(9Z, 12Z, 15Z-octadecatrienoyl) glycerol (6), 3-*O*-(9Z, 12Z-octadecadienoyl) glycerol (7), 1, 2-*O*-(9Z, 12Z, 15Z-dioctadecatrienoyl)-3-*O*- β -D-galactopyranosyl glycerol (10) were isolated from n-hexane fraction of the aerial parts of *Saussurea nutans* which was used as Korean traditional medicine to treat rheumatic arthritis and dysmenorrhea. Their structures were established by chemical and spectroscopic methods.

Key words – *Saussurea nutans*, Compositae, Terpenoid, Glyceride

당분취 (*Saussurea nutans* Nakai, Compositae)는 우리나라 북부지방의 산간에 자생하는 다년초로서 예로부터 민간에서 관절염 및 월경불순에 쓰여 온 생약이다.¹⁾ 본 연구실에서는 수년간 국내 자생 국화과 식물의 체계적인 식물 화학적 연구를 수행하여 왔으며, 그 중 *Saussurea*속 식물인 본 식물을 연구하게 되었다. *Saussurea*속 식물로부터 flavonoids, sesquiterpenes 및 triterpenes 등이 분리 보고 되었으나,^{2,3)} 당분취에 대하여는 식물 화학적 연구가 수행 되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 국내 자생 국화과 식물 중 아직 식물 화학적 연구가 이루어지지 않은 당분취에 대한 성분 연구를 실시하였다. 즉, 건조된 당분취를 용매 분획 후 반복적인 칼럼 크로마토그래피를 통하여 10종의 화합물을 분리, 정제하여 분리된 화합물들의 이화학적 성상 및 기기분석 자료를 통해 그 구조를 규명하였다.

재료 및 방법

실험재료 – 당분취 (*Saussurea nutans* Nakai, Compositae)는 2001년 8월에 강원도 야산에 자생하는 지상부를 채집하여 정확히 감정 후 사용하였다. 표본은 성균관대학교 약학

대학 표본실에 보관 (SKK-01-013)되어 있다.

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

추출 및 분리 – 건조중량 약 1.4 Kg의 세절한 당분취 지상부를 5일간 methanol (MeOH) 용매로 상온 냉침하고 (3

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

회), 여과 후 여액을 감압 농축하여 MeOH 엑기스 350 g을 얻었으며, 이를 *n*-hexane, chloroform (CHCl₃)과 butanol (BuOH)로 용매분획하여 *n*-hexane (30 g) 분획으로부터 화합물 10종을 분리하였다.

화합물의 분리 - *n*-Hexane 분획 (30 g)을 SiO₂ column chromatography (hexane : EtOAc = 10:1~0:1)를 실시하여 6개의 분획 (H1~H6)으로 나누었으며, H2 (4 g) 분획을 *n*-hexane:EtOAc (4:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 총 3개의 소분획 (H21~H23)을 얻은 후 소분획 H21 (1 g)을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1)로 다시 3개의 소분획 (H211~H213)으로 나눈 후, 소분획 H211 (500 mg)을 silica gel column chromatography (CH₂Cl₂)로 정제하여 무색 오일상의 화합물 **1** (200 mg)을 얻었다. 소분획 H-22 (1.5 g)는 *n*-hexane:EtOAc (4:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography 및 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1)를 수행하여 총 3개의 소분획 (H221~H223)으로 나눈 후, 소분획 H223 (200 mg)을 Lobar[®]-A (*n*-hexane:EtOAc=5:1) column chromatography로 정제하여 백색 분말상의 화합물 **2** (8 mg)를 얻었다. H3 (5 g) 분획은 *n*-hexane:EtOAc (4:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 2개의 소분획 (H31~H32)을 얻은 후, 소분획 H31 (1 g)을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1)을 수행하여 다시 4개의 소분획 (H311~H314)으로 나눈 후 소분획 H313 (250 mg)을 Lobar[®]-A (*n*-hexane:EtOAc=3:1) column chromatography로 정제하여 백색 분말상의 화합물 **3** (10 mg)을 얻었다. H6 (12 g) 분획은 *n*-hexane:EtOAc (1:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 3개의 소분획 (H61~H63)을 얻은 후, 소분획 H61 (3 g)를 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1)과 *n*-hexane:EtOAc (2:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 소분획 H611 및 H612로 나누었고, 소분획 H611 (800 mg)을 다시 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1), Lobar[®]-A column chromatography (*n*-hexane : ethyl acetate = 2:1) 및 RP Lobar[®]-A (90% MeCN) column chromatography로 정제하여 백색 분말상 화합물 **4** (30 mg) 및 **5** (9 mg)를 얻었다. 소분획 H62 (2 g)는 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1)과 RP Lobar[®]-A (85% MeCN) column chromatography로 다시 세개의 소분획 (H621~H623)으로 나누었으며, 소분획 H622 (400 mg)를 Lobar[®]-A column chromatography (*n*-hexane : ethyl acetate = 1:1)로 정제하여 무색 오일상 화합물 **6** (30 mg)을 얻었다. 소분획 H623 (350 mg)은 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1)과 Lobar[®]-A (*n*-hexane : ethyl acetate = 1.5:1)로 정제하여 무

색 오일상의 화합물 **7** (11 mg)을 얻었다. 또한, 소분획 H63 (1.5 g)을 *n*-hexane:EtOAc (1:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 소분획 H631 및 H632로 나누었고, 소분획 H631 (400 mg)을 Sephadex LH-20 (CH₂Cl₂ : MeOH = 1:1) 과 Lobar[®]-A (*n*-hexane : ethyl acetate = 1:1) 및 RP Lobar[®]-A (80% MeCN) column chromatography로 정제하여 백색 분말상 화합물 **8** (6 mg) 및 **9** (7 mg)를 얻었으며, 소분획 H632 (350 mg)를 다시 Lobar[®]-A (*n*-hexane : ethyl acetate = 1:1)로 정제하여 무색 오일상 화합물 **10** (12 mg)을 얻었다.

화합물 1 - Colorless oil, [α]_D : +0.2° (c. 0.3, CHCl₃); IR, ν_{max} (CHCl₃) 3443 (OH), 1667 (C=C)cm⁻¹; EI-MS, *m/z* : 296 [M]⁺; ¹H-NMR, (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.42 (1H, tq, *J* = 7.0, 1.0 Hz, H-2), 4.16 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1), 2.00 (2H, m, H-4), 1.68 (3H, s, CH₃-3a), 1.621.01 (19H, m, CH₂-5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, CH-7, 11, 15), 0.88, 0.85 (12H, m, CH₃-7a, 11a, 15a, 16) ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 140.6 (C-3), 123.3 (C-2), 59.7 (C-1), 40.1, 39.7, 37.7, 37.6, 37.5, 36.9, 33.1, 32.9, 28.2, 25.4, 25.1, 24.7, 23.0, 22.9, 20.01, 20.0, 16.4

화합물 2 - White powder, mp 169° ; EI-MS, *m/z* : 412 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.18 (1H, m, H-7), 5.17 (1H, dd, *J* = 15.0, 8.5 Hz, H-22), 5.04 (1H, dd, *J* = 15.0, 8.5 Hz, H-23), 3.60 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, CH₃-21), 0.84 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, CH₃-26), 0.82 (3H, s, CH₃-19), 0.79-0.82 (6H, m, CH₃-27, CH₃-29), 0.55 (3H, s, CH₃-18)

화합물 3 - White powder, mp 138° ; EI-MS, *m/z* : 414 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.37 (1H, br. d, *J* = 4.7 Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, CH₃-19), 0.68 (3H, s, CH₃-18)

화합물 4 - White powder, mp 197° ; EI-MS, *m/z* : 456 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.28 (1H, m, H-12), 3.22 (1H, br. dd, *J* = 4.0, 9.5 Hz, H-3), 2.83 (1H, br. dd, *J* = 4.0, 14.0 Hz, H-18), 1.12 0.98, 0.92, 0.91, 0.89, 0.79 and 0.74 (each 3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 16.0 (C-25), 16.5 (C-24), 17.8 (C-26), 18.9 (C-6), 23.8 (C-30, 16, 11), 26.2 (C-27), 28.2 (C-2), 28.3 (C-15), 28.7 (C-23), 31.0 (C-20), 33.3 (C-29, 22, 7), 34.3 (C-21), 37.4 (C-10), 38.9 (C-1), 39.4 (C-4), 39.8 (C-8), 42.0 (C-18, 14), 46.7 (C-19, 17), 48.3 (C-9), 55.9 (C-5), 79.7 (C-3), 123.3 (C-12), 144.3 (C-13), 184.3 (C-28)

화합물 5 - White powder, mp 225° ; EI-MS, *m/z* : 426 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 4.62 (H, br. s, H-

30a), 4.60 (H, br. s, H-30b), 3.21 (1H, br. d, $J=10.5$ Hz, H-3), 1.03 (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3 -29), 1.03 (3H, s, CH_3 -26), 0.98 (3H, s, CH_3 -23), 0.94 (3H, s, CH_3 -27), 0.86 (6H, s, CH_3 -25 and CH_3 -28), 0.78 (3H, s, CH_3 -24); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.8 (C-27), 15.4 (C-24), 15.9 (C-25), 16.3 (C-26), 18.3 (C-6), 19.5 (C-29), 21.5 (C-11), 25.5 (C-21), 25.6 (C-12), 26.2 (C-28), 26.7 (C-15), 27.4 (C-2), 28.0 (C-23), 34.1 (C-7), 34.5 (C-17), 37.2 (C-10), 38.3 (C-19), 38.8 (C-1), 38.9 (C-4 and C-13), 39.2 (C-16), 39.4 (C-22), 41.0 (C-8), 42.1 (C-14), 48.7 (C-18), 50.5 (C-9), 55.4 (C-5), 79.0 (C-3), 107.1 (C-30), 154.6 (C-20)

화합물 6 – Colorless oil, EI-MS, m/z : 352 $[\text{M}]^+$; ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.31-5.43 (6H, m, H-9', H-10', H-12', H-13', H-15' and H-16'), 4.20 (1H, dd, $J=12.5$, 5.0 Hz, H-3b), 4.18 (1H, dd, $J=12.5$, 6.0 Hz, H-3a), 3.94 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J=11.5$, 4.0 Hz, H-1a), 3.60 (1H, dd, $J=11.5$, 4.0 Hz, H-1b), 2.81 (4H, br.t, $J=5.0$ Hz, H-11', H-14'), 2.36 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2'), 2.07 (4H, m, H-8', H-17'), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.26-1.36 (8H, br.s, H-4', H-5', H-6', H-7'), 0.98 (3H, t, $J=7.5$ Hz, H-18').

화합물 7 – Colorless oil, ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.30-5.41 (4H, m, H-9', H-10', H-12', H-13'), 4.19 (1H, dd, $J=12.5$, 4.5 Hz, H-3a), 4.15 (1H, dd, $J=12.5$, 6.0 Hz, H-3b), 3.94 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J=11.5$, 4.0 Hz, H-1a), 3.60 (1H, dd, $J=11.5$, 6.5 Hz, H-1b), 2.77 (2H, dd, $J=6.5$, 6.5 Hz, H-11'), 2.35 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2'), 2.05 (4H, br.dt, $J=7.0$, 7.0 Hz, H-8', H-14'), 1.62 (2H, m, H-3'), 1.27-1.36 (14H, br.s, H-4', H-5', H-6', H-7', H-15', H-16', H-17'), 0.91 (3H, t, $J=7.5$ Hz, H-18')

화합물 8 – White powder, mp 284°; ^1H -NMR (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ : 5.17 (2H, m, H-7, H-22), 5.06 (1H, m, H-23), 5.04 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.96-4.59 (5H, m, H-2', H-6'), 1.06 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-21), 0.89 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-26), 0.85-0.89 (6H, m, H-27, H-29), 0.72 (3H, s, H-19), 0.58 (3H, s, H-18)

화합물 9 – White powder, mp 279°, FAB-MS m/z : 577 $[\text{M}+1]^+$; ^1H -NMR (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ : 0.65 (3H, s, CH_3 -18), 0.90 (3H, d, $J=7.5$ Hz, CH_3 -27), 0.91 (3H, d, $J=7.5$ Hz, CH_3 -26), 0.92 (3H, s, CH_3 -19), 0.98 (3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3 -21), 3.62 (1H, m, H-3), 5.07 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 5.35 (1H, br. d, $J=5.0$ Hz, H-6)

화합물 10 – Colorless oil, ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.36 (12H, m, H-9'', 9''', 10'', 10''', 12'', 12''', 13'', 13''',

15'', 15''', 16'' and 16'''), 5.30 (1H, m, H-2), 4.39 (1H, dd, $J=12.0$, 3.5 Hz, H-1a), 4.28 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.21 (1H, dd, $J=12.0$, 6.5 Hz, H-1b), 4.02 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-4'), 3.99 (1H, dd, $J=12.0$, 6.0 Hz, H-6'a), 3.91 (1H, dd, $J=11.0$, 5.0 Hz, H-3a), 3.89 (1H, dd, $J=12.0$, 3.5 Hz, H-6'b), 3.75 (1H, dd, $J=11.0$, 6.4 Hz, H-3b), 3.65 (1H, dd, $J=9.5$, 7.5 Hz, H-2'), 3.60 (1H, dd, $J=9.5$, 3.0 Hz, H-3'), 3.55 (1H, brdd, $J=5.0$ Hz, H-5'), 2.80 (8H, m, H-11'', 11''', 14'', 14'''), 2.32 (4H, dd, $J=15.5$, 8.0 Hz, H-2'', 2'''), 2.06 (8H, m, H-8'', 8''', 17'', 17'''), 1.61 (4H, m, H-3'', 3'''), 1.30 (16H, m, H-4'', 4''', 5'', 5''', 6'', 6''', 7'', 7'''), 0.97 (6H, t, $J=7.5$ Hz, H-18'', 18'''); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : 174.0, 173.7 (C-1'', 1'''), 132.2, 130.5, 130.5, 128.5, 128.5, 128.0, 127.9, 127.3 (C-9'', 9''', 10'', 10''', 12'', 12''', 13'', 13''', 15'', 15''', 16'' and 16'''), 104.0 (C-1'), 74.7 (C-5'), 73.7 (C-3'), 72.0 (C-2'), 70.4 (C-2), 69.8 (C-4'), 68.7 (C-3), 63.2 (C-1), 62.9 (C-6'), 34.5, 34.4 (C-2'', 2'''), 29.8, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3 (C-4''', 4''', 4'''' and C-4'''''), 27.5 (C-8'', 8'''), 25.9 (C-11'', 11''', 14'' and 14'''), 25.1, 25.1 (C-3'', 3'''), 20.8 (C-17'', 17'''), 14.6 (C-18'', 18''')

결과 및 고찰

화합물 1은 무색 oil상 물질로서 IR spectrum의 3443 cm^{-1} 에서 hydroxyl group 및 1667 cm^{-1} 에서 C=C의 존재를 추정할 수 있었다. 그리고, EI-MS spectrum (M^+ , 296) 및 NMR spectrum 자료로부터 전형적인 linear diterpene type 임을 추측할 수 있었고, 분자식을 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ 로 추정하였다. ^1H -NMR spectrum data의 δ 0.88~0.85 (12H, m), 1.68 (3H, s)의 peak에서 5개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 4.16 (2H, d, $J=7.0$ Hz)에서 oxygen을 함유한 methylene proton signal, δ 5.42 (1H, tq like, $J=7.0$, 1.0 Hz)에서 olefinic proton signal을 관찰할 수 있었다. ^{13}C -NMR spectrum data로부터 δ 140.6과 δ 123.3에서 olefinic carbon peak를 관찰할 수 있었고, δ 59.7에서 carbinol carbon peak를 관찰할 수 있었다. 이상의 기기분석 결과와 문헌^{4,5)}과의 비교로 화합물 1의 구조를 *trans*-phytol로 확인 동정하였다.

화합물 2 및 3은 각각 mp 169° 및 138°인 백색 분말상이며, EI-MS (M^+ : m/z 412 및 414 각각), ^1H -NMR data를 통해 화합물 2와 3은 천연에 널리 존재하는 phytosterol인 α -spinasterol 및 β -sitosterol로 추정하였으며, 기존 문헌^{6,7)}과 비교한 결과 서로 일치하여 확인, 동정하였다.

화합물 4는 mp 197°인 백색 분말상이며, EI-MS (M^+ : m/z 456), ^1H -NMR, ^{13}C -NMR data를 통해 이 화합물의 분자

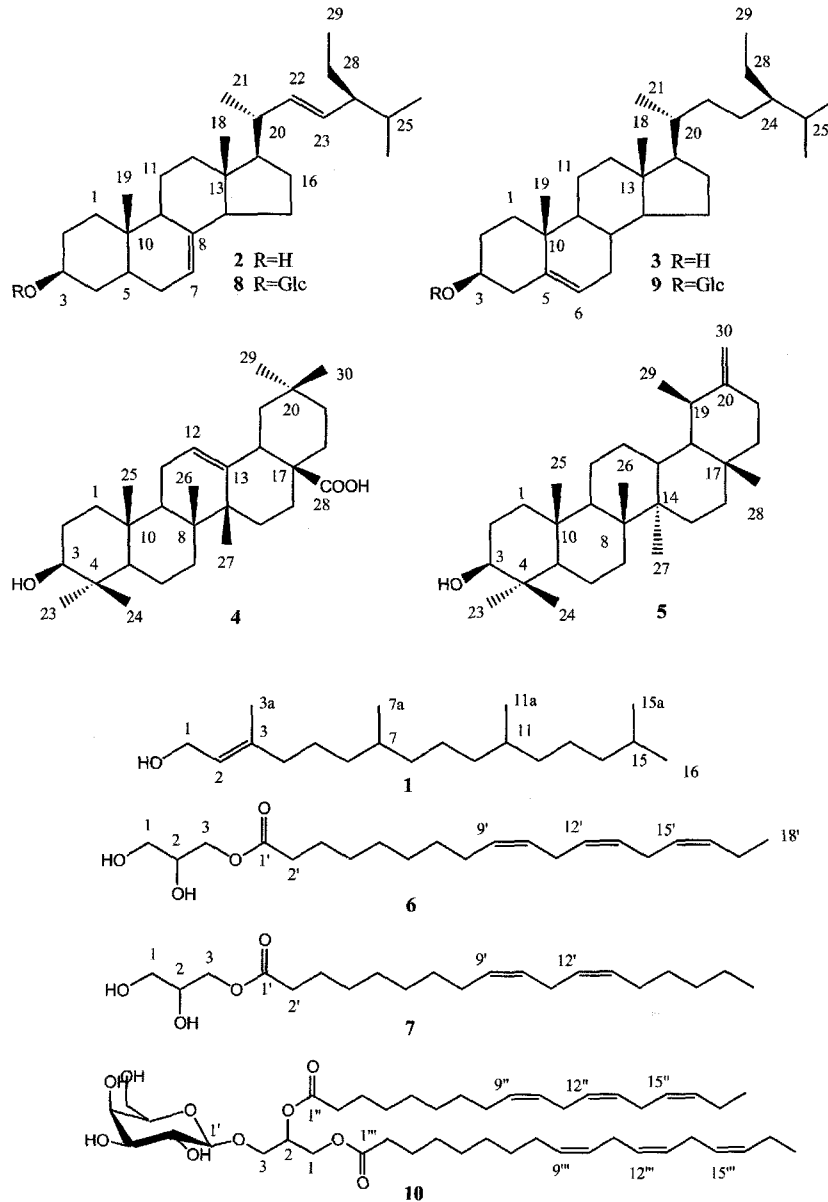


Fig. 1. Structures of compounds 1–10.

식은 $C_{30}H_{48}O_3$ 으로 추정하였다. 이로써 불포화도는 7로 생각할 수 있으며 ^{13}C -NMR spectrum에서 olefin 위치에 2개 (δ 123.3, 144.3)의 signal과 1개의 acid signal (δ 184.3, COOH)이 관찰되므로 5각환의 triterpene으로 생각할 수 있다. 1H -NMR spectrum에서 δ 0.74~1.12 지역에서 7개의 methyl group을 관찰할 수 있었고, δ 3.22에서 oxygenated carbon의 proton peak가 doublet of doublet ($J=4.0, 9.5$ Hz)으로 나타나는 것을 보아 3β -OH임을 추정하였으며, δ 5.28 (1H, m)에서 olefinic proton peak가 나타나는 것으로 이 화합물은 ring안에 하나의 이중결합을 가지는 구조임을 추정할 수 있었다. ^{13}C -NMR에서는 총 30개의 carbon peak가 보

였고, δ 79.7에서 oxygenated carbon인 C-3의 signal을 관찰할 수 있었으며, δ 123.3과 δ 144.3에서 C-12, C-13의 signal과 δ 184.3은 acid의 signal로 추정할 수 있었다. 이상의 결과로부터 화합물 4는 oleanolic acid (3β -hydroxy olean-12-en-28-oic acid)로서 추정할 수 있었고, 기존 문헌^{8,9)}과 비교한 결과 서로 일치하여 확인, 동정하였다.

화합물 5는 mp 225 $^{\circ}$ 인 백색 분말상이고, EI-MS 스펙트럼 (M^+ , 426) 및 1H -, ^{13}C -NMR 스펙트럼 자료로부터 분자식을 $C_{30}H_{50}O$ 으로 추정하였다. 1H -NMR 스펙트럼 자료에서 δ 1.03, 0.98, 0.94, 0.86, 0.86, 0.78의 singlet peak와 δ 1.03의 doublet peak에서 7개의 methyl group을 알 수 있었

다. 또한, δ 4.62 (H, br. s, H-30a) 및 4.60 (H, br. s, H-30b)에서 exo-methylene proton signal 및 δ 3.21 (1H, br. d, $J=10.5$ Hz)에서 carbinol proton signal을 관찰할 수 있었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 자료로부터 δ 154.6과 δ 107.1에서 이중결합을 나타내는 peak와 δ 79.0에서 carbinol carbon peak를 관찰할 수 있었다. 또한 exomethylene group이 존재하며 δ 1.03의 doublet methyl signal의 존재를 통하여 compound 5를 taraxasterol로 추정하였다. 이상의 기기분석 결과 및 문헌^{10,11)}과의 비교로 이 물질의 구조를 taraxasterol (3 β -hydroxy-18 α H,19 α -urs-20(30)-ene)로 확인, 동정하였다.

화합물 6은 $^1\text{H-NMR}$ spectrum data의 δ 5.31-5.43 (6H, m)에서 olefinic proton signal, δ 2.81 (4H, br. t, $J=5.0$ Hz)에서 2개의 double bond의 사이에 있는 2개의 methylene group signal, δ 2.36 (2H, t, $J=7.5$ Hz)에서 ester group에 붙어있는 methylene group signal, δ 2.07 (4H, m)에서 2개의 allylic methylene group signal 및 δ 1.64 (2H, m)에서 ester bond의 β 위치에 있는 methylene group signal을 관찰할 수 있었다. 또한, δ 1.26-1.36 (8H, br. s)에서 4개의 methylene group signal 및 δ 0.98 (3H, t, $J=7.5$ Hz)에서 methyl group signal을 확인할 수 있었다. 화합물 7은 화합물 6과 NMR 스펙트럼의 양상이 거의 유사하나 $^1\text{H-NMR}$ spectrum data의 δ 5.30-5.41 (4H, m)에서 olefinic proton signal, δ 2.77 (2H, dd, $J=6.5, 6.5$ Hz)에서 2개의 double bond의 사이에 있는 methylene group signal 등에서 차이를 관찰하였다. 이상의 기기분석 결과 및 문헌¹²⁾과의 비교로 화합물 6의 구조를 3-*O*-(9*Z*, 12*Z*, 15*Z*-octadecatrienoyl) glycerol, 화합물 7의 구조를 3-*O*-(9*Z*, 12*Z*-octadecadienoyl) glycerol로 확인, 동정하였다.

화합물 8 및 9는 각각 화합물 2 및 3의 C-3 위치에 glucopyranose가 결합된 화합물로서 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 당의 anomeric proton을 나타내는 peak인 δ 5.04 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 및 δ 5.07 (1H, d, $J=8.0$ Hz)을 관찰하였으며, 기기분석 결과 및 문헌^{13,14)}과의 비교로 화합물 8의 구조를 α -spinasterol 3-*O*- β -D-glucopyranoside, 화합물 9의 구조를 β -sitosterol 3-*O*- β -D-glucopyranoside로 확인, 동정하였다.

화합물 10은 무색 오일상으로 ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ data를 통해 sugar와, unsaturated aliphatic long chain이 존재함을 관찰하여 glycolipid임을 추정할 수 있었다. ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼의 δ 4.28 (1H, d, $J=7.7$ Hz)과 δ 104.0에서 sugar의 anomeric signal을 관찰할 수 있었고, $^{13}\text{C-NMR}$ data에서 나타나는 δ 104.0, 72.0, 73.7, 69.8, 74.7, 62.9의 peak와 기존 문헌^{15,16)}을 비교하여 이 sugar는 β -D-galactopyranose임을 확인하였다. ^1H - 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 δ 2.32 (dd, $J=15.5, 8.0$ Hz)의 carbonyl group 옆에 위치한

methylene proton signal이 관찰되었으며, δ 127.3~132.2에서 6개의 이중결합 carbon signal을 관찰하였으며, 이중결합 사이의 proton (H-11'', H-14'', H-11''' 및 H-14''')에 해당하는 δ 2.80 (8H, m)의 methylene proton signal을 통해 이중결합 3개가 서로 인접해 있다는 것을 확인하였고, 이 double bond 사이에 있는 carbon들의 peak (C-11'', C-14'', C-11''' 및 C-14''')가 $^{13}\text{C-NMR}$ data에서 trans인 경우, double bonds 사이의 carbon의 peak가 δ 32~33 ppm에서 나타나는 것에 비하여 δ 25.9 ppm에서 나타나는 것으로 보아 double bond의 geometry는 cis로 추정하였다.¹⁵⁾ 위의 기기분석 결과와 기존문헌^{15,17)}을 비교하여 화합물 10의 구조를 1, 2-*O*-(9*Z*, 12*Z*, 15*Z*-dioctadecatrienoyl)-3-*O*- β -D-galactopyranosyl glycerol로 확인, 동정하였다.

즉, 당분취에서 총 10종의 화합물을 분리, 정제하여 분리된 화합물들의 이화학적 성상 및 기기분석 자료를 통해 그 구조를 규명하였으며, 모든 화합물이 이 식물에서는 처음 분리 보고 되는 것이다.

인용문헌

1. 이창복(1997) 대한식물도감, 775. 향문사, 서울.
2. Duan, H., Takaishi, Y., Momota, H., Ohmoto, Y., and Taki, T. (2002) Immunosuppressive constituents from *Saussurea medusa*. *Phytochemistry* **59**: 85-90.
3. Li, Y. and Jia, Z. J. (1989) Guaianolides from *Saussurea involucrata*. *Phytochemistry* **28**: 3395-3397.
4. Goodman, R. A., Oldfield, E., and Allerhand, A. (1973) Assignments in the Natural-Abundance Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrum of Chlorophyll a and a Study of Segmental Motion in Neat Phytol. *J. Am. Chem. Soc.* **95**: 7553-7558.
5. Sims, J. J. and Pettus, J. A. (1976) Isolation of free *cis* and *trans*-Phytol from the red Alga *Gracilaria andersoniana*. *Phytochemistry* **15**: 1076-1077.
6. Furuya, T., Orihara, Y., and Hayashi, C. (1987) Triterpenoids from *Eucalyptus periniana* cultured cells. *Phytochemistry* **26**: 715-719.
7. Goad, L. J. and Akihisa T. (1997) Analysis of sterols, 388. Blackie Academic & Professional, Chapman Hall, London.
8. Mahato, S. B. and Kundu, A. P. (1994) ^{13}C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids-a compilation and some salient features. *Phytochemistry* **37**: 1517-1575.
9. Ahmad, V. U. and Rahman, A. U. (1994) Handbook of natural products data; volumn 2 Pentacyclic triterpenoids, 111. Elsevier Science, Amsterdam.
10. Tanaka, R. and Matsunaga, S. (1988) Triterpene constituents from *Euphorbia supina*. *Phytochemistry* **27**: 3579-3584.
11. Anjaneyulu, V., Ravi, K., Prasad, K. H., and Connolly, J. D.

- (1989) Triterpenoids from *Mangifera indica*. *Phytochemistry* **28**: 1471-1477.
12. Jung, C. M., Kwon, H. C., Choi, S. Z., Lee, J. H., Lee, D. J., Ryu, S. N., and Lee, K. R. (2000) Phytochemical constituents of *Ainsliaea acerifolia*. *Kor. J. Pharmacogn.* **31**: 125-129.
 13. Iida, T., Ishikawa, T., Tamura, T., and Matumoto, T. (1980) Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic evidence of chondrillasterol isolated from ground seed oil. *Yakugaku* **29**: 345-346.
 14. Gohar, A. A., Olemy, M. M., Sattar, E. A., Said, M., and Niwa, M. (2000) Cardenolides and -sitosterol glucoside from *Pergularia tomentosa* L. *Nat. Prod. Sci.* **6**: 142-146.
 15. Jung, J. H., Lee, H. K., and Kang, S. S. (1996) Diacylglycerylgalactosides from *Arisaema amurense*. *Phytochemistry* **42**: 447-452.
 16. Kobayashi, M., Hayashi, K., Kawazoe, K., and Kitagawa, I. (1992) Marine Natural Products. . Heterosigma-glycolipid I, II, III, and IV, Four Diacylglyceroglycolipids Possessing ω 3-Polyunsaturated Fatty Acid Residues from the Raphidophycean Dinoflagellate *Heterosigma akashiwo*. *Chem. Pharm. Bull.* **40**: 1404-1410.
 17. Dey, P. M. and Harborne, J. B. (1990) *Methods in Plant Biochemistry* (Vol. 4), 72 Academic Press, London.

(2004년 1월 2일 접수)